



Joana Rita Cardoso da Costa Marques

REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DO Cr(III) DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CURTUMES

Setembro, 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DO Cr (III) DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CURTUMES

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra,
com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Joana Rita Cardoso da Costa Marques

Orientadores:

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira
Professora Doutora Margarida Maria João de Quina

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Coimbra, 2013

"The real act of discovery consists
not in finding new lands
but in seeing with new eyes"

Marcel Proust

AGRADECIMENTOS

A todos os que, de uma ou outra forma, tornaram possível a concretização deste trabalho de investigação, agradeço reconhecidamente.

Ao Professor Doutor Licínio e à Professora Doutora Margarida Quina, meus orientadores, o apoio, a orientação crítica e sábia pautada por desafios exigentes, o empenho, os incentivos para ir mais além no estudo e a enorme disponibilidade que sempre manifestaram.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, Sr. António Amado, Sr.^a Dulce Pancas e Sr. José Santos, o precioso apoio prestado no laboratório.

Aos meus familiares e amigos que, com o seu estímulo e carinho, me ajudaram nesta caminhada.

RESUMO

O presente estudo tem por finalidade a remoção e recuperação do Cr(III) dos efluentes da indústria de curtumes por intermédio de processos alternativos ao método de precipitação tradicional, de modo a melhorar a qualidade da solução de sal de crómio trivalente recuperada para que seja possível reutilizar esta solução num novo processo de curtimento. Assim, o trabalho envolveu o estudo de separação/recuperação de iões de Cr(III) de efluentes sintéticos através da integração dos processos de nanofiltração com a permuta iónica. Neste âmbito, foi avaliado o equilíbrio de permuta iónica do sistema binário $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ utilizando a resina aniónica DIAON PA316; os parâmetros operatórios na separação seletiva de iões Cl^- e SO_4^{2-} por nanofiltração; e ainda a possibilidade de integração da nanofiltração e permuta iónica para remover iões Cr(III) de soluções aquosas.

Os resultados experimentais permitiram estabelecer como condições ótimas de permuta iónica, uma concentração inicial de 0,2 N de NaCl e de uma razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ igual a 2, bem como uma temperatura de operação próxima de 25°C. A capacidade total de permuta da resina foi de $115,5 \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \text{g}_{\text{resina}}^{-1}$. Com base no estudo do fator de separação, verificou-se que o comportamento do sistema de permuta $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ com a resina DIAON PA 316 não é ideal.

No processo de nanofiltração, verificou-se que o aumento da concentração de crómio na alimentação, diminuiu a rejeição de Cr(III) e de SO_4^{2-} . O pH não influenciou o fluxo de permeado, mas, valores de pH mais elevados favoreceram a rejeição de Cr(III) e de SO_4^{2-} . O aumento da temperatura de operação, de 25 para 40°C, conduziu ao aumento do fluxo permeado, mas não foram observadas alterações na rejeição de Cr(III) e SO_4^{2-} . No estudo da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, o aumento da concentração de cloretos e sulfatos na solução de alimentação causou uma redução de 31% e 9% no fluxo de permeado, respetivamente.

A integração da nanofiltração com o processo de permuta iónica, após a saturação da resina em leito fixo, permitiu selecionar o valor da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,082. Operando a unidade de nanofiltração nestas condições, obteve-se uma rejeição de Cr(III) e de SO_4^{2-} próximas dos 90 e 77 %, respetivamente.

Globalmente, pode concluir-se que as tecnologias consideradas neste estudo, abrem boas perspetivas para separar e recuperar o crómio de efluentes da indústria de curtumes.

ABSTRACT

This study has the purpose of removal and recovery of Cr(III) from tannery effluents by alternative processes instead of the traditional precipitation method, in order to improve the quality of the recovered solution of trivalent chromium salt making possible reuse this solution in a new tanning process. Thus, this work involved the study of separation/recovery of ions Cr(III) from synthetic effluent by integration of nanofiltration with the ion exchange process. In this context, was evaluate the equilibrium of the binary system $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ of ion exchange using anionic resin DIAON PA316; the operating parameters in selective separation of Cl^- and SO_4^{2-} by nanofiltration; and the possibility of the integration of nanofiltration and ion exchange to remove Cr (III) from aqueous solution.

The experimental results established as optimal conditions of ion exchange, was a initial concentration of 0.2 N NaCl and a $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio equals 2, and a operating temperature near 25 ° C. The total exchange capacity of the resin was $115,5 \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \text{g}_{\text{resin}}^{-1}$. Based on this study by separation factor, it was found that the behavior of the system $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ with exchange resin DIAION PA316 is not ideal.

In nanofiltration process, it was observed that the increasing the chromium concentration in the feed decreased rejection of Cr (III) and SO_4^{2-} . Also, the pH did not influence the permeate flux, however higher pH values favor the rejection of Cr (III) and SO_4^{2-} . Finally, the increased of operating temperature from 25 to 40 ° C caused the increase of permeate flux, but no changes were observed in the rejection of Cr (III) and SO_4^{2-} . In the study of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ions ratio, the increased of concentration of chloride and sulfate in the feed solution caused a reduction of 31% and 9% in the permeate flow, respectively.

The integration of nanofiltration process with ion exchange, after resin saturation in the fixed bed, allowed select the $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio value of 0.082. A nanofiltration unit operating under these conditions obtained a rejection of Cr (III) and SO_4^{2-} of about 90 and 77%, respectively.

Overall, it can be concluded that the technologies considered in this study, offer good perspectives for separating and recovering chromium from tannery effluents.

Índice

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xii
Lista de acrónimos	xiii
1. Introdução.....	1
1.1 – Âmbito e motivação	1
1.2 – Objetivos.....	2
1.3 – Organização do trabalho.....	2
2. Recuperação do Cr(III) de efluentes da indústria de curtumes	4
2.1 – Indústria de curtumes em Portugal	4
2.1.1 – Caracterização do sector	4
2.1.2 – Etapas do processo de transformação de peles	4
2.2 – Legislação aplicável	7
2.3 – Efluentes líquidos contaminados com Cr(III)	7
3. Fundamentos teóricos.....	10
3.1 – Permuta Iónica.....	10
3.1.1 – Estrutura básica e tipo de resinas.....	11
3.2 – Processos de Separação por membranas (PSM).....	15
3.2.2 – Caracterização do desempenho das membranas.....	17
3.2.3 – Transporte do soluto através das membranas	17
4. Estado de Arte	21
5. Metodologias experimentais	26
5.1 – Ensaio de permuta iónica	26
5.2 – Ensaio de nanofiltração	28
5.3 – Integração permuta e nanofiltração	30
5.4 – Técnicas analíticas	31
5.4.1 – Cloretos.....	31
5.4.2 – Sulfatos	32
5.4.3 – Cr(III)	33
5.4.4 – pH	33
6. Apresentação e Discussão dos resultados	34
6.1 – Equilíbrio de Permuta Iónica do sistema Cl^-/SO_4^{2-}	34
6.1.1 – Efeito da massa de resina.....	34

6.1.2 – Efeito da concentração de Cl^-	35
6.1.3 – Efeito da Temperatura	38
6.1.4 – Efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	40
6.2 – Nanofiltração	41
6.2.1 – Caracterização das membranas.....	41
6.2.2 – Recuperação do sal de Cr(III).....	44
6.2.2.1 – Efeito da Concentração inicial.....	44
6.2.2.2 – Efeito do pH	46
6.2.2.3 – Efeito da Temperatura	48
6.2.2.4 – Efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	49
6.3 – Integração da nanofiltração e permuta iônica.....	52
7. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro.....	57
<i>Nomenclatura</i>	59
<i>Símbolos gregos</i>	59
8. Referências Bibliográficas	60

Lista de figuras

Figura 2.1 – Diagrama típico de uma instalação de curtumes (processamento de peles de bovino). Fases da Ribeira, de Curtume, de Pós-Curtume e Acabamentos (Adaptado de INETI, 2000).	6
Figura 2.2 – Recuperação do crómio dos banhos esgotados de curtume por precipitação e redissolução, e posterior reciclagem do licor obtido para o curtume. Base: 1 t de pele salgada (ws) alimentada ao processo (Adaptado INETI, 2000).	9
Figura 3.1 – Tipos de formas de isotérmicas de equilíbrio (Adaptado de Inglezakis e Polopoulos, 2006).	13
Figura 3.2 – Curva de saturação de adsorvente em leito fixo (Portal de laboratórios virtuais de Processos Químicos).	14
Figura 3.3 – Representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana (Adaptado Mulder, 1996).	15
Figura 3.4 – Exclusão de vários compostos através do processo de nanofiltração (Adaptado Pabby et al., 2009).	19
Figura 5.1 – Unidade experimental de permuta iónica.	26
Figura 5.2 – Esquema representativo da unidade de nanofiltração: 1— Reservatório de alimentação; 2 — Válvula de controlo <i>bypass</i> ; 3 — Bomba de alimentação; 4 — Medidor de pressão; 5 — Célula da membrana; 6 — Rotâmetro (Adaptado de Gomes et al., 2010).	29
Figura 6.1 – Efeito da massa de resina na remoção de Cl^- e na quantidade adsorvida por massa de resina (0,05 N de NaCl , $V = 80 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.6$, $t = 24 \text{ h}$).	35
Figura 6.2 – Quantidade de Cl^- adsorvido por unidade de massa de resina e valores de pH de equilíbrio em função da concentração de Cl^- em equilíbrio: (a) NaCl (0,05 N), (b) NaCl (0,1 N), (c) NaCl (0,2 N) e (d) Comparação da quantidade adsorvida em função da concentração de alimentação de 0,05, 0,1 e 0,2 N de NaCl ($V=80 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$).	36
Figura 6.3 – Dados de equilíbrio de permuta iónica $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ com a resina PA 316 na forma sulfato para uma concentração de alimentação de 0,05, 0,1 e 0,2 N de NaCl ($V=80 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$).	37
Figura 6.4 – Fator de separação (a) em função da concentração de Cl^- em equilíbrio e (b) em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio. (Concentração de alimentação de 0,05, 0,1 e 0,2 N de NaCl , $V=80 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$).	38
Figura 6.5 – Efeito da Temperatura no sistema de permuta iónica $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$: (a) quantidade de Cl^- adsorvido por unidade de massa de resina em função da concentração de Cl^- em equilíbrio	

(0,2 N de NaCl , V=80 mL, t = 24 h); (b) Dados de equilíbrio para uma concentração de alimentação de 0,2 N de NaCl (V=80 mL, t =24 h).	39
Figura 6.6 – Efeito da razão Cl^-/SO_4^{2-} no sistema de permuta iônica: (a) quantidade de Cl^- adsorvido por massa de resina em função da concentração de Cl^- em equilíbrio (V=80 mL, T = 25°C, t = 24 h); (b) Dados de equilíbrio de permuta iônica Cl^-/SO_4^{2-} com a resina PA 316 na forma sulfato (V=80 mL, T = 25°C, t =24 h).	40
Figura 6.7 – Representação do potencial zeta (a) membrana virgem DK (Adaptado de Al-Amoundi et al., 2007) e (b) membrana TS80 (Adaptado de Verliefde <i>et al.</i> , 2008)......	42
Figura 6.8 – Relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada para a água pura.	43
Figura 6.9 – Fluxo de permeado em função da diferença de pressão para a água pura e para a solução de sulfato de crômio (III) na membrana DK (Cr(III) = 344,8 ppm e pH =3).	44
Figura 6.10 – Rejeição do (a) Cr(III) e do (b) SO_4^{2-} em função da pressão transmembranar aplicada, para concentrações de Cr(III) de 344.8, 469,6 e 565,8 ppm (T =25°C, pH =3, membrana Desal 5 DK).	45
Figura 6.11 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar aplicada para pH de solução de 3, 4 e 5 (T =25°C, ~500 ppm Cr(III), membrana Desal 5 DK).	46
Figura 6.12 – Rejeição do (a) Cr(III) e do (b) SO_4^{2-} em função da pressão transmembranar aplicada, para soluções de sulfato de crômio (III) de pH 3, 4 e 5 (T =25°C, ~500 ppm Cr(III), membrana Desal 5 DK).	47
Figura 6.13 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para a solução de Sulfato de Crômio (III) a uma temperatura de 25 e 40 °C (Composição da alimentação: ~600 ppm Cr (III), pH de 3 e membrana Desal 5 DK).	48
Figura 6.14 – Coeficiente de rejeição (a) Cr(III) e (b) SO_4^{2-} em função da pressão transmembranar, a uma temperatura de operação de 25 e 40 °C (Composição da alimentação: ~600 ppm Cr (III), pH= 3 e membrana Desal 5 DK).	49
Figura 6.15 – Fluxo de permeado em função do tempo para diferentes concentrações de cloretos e sulfatos (T =25°C, pH = 2,6 e TMP = 10 bar, membrana TS80 (a))......	50
Figura 6.16 – Rejeição dos iões (a) Cr(III), (b) SO_4^{2-} e (c) Cl^- em função da pressão transmembranar aplicada para a razão Cl^-/SO_4^{2-} de 0,5, 1 e 2 (T=25°C, pH =2,6 e membrana TS80 (b)).	51
Figura 6.17 – Curvas de saturação da resina DIAION PA316 (a) Cl^- , (b) SO_4^{2-} e (c) Cl^- , SO_4^{2-} e Cr(III) (Composição da alimentação: 500 $mg_{Cr^{3+}} L^{-1}$, 3013 $mg_{Cl} L^{-1}$ e 3458 $mg_{SO_4} L^{-1}$, T =25°C e pH = 2,4).	53

Figura 6.18 – Imagens da resina DIAION PA316 durante a operação de saturação leito fixo.	54
Figura 6.19 – Rejeição em função da pressão transmembranar aplicada (Composição da alimentação: $500 \text{ mg}_{\text{Cr}^{3+}} \text{ L}^{-1}$, $1386 \text{ mg}_{\text{SO}_4} \text{ L}^{-1}$ e $84,3 \text{ mg}_{\text{Cl}} \text{ L}^{-1}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,3$ e membrana TS80 (b)).	55
Figura 6.20 – Esquema do sistema da integração da permuta iónica e nanofiltração.	56

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Valores limite de emissão na descarga de águas residuais no sector de curtumes (Portaria n.º 512/92 de 22 de Junho).	7
Tabela 2.2 – Composição típica das águas residuais não tratadas de uma instalação de curtumes; valores em kg por ton. de pele salinizada (ws), exceto quando indicadas outras unidades (INETI, 2000).	8
Tabela 3.1 – Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos).	11
Tabela 3.2 – Características mais relevantes dos processos de separação por membranas (Adaptado Scott, 1995).	16
Tabela 4.1 – Técnicas para a recuperação do Cr(III) por intermédio de PSM.	23
Tabela 4.2 – Outras técnicas presentes na literatura para a recuperação do Cr(III).	25
Tabela 5.1 – Características da resina aniónica DIAION PA316 do tipo I base forte.	27

Lista de acrónimos

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio

CQO – Carência Química de Oxigénio

D – Diálise

DVB – Divinilbenzeno

ED – Eletrodíálise

INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

MF – Microfiltração

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

PG – Permeação Gasosa

PQ – Precipitação Química

PSM – Processo de Separação por Membranas

PV – Pervaporação

SIRECRO – Unidade de reciclagem de licores de crómio

SST – Sólidos Suspensos Totais

TFC – *Thin Film Composite*

TMP – Pressão transmembranar

UF – Ultrafiltração

1. Introdução

1.1– Âmbito e motivação

A curtimenta de peles é um processo complexo que tem como finalidade a transformação de um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência, macieza, textura, entre outros) para a utilização na produção de produtos de uso comum. O produto final do processo é vulgarmente designado de couro (Morais, 2005). A maioria das indústrias de curtumes (cerca de 90%) utilizam sais de crómio, essencialmente o sulfato básico de crómio ($\text{Cr}_2(\text{OH})\text{SO}_4$) na produção de peles, uma vez que este oferece uma qualidade do couro curtido inultrapassável por outros processos, nomeadamente no que respeita à resistência a altas temperaturas (elevada temperatura de encolhimento), para além de ser o processo mais económico em termos de tempo de permanência, energia despendida e custo dos reagentes. No entanto, do crómio introduzido no processo (cerca de 17 kg Cr/ton de pele) verifica-se que pouco mais de 70% é efetivamente incorporado na pele, sendo o restante perdido nas águas residuais (INETI,2000).

É importante realçar que a toxicidade do crómio depende do seu estado de oxidação. De facto, existem muitas referências na literatura que referem os efeitos cancerígenos do Cr(VI), sendo no entanto o Cr(III) considerado não tóxico ou mesmo um elemento essencial para os organismos, a níveis vestigiais. Embora nos efluentes de curtumes predominem os compostos de crómio trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do meio recetor, a oxidação de Cr(III) a Cr(VI), pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utiliza estas águas. Reações químicas que convertem o Cr(III) a Cr(VI) e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio (Jordão *et al.*, 1999)

A recuperação do crómio a partir dos efluentes de curtume proporciona benefícios económicos bastante significativos, tanto pela sua reutilização como pela simplificação do processo global de tratamento de águas residuais. (Cassano *et al.*, 2007). O método tradicional de recuperação do crómio é baseado na precipitação dos sais de crómio com recurso a NaOH seguido pela redissolução do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em ácido sulfúrico. Contudo, a qualidade das soluções recuperadas nem sempre é a ideal devido à presença de metais, substâncias lipídicas e outras impurezas. De maneira a melhorar a qualidade das soluções de crómio recicladas, existe a necessidade de encontrar métodos alternativos que sejam eficientes e ao mesmo tempo

competitivos e amigos do ambiente. E é nesse sentido que o presente estudo pretende dar uma contribuição positiva.

1.2 – Objetivos

A crescente preocupação com as questões ambientais no setor dos curtumes resultou em imposições legais mais exigentes, as quais criaram a necessidade de encontrar processos alternativos de tratamento dos seus efluentes que respondessem melhor às exigências.

O objetivo geral deste estudo prende-se com a remoção e recuperação do Cr(III) dos efluentes da indústria de curtumes por intermédio de processos alternativos ao método de precipitação tradicional, de modo a melhorar a qualidade da solução de sal de crómio trivalente recuperada para que seja possível reutilizar esta solução de novo no processo de curtimento.

A técnica de separação por membranas, especialmente a nanofiltração (NF) é considerada uma opção viável para o tratamento das águas residuais devido à sua eficiência para remoção de iões multivalentes, como por exemplo os iões de crómio. Assim, este trabalho apresenta uma proposta para a separação/recuperação de iões de Cr(III) de efluentes sintéticos utilizando a integração da nanofiltração com o processo de permuta iónica. Os objetivos específicos que foram delineados para o trabalho são:

- Avaliar o equilíbrio de permuta iónica do sistema binário $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ utilizando uma resina aniónica comercial;
- Estudar o efeito de parâmetros operatórios na separação seletiva de iões Cl^- e SO_4^{2-} por nanofiltração;
- Avaliar a integração da nanofiltração e permuta iónica para remover iões Cr(III) de soluções aquosas.

1.3 – Organização do trabalho

O presente trabalho foi organizado em 7 capítulos. O capítulo 1 é referente à introdução, onde consta o âmbito e motivação do trabalho, bem como os objetivos e o modo como o trabalho está organizado. No capítulo 2, encontra-se um enquadramento sobre o setor da indústria de curtumes, onde se aborda o processo de processamento de couro, a legislação a que está sujeita, a par da caracterização dos efluentes contaminados com Cr(III) por ela gerados. No

capítulo 3 apresenta-se um resumo dos fundamentos teóricos inerentes ao processo de permuta iônica e ao processo de separação por membranas (PSM's), com especial relevo para a nanofiltração. No capítulo 4, encontra-se o estado de arte, onde se faz referência às diversas técnicas utilizadas ou em fase de estudo na remoção do Cr(III) dos efluentes da indústria de curtumes. No capítulo 5, são indicadas as metodologias experimentais sendo descritos os procedimentos utilizados no estudo realizado. Finalmente no capítulo 6 encontra-se a apresentação e discussão dos resultados e no capítulo 7 as principais conclusões e propostas para trabalho futuro.

2. Recuperação do Cr(III) de efluentes da indústria de curtumes

Neste capítulo aborda-se o enquadramento do setor da indústria de curtumes em Portugal, a legislação a que está sujeita, bem como a caracterização dos efluentes contaminados com Cr(III) gerados.

2.1 – Indústria de curtumes em Portugal

Decorrente do processo de fabrico de couro, geram-se quantidades muito apreciáveis de efluentes, de composições complexas e com cargas orgânicas e inorgânicas elevadas, que constituem o principal problema ambiental deste setor. Justifica-se assim, uma caracterização desta indústria, com particular relevo no que toca à descrição do processo produtivo e respetivo impacto ambiental.

2.1.1 – Caracterização do sector

A indústria de curtumes é uma das mais antigas e tradicionais do país. A sua importância económica resulta no facto de uma parte muito significativa da sua produção se destinar à indústria de calçado, que é uma das principais exportadoras nacionais. A maioria das unidades de curtume nacionais dedicam-se à transformação da pele de bovino em couro, existindo pequenas unidades especializadas na produção do couro para vestuário, marroquinaria e estofos.

De acordo com o INETI (2000) o número de empresas a operar em Portugal deverá situar-se entre 120 e 130. Já o número total de trabalhadores no sector estima-se em cerca de 3800. No que respeita à localização geográfica, cerca de 75% das empresas situam-se em Alcanena, contribuindo com cerca de 80% da produção do sector. Atualmente, a tendência é manter ou reforçar a concentração geográfica desta indústria, permitindo deste modo economias de aglomeração ao nível da criação de infraestruturas de tratamento dos efluentes líquidos comuns.

2.1.2 – Etapas do processo de transformação de peles

A curtimenta das peles é um processo complexo cujo objetivo é a transformação de um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência, macieza, textura, entre outras) para a manufatura de produtos de uso comum. O produto final do processo é vulgarmente designado couro (INETI,2000).

O processo produtivo da indústria do couro envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas, e de processos físico-químicos. Embora haja variações na sequência e no tipo de operações utilizadas consoante o produto pretendido, a “espinha dorsal” dos processos não difere muito de empresa para empresa. Esta série de operações sequenciais, que se posicionam a montante e a jusante do curtume propriamente dito, visam, respetivamente, preparar a pele para a curtimenta e conferir-lhe as características finais. As fases principais do processo são: ribeira, curtume, recurtume ou pós-curtume e o acabamento.

No que diz respeito ao processo de fabrico, um dos critérios de classificação mais desta indústria refere-se ao processo de curtimenta utilizado. Na prática, são conhecidos essencialmente três tipos de curtimenta: a mineral, que é realizada utilizando sais de crómio, a curtimenta vegetal, que recorre a taninos vegetais nomeadamente extratos de quebracho e de mimosa e a curtimenta sintética, em que os agentes usados são compostos orgânicos (taninos sintéticos ou *syntans*). Nesta última, o tipo de compostos empregues são habitualmente utilizados como complementares na fase de Recurtume, ou ainda como auxiliares do crómio no próprio curtume.

A curtimenta mineral é hoje em dia a mais utilizada no sector. O agente de curtimenta por excelência é o crómio, não se encontrando atualmente nenhum substituto que consiga produzir uma pele com as mesmas características, embora se conheçam outros agentes de curtimenta mineral, tais como o alumínio, o zircónio, o titânio e o magnésio.

Todas as reações químicas que intervêm no processo de tratamento realizam-se em meio aquoso em tambores rotativos (fulões), que são depósitos cilíndricos com 4 a 5 m de diâmetro e comprimento reduzido, colocados na horizontal e fixos pelo eixo a um motor. As peles e os reagentes são carregados através de uma abertura na superfície cilíndrica, e o movimento giratório promove a sua mistura (Morais, 2005).

Descreve-se, resumidamente, no Anexo A, o processo produtivo para uma melhor compreensão das etapas envolvidas.

Na Figura 2.1 apresenta-se um diagrama típico de uma instalação de curtumes que processa peles de bovino.

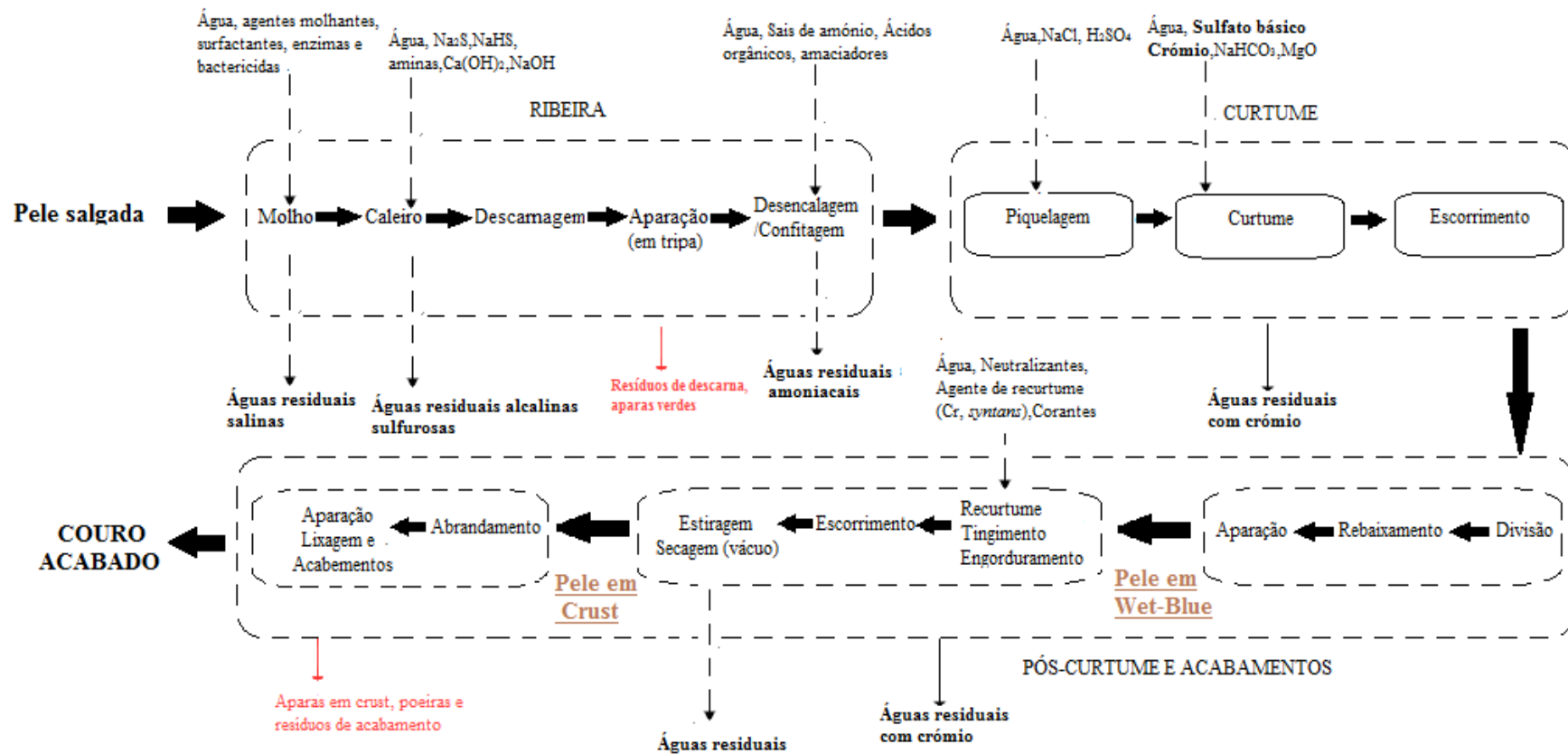


Figura 2.1 – Diagrama típico de uma instalação de curtumes (processamento de peles de bovino). Fases da Ribeira, de Curtume, de Pós-Curtume e Acabamentos (Adaptado de INETI, 2000).

2.2 – Legislação aplicável

Nos últimos anos tem existido uma crescente consciencialização das questões de natureza ambiental decorrentes da atividade produtiva. A ecologia, a toxicologia e a proteção da saúde são temas cada vez mais presentes em todos os ramos da atividade industrial, e o sector dos curtumes não é exceção, tendo-se verificado uma evolução visível neste domínio. Esta evolução resulta quer das imposições legais cada vez mais restritivas, quer da progressiva consciencialização do universo empresarial, sobre as questões de natureza ambiental.

Em termos gerais, relativamente às normas de descarga de águas residuais em meios hídricos e no solo, a regulamentação é efetuada pelo Decreto - Lei n.º236/98, de 1 de Agosto, o qual estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade de água para diversos fins. Mais especificamente para o setor da indústria de curtumes, vigora a Portaria n.º 512/92 de Junho, que estabelece as normas e os valores limite a observar na descarga de águas residuais, as quais estão resumidas na Tabela 2.1 Note-se que as condições de descarga indicadas na Tabela 2.1 foram fixadas em função de um volume de referência de água residual de 40 m³/t de pele.

Tabela 2.1 – Valores limite de emissão na descarga de águas residuais no sector de curtumes (Portaria n.º 512/92 de 22 de Junho).

Parâmetros	Expressão dos resultados	Valor máximo admissível ⁽¹⁾ e ⁽³⁾
pH	Escala Sorensen	⁽²⁾ 6-9
SST	mg/L	100
CBO ₅ (20)	mg/L O ₂	150
Sulfuretos	mg/L S	1
Crómio total	mg/L Cr	2

⁽¹⁾ VMA – máximo admissível entendido como a média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês.

⁽²⁾ O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5-10.

⁽³⁾ O valor médio diário determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de 24h não poderá exceder o quádruplo do valor médio mensal. A amostra num período de 24h deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas.

2.3 – Efluentes líquidos contaminados com Cr(III)

A indústria de curtumes consome elevadas quantidades de água, dado que as operações a que as peles são submetidas são na sua grande maioria em fase aquosa, servindo a água de meio para a adição dos reagentes necessários e ainda para as lavagens efetuadas ao longo do processo, correspondendo a cerca de 30 a 40 litros de água por kg de peles produzida (Rao *et al.*,2003). Os consumos de água em cada etapa encontram-se detalhados no Anexo A.

Os efluentes líquidos são caracterizados por conterem um elevado teor em crómio, sulfureto de sódio, sólidos suspensos, CQO e CBO₅. Na Tabela 2.2 apresenta-se a composição típica das águas residuais produzidas numa instalação de curtumes, onde se pode visualizar a contribuição relativa de cada operação ou conjunto de operações para a carga poluente do efluente final e por consequência das lamas produzidas no seu tratamento. A fase de curtume é, claramente, a operação que gera mais de 80% do crómio existente nos efluentes (INETI, 2000).

Tabela 2.2 – Composição típica das águas residuais não tratadas de uma instalação de curtumes; valores em kg por ton. de pele salinizada (ws), exceto quando indicadas outras unidades (INETI, 2000).

Parâmetro	Molho	Caleiro	Desencalagem/ Confitagem	Curtume (piquelagem incl.)	Pós-Curtume	Total	
						Kg/t ws	mg/L ⁽²⁾
Sólidos totais	170	125	45	175	65	580	13810
Cinzas totais	150	75	35	160	30	450	10715
Sólidos em suspensão	15	60	35	5	7	90	2143
CBO ₅	10	30	3	3	14	60	1428
CQO	40	85	6	14	30	175	4167
N (Kjel.)	1.5	6	5	1	0.8	14.3	340
NH ₄	-	0.3	4.1	0.5	0.6	5.5	131
S ²⁻	-	6	-	-	-	6	143
C _T ³⁺	-	-	-	5	1	6	143
Cl ⁻	82	12	8	56	5	163	3880
Gorduras (mg/L)							757
pH		forte/ alcalino	8	3-4	2-3	11	
Água (m ³ /t ws)	8	10	7	2	7	42 ⁽¹⁾	

⁽¹⁾ Assumindo que às águas das operações acrescem 8 m³ de águas associadas aos processos mecânicos e lavagens gerais.

⁽²⁾ Assumindo um consumo de 42 L H₂O /Kg pele ws

No Pólo de Alcanena foram criadas infraestruturas importantes, que visam dotar a região de soluções de tratamento das águas residuais e deposição de resíduos. Neste trabalho é importante fazer referência à SIRECRO, que consiste na unidade de reciclagem de licores de crómio. Esta unidade baseia-se num processo de precipitação do crómio como hidróxido, seguido de separação do sólido e sua redissolução em ácido sulfúrico, gerando uma solução de sulfato de crómio pronta a ser reutilizada (INETI, 2000).

Neste processo, ilustrado na Figura 2.2, procede-se inicialmente à remoção dos sólidos suspensos e das gorduras com recurso a crivos e decantadores/flotadores. A solução é posteriormente direcionada para um reator onde ocorre a precipitação do hidróxido de crómio (III), normalmente a quente, com a adição de uma base forte (soda/carbonato de sódio) ou fraca (óxidos de magnésio), mantendo o pH na gama 8-9. O benefício da utilização do MgO é a formação de um precipitado mais cristalino o que promove fortemente a posterior separação dos sólidos. Após sedimentação do hidróxido e eventualmente da sua filtração em filtro prensa (caso de filtração com soda), a suspensão resultante é transportada para um reator de

redissolução onde o crómio é reconvertido á forma de sulfato solúvel por adição de ácido sulfúrico, a quente. Produz-se assim um licor carregado de crómio fortemente concentrado que pode ser reciclado para a operação de curtume (INETI, 2000).

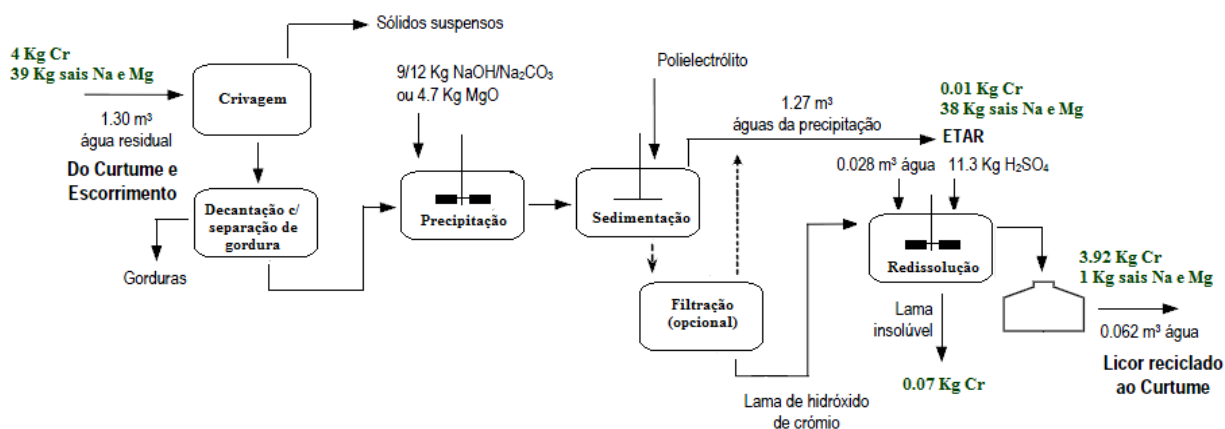


Figura 2.2 – Recuperação do crómio dos banhos esgotados de curtume por precipitação e redissolução, e posterior reciclagem do licor obtido para o curtume. Base: 1 t de pele salgada (ws) alimentada ao processo (Adaptado INETI, 2000).

Apesar do método de precipitação ser o mais utilizado, muito devido ao fato de utilizar uma tecnologia bem estabelecida, flexibilidade operacional e capacidade para recuperar o Cr(III), encontra-se na literatura diversas referências relativas às desvantagens deste método. Segundo Fabiani *et al.* (1996), a baixa concentração de crómio e a presença de moléculas orgânicas (especialmente proteínas), resulta numa solução recuperada não completamente aceitável para um bom resultado de qualidade no processo de curtume. Das *et al.* (2006) reportaram que a qualidade da solução recuperada nem sempre é a ideal, devido à presença de metais, substância lipídicas e outras impurezas. De acordo com Guo *et al.* (2006), o precipitado sedimenta muito lentamente e é difícil de secar, fazendo com que a deposição ou a reutilização da lama seja problemática e dispendiosa. Para além disso, a dissolução da lama em ácidos é incompleta, resultando numa baixa percentagem de Cr(III) recuperado.

3. Fundamentos teóricos

Neste capítulo abordam-se os princípios fundamentais dos métodos de separação por permuta iónica e por membranas, em especial a nanofiltração. Na secção da permuta iónica são apresentados um conjunto de fundamentos sobre a estrutura básica, tipos de resinas, o equilíbrio de permuta iónica, bem como a sua cinética e operação em leito fixo. Na secção dos processos de separação por membranas procede-se primariamente à definição e classificação geral de membranas e posteriormente, em particular no caso da nanofiltração, à caracterização das membranas e ao modo como o soluto é transportado pelas mesmas.

3.1– Permuta Iónica

A permuta iónica é um processo de separação baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, implicando contato íntimo entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás) entre as quais os constituintes se distribuem indiferentemente. O objetivo desta operação pode ser de purificação de correntes (tratamentos de efluentes líquidos ou gasosos) ou separação de componentes de uma mistura (processos cromatográficos).

Mais especificamente, a permuta iónica envolve permuta estequiométrica de catiões ou aniões de uma solução aquosa com os catiões ou aniões de um sólido, o permutador iónico, obedecendo a uma relação de equilíbrio. A permuta dos iões fixados nos grupos funcionais das resinas por iões com a mesma carga presentes na solução é promovida de forma que a neutralidade em ambas as fases se mantenha constante. Este processo é reversível, cinético e seletivo. Existe uma grande diversidade de materiais que possuem capacidade de permuta, sendo possível enumerar, os permutadores iónicos minerais, sintéticos inorgânicos, certos carvões e resinas. As resinas orgânicas são os permutadores mais utilizados na indústria (Faria, 2011).

A permuta iónica é semelhante à adsorção no que toca à transferência de massa da fase fluida para a fase sólida, ou seja, tratam-se essencialmente de processos de difusão. No entanto, diferem na medida em que a permuta iónica envolve a interação entre partículas com carga elétrica (iões) (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

A unidade técnica mais comumente utilizada à escala industrial consiste em colunas cilíndricas, com enchimento de partículas esféricas de resina (fase estacionária), através das quais passa o fluido a tratar (fase móvel). O ciclo de funcionamento baseia-se por norma em

duas colunas ou leitos fixos em série, de maneira a que enquanto uma está a ser saturada, uma segunda está a ser regenerada. No decorrer da etapa de saturação, a fase móvel a tratar percorre a coluna e os solutos nela contidos são retidos pela fase estacionária. Posteriormente a esta fase é necessário proceder à regeneração do adsorvente (resina) por intermédio da utilização de um eletrólito forte, permitindo assim, que este seja novamente reutilizado.

3.1.1 – Estrutura básica e tipo de resinas

A maioria das resinas de permuta iónica comercializadas são resinas orgânicas sintéticas, geralmente, sólidos esféricos ou granulados, com uma estrutura tridimensional macroporosa reticulada. Estas são formadas por uma cadeia de hidrocarbonetos, por norma poliestireno linear, reticulada (“*crosslinked*”) com o divinilbenzeno (DVB) (Mitsubishi, 1995).

As ligações cruzadas são responsáveis pelas propriedades mecânicas e pela dureza da resina de permuta iónica. Já a capacidade de permuta está relacionada com a natureza da resina, devendo-se ao número de grupos funcionais iónicos fixos presentes na estrutura tridimensional de cadeias de hidrocarbonetos. Estes grupos são usualmente designados por grupos ionogénicos, isto é, são grupos que estão ionizados ou são ionizáveis, originando iões fixos e contra iões móveis. O ácido sulfónico, o grupo amino quaternário e os quelantes são alguns exemplos destes grupos funcionais. O agente reticulante DVB torna o material insolúvel e de acordo com a quantidade presente na estrutura estabelece a porosidade da matriz, o grau de inchamento (*swelling*) e a mobilidade de iões na resina. Dependendo do tipo de grupo funcional, as resinas podem ser do tipo ácido (resinas catiónicas) ou do tipo base (resinas aniónicas), forte ou fraca.

Os tipos de permutadores de iões que comumente são utilizados numa variedade de aplicações industriais encontram-se descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos).

Tipo de resina	Grupo funcional
Catiónica do tipo ácido forte	Sulfónico: R-SO ₃ H
Catiónica do tipo ácido fraco	Carboxílico: R-COOH
Aniónica do tipo I base forte	Amino: R-N ⁺ (CH ₃) ₃
Aniónica do tipo II base forte	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ •(CH ₂) ₂ OH
Aniónica do tipo base fraca	R-N ⁺ (CH ₃) ₂
Complexantes	R-SH
	R-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂
	R-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H

3.1.2 – Equilíbrio de permuta de iões

A descrição do equilíbrio no sistema de permuta iónica é normalmente feita a partir de isotérmicas de equilíbrio, as quais representam a distribuição do soluto adsorvido entre a fase do adsorvente e a fase fluida em equilíbrio. Uma representação simples do equilíbrio de permuta iónica, é indicado na Eq. (3.1):



onde A^{Z_A} e B^{Z_B} representam os contra iões, Z_A e Z_B são as valências eletroquímicas dos iões e barra transversal indica as espécies na fase sólida. No decorrer do processo, os iões A^{Z_A} e \bar{B}^{Z_B} permutam entre si e recebem a designação de contra iões; os iões complementares em solução, cuja carga tem o mesmo sinal de grupos designam-se por co-iões (Helfferich, 1995).

A constante de equilíbrio, ou coeficiente de seletividade, pode ser definida pela seguinte expressão,

$$K_{A,B} = \frac{\bar{C}_A^{Z_B} \times C_B^{Z_A}}{C_A^{Z_B} \times \bar{C}_B^{Z_A}} \quad (3.2)$$

onde, $K_{A,B}$ é a constante de equilíbrio aparente ou coeficiente de seletividade; C_A e C_B são as concentrações de equilíbrio das espécies A e B na solução; \bar{C}_A e \bar{C}_B são as concentrações de equilíbrio das espécies A e B na resina; Z_A e Z_B são as valências iónicas das espécies A e B.

As frações em termos equivalentes para cada espécie na fase sólida, Y_i , e na fase fluida, X_i , podem ser descritas através das seguintes equações,

$$Y_i = \frac{q_i}{q_{max}}, \quad X_i = \frac{C_i}{C_T} \quad (3.3)$$

onde, q_i é a quantidade de ião permutado (meqv g^{-1}_{resina}), q_{max} é a capacidade total de operação da resina (meqv g^{-1}_{resina}), C_i a concentração de equilíbrio e C_T a concentração total, ambas expressas em meqv L^{-1} (Ferreira *et al.*, 2011).

A representação das frações Y_i em função de X_i permite a obtenção de informação de extrema importância relativamente ao processo de permuta iónica em coluna. Esta representação pode apresentar-se de diversas formas como ilustrado na Figura 3.1, pretendendo-se obter preferencialmente, no sistema, uma isotérmica favorável.

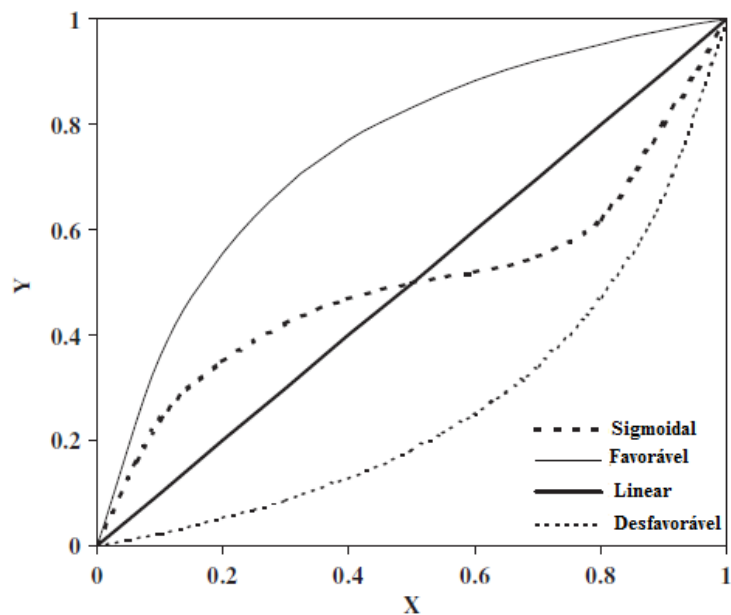
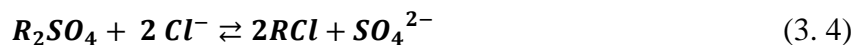


Figura 3.1 – Tipos de formas de isotérmicas de equilíbrio (Adaptado de Inglezakis e Polopoulos, 2006).

No presente trabalho foi efetuado o estudo do sistema binário de permuta iónica $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, apresentando-se seguidamente a equação geral de equilíbrio,



A permuta iónica foi realizada com recurso à resina aniónica DIAION PA316 do tipo I base forte, comercializada na forma cloreto e posteriormente condicionada na forma de sulfato.

Um outro parâmetro útil na interpretação dos dados experimentais obtidos é o fator de separação, simbolizado por α_{A-B} e expresso pela Eq. (3.5). Se o ião A for preferível, então o fator de separação é superior a 1, se por outro lado for o ião B então o fator de separação virá inferior a 1 (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

$$\alpha_{A-B} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} \quad (3.5)$$

Relacionando a Eq. (3.5) com a Eq. (3.4), o ião A será o Cl^- e o ião B será o SO_4^{2-} . As variáveis X e Y presentes na Eq. (3.5) podem ser determinadas por intermédio da aplicação da Eq. (3.3).

3.1.3 – Cinética de permuta iónica e operação em leito fixo

As leis cinéticas possibilitam o estudo do comportamento do processo em regime transiente, ou seja, em condições de não equilíbrio, durante o qual se desenvolvem perfis de concentração do soluto por intermédio do filme da interface sólido/fluido e no interior das partículas do adsorvente. É possível distinguir 4 etapas sucessivas de transferência de massa: i) transferência no seio da solução para o filme que circunda a partícula; ii) transferência através do filme (difusão externa); iii) transferência através da estrutura porosa do adsorvente (difusão interna) e que, pode combinar a difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e a difusão ao longo da superfície do adsorvente e vi) adsorção sobre a superfície interna intraparticular envolvendo diferentes mecanismos, neste caso específico, a permuta iónica.

O estudo da operação em leito fixo baseia-se na curva de saturação (“*breakthrough curves*”) do adsorvente que pode ser visualizada na Figura 3.2.

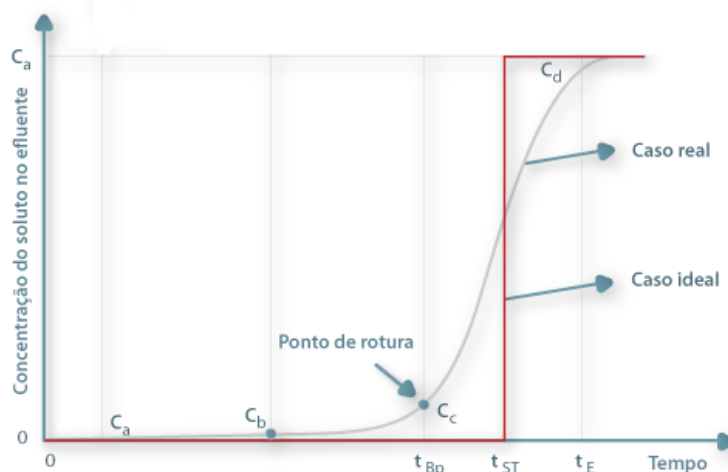


Figura 3.2 – Curva de saturação de adsorvente em leito fixo (Portal de laboratórios virtuais de Processos Químicos).

O ponto de rutura ou “*breakpoint*”, simbolizado por t_{BP} , define-se como o instante em que o soluto é detetado à saída da coluna ($C_c \approx 5\% C_0$) e o tempo de exaustão t_E ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial. Numa situação de idealidade, por outras palavras, na ausência de resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em $t=t_{ST}$ (tempo estequiométrico).

A determinação do tempo estequiométrico, t_{ST} , pode ser realizada por intermédio da seguinte expressão,

$$t_{ST} = \tau(1 + \xi) \quad (3.6)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon L}{Q/A} ; \xi = \frac{(1-\varepsilon) q_E}{\varepsilon C_E} \quad (3.7)$$

onde, Q é o caudal volumétrico ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), q_E é concentração no sólido em equilíbrio com a concentração de alimentação C_E , ambas expressas em mg L^{-1} , L é o comprimento do leito (m), ε é a porosidade do leito, A a área da secção reta (m^2), ξ ao fator de capacidade e τ o tempo de passagem (s). Assume-se normalmente o valor de 0,5 para a porosidade do leito (Ferreira, 2007).

3.2 – Processos de Separação por membranas (PSM)

No que toca a operações industriais, em particular de processos químicos, com o intuito de produzir compostos com determinadas especificações, é necessário separar, concentrar e purificar espécies presentes em diferentes correntes dos processos envolvidos. Para esta finalidade, os processos de separação por membranas têm-se destacado como alternativas bastante promissoras relativamente aos processos clássicos de separação, dado que estes oferecem vantagens no que se refere ao consumo energético, especificidade e facilidades de *scale-up*.

3.2.1 – Definição e classificação das membranas

Uma membrana consiste numa barreira de separação entre duas fases e que seletivamente transfere massa entre essas fases. Esta apresenta assim, a capacidade de transportar certos componentes com maior eficácia, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação. Por outras palavras, a membrana é uma barreira permeável e seletiva ou uma interface entre duas fases, como se mostra na Figura 3.3.

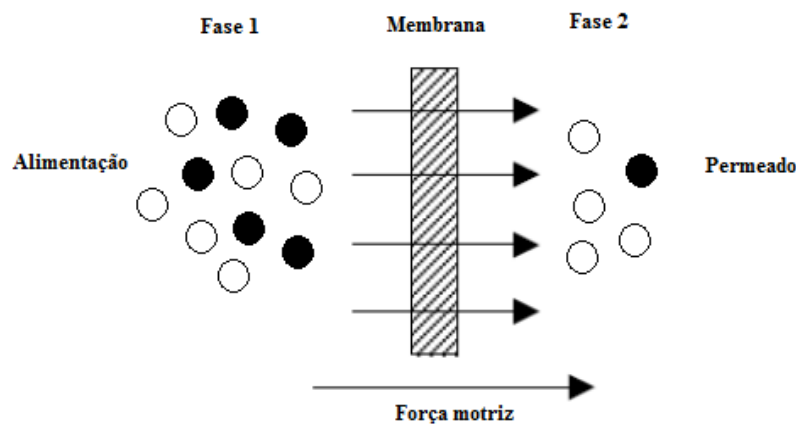


Figura 3.3 – Representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana (Adaptado Mulder, 1996).

O processo de separação por membranas é caracterizado pelo fato da corrente de alimentação com concentração do soluto C_F em escoamento tangencial ao longo da superfície da membrana ser dividida em duas correntes, a de concentrado ou retido (C_R) e a de permeado (C_P). A corrente do retido é principalmente constituída por partículas e solutos rejeitados pela membrana, cuja concentração C_R é superior à C_F , enquanto a de permeado por solvente ou solução clarificada.

As membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza e estrutura ou morfologia. Quanto à sua natureza, as membranas dividem-se em biológicas (vivas ou não) e sintéticas (orgânicas ou inorgânicas). Relativamente à estrutura, as membranas podem ser simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas. As primeiras apresentam uma espessura entre 100 e 200 μm , enquanto as assimétricas são constituídas por uma camada homogénea, muito fina (camada ativa), e em que a espessura pode variar entre 0,1 a 0,5 μm , suportada por uma camada porosa com uma espessura entre 50 a 150 μm (Mulder, 1996).

A Tabela 3.2 apresenta as características mais importantes dos processos de separação com membranas, nomeadamente o tipo de força motriz envolvida e o mecanismo de ação, bem como alguns exemplos de aplicação.

Tabela 3.2 – Características mais relevantes dos processos de separação por membranas (Adaptado Scott, 1995).

Processo de Separação	Tipo de membrana	Força motriz	Mecanismo de ação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosa	Gradiente de pressão 0,1-1 bar	Exclusão	Clarificação, filtração estéril
Ultrafiltração (UF)	Assimétrica	Gradiente de pressão 0,5-5 bar	Exclusão	Separação de soluções macromoleculares
Nanofiltração (NF)	Assimétrica	Gradiente de pressão 1,5-40 bar	Exclusão/Difusão	Separação de compostos orgânicos pequenos
Osmose Inversa (OI)	Assimétrica Filme denso	Gradiente de pressão 20-100 bar	Difusão	Separação de micro solutos e sais monovalentes
Diálise (D)	Microporosa	Gradiente de concentração	Difusão	Separação de micro solutos e sais de soluções macromoleculares
Permeação gasosa (PG)	Homogénea	Gradiente de pressão e de concentração	Solubilidade/ Difusão	Separação de misturas gasosas
Pervaporação (PV)	Simétricas e assimétricas	Gradiente de concentração	Solubilidade/ Difusão	Separação de misturas de líquidos voláteis
Eletrodialise (ED)	Homogénea ou polímero microporoso	Gradiente de potencial elétrico	Migração num campo elétrico	Separação de iões da água e solutos não iónicos

A gama de aplicação destes processos pode ainda ser função do tamanho de diferentes tipos de partículas. O tamanho de partículas para o processo de separação por Osmose Inversa, Nanofiltração, Ultrafiltração e Microfiltração é de partículas com tamanhos, inferiores a 0,001 μm , compreendidos entre 0,001 e 0,008 μm , partículas situadas na gama entre 0,003 e 0,1 μm e partículas com tamanho superior a 0,05 μm , respetivamente (Zhou e Smith, 2002).

3.2.2 – Caracterização do desempenho das membranas

A seletividade e o fluxo são parâmetros essenciais na caracterização das membranas, uma vez que fornecem informação importante relativamente ao desempenho ou eficiência de uma membrana. A seletividade é por norma expressa pelo coeficiente de rejeição aparente, simbolizado por R e determinado através da seguinte expressão,

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_F} \quad (3.8)$$

onde C_F representa a concentração do soluto na alimentação e C_p a concentração do soluto no permeado. O coeficiente de rejeição aparente é função da membrana, do soluto, da pressão aplicada e da hidrodinâmica do sistema. Nos processos conduzidos sob o gradiente de pressão, como é o caso do processo de nanofiltração, o fluxo através da membrana pode ser calculado pela seguinte expressão,

$$J_v = \frac{1}{\mu R_m} \Delta P \quad (3.9)$$

onde, J_v é o fluxo de permeado ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), μ é a viscosidade da solução ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), ΔP a diferença de pressão na membrana (Pa) e R_m é a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}). A resistência intrínseca da membrana determina-se experimentalmente através do declive da reta de ordenada na origem nula que relaciona o fluxo de permeado de água pura, com a diferença de pressão aplicada. Porém a resistência intrínseca da membrana pode ser somente uma pequena parcela da resistência total, podendo-se somar a esta a resistência da camada gel (R_g), a resistência causada pela adsorção (R_a) e a resistência devido à polarização da concentração (R_p).

3.2.3 – Transporte do soluto através das membranas

O transporte através da membrana deve-se à força motriz que atua sobre os componentes da alimentação. Quando a força motriz é a pressão, a pressão osmótica da solução deve ser menor que a pressão externa aplicada, para que ocorra o fluxo de permeado. A relação básica

entre a pressão aplicada, a pressão osmótica e o fluxo de solvente através da membrana, é expresso, para membranas ideais semipermeáveis por intermédio da seguinte equação,

$$J_v = \frac{1}{\mu R_m} (\Delta P - \Delta \pi) ; \Delta \pi = \frac{RT \Delta c n}{M} \quad (3.10)$$

onde $\Delta \pi$ é a variação da pressão osmótica, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, Δc é a variação da concentração do soluto, n o número de moles dissociados e M a massa molar do soluto. É importante referir que neste modelo, assume-se que a concentração de alimentação no seio da solução se considera aproximadamente igual à concentração na parede da membrana, o que nem sempre é verdade devido ao fenómeno da polarização da concentração. O fenómeno de polarização surge por intermédio dos solutos rejeitados pela membrana, que irão acumular-se, e como consequência formar-se-á uma camada concentrada na interface da mesma que oferecerá uma resistência adicional á transferência de massa. Para concentrações baixas do soluto, a diferença de pressão osmótica aproxima-se de zero e o fluxo é descrito pela Eq. (3.9), que é a equação típica para membranas, quando o fluxo é proporcional à diferença de pressão.

Os principais parâmetros de operação que afetam o fluxo de permeado são a pressão, a temperatura, a concentração de alimentação e a velocidade tangencial. No decorrer da operação de transporte do soluto através da membrana, verifica-se ainda uma série de fenómenos que criam condições favoráveis ao entupimento (*fouling*) que causa um declínio no fluxo de permeado ao longo do tempo. O *fouling* corresponde a um depósito sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, devido a qualquer espécie que possa aderir na superfície da membrana, diminuindo a capacidade de difusão dos iões através da mesma. Os parâmetros físicos do soluto que interferem na formação do *fouling* são: a carga, a hidrofobicidade, o tamanho molecular e a solubilidade.

Mais especificamente no que diz respeito à nanofiltração, esta é uma técnica avançada de separação por membranas para a concentração/separação de importantes químicos finos bem como o tratamento de efluentes num grande leque de indústrias, devido à sua propriedade única de repulsão com base na carga. Trata-se de um processo guiado pela diferença de pressão e aponta um domínio específico de tecnologia de membranas, que se situa entre a ultrafiltração e a osmose inversa. O processo utiliza uma membrana que limita seletivamente o fluxo de solventes, enquanto permite o escoamento do soluto. O processo de NF tem a vantagem de operar a pressões mais baixas em comparação com a RO e possuir rejeições de compostos orgânicos superiores à UF. A NF é geralmente utilizada para separar a água de

iões multivalentes e compostos orgânicos com pesos moleculares relativamente baixos (200 - 1000 g mol⁻¹). A NF como mencionado anteriormente é um processo guiado pelo gradiente de pressão, onde o solvente e os outros constituintes da alimentação são forçados através da membrana sob pressão, a passarem aleatoriamente através desta por difusão. As taxas relativas de passagem do soluto e do solvente determinam a qualidade do produto. As membranas de NF são mais eficazes na separação de solutos pequenos, neutros e carregados na solução aquosa, uma vez que permitem a passagem de iões monovalentes e a retenção de iões multivalentes devido à sua carga. As membranas de NF exibem duas características importantes nas suas aplicações, dado que permitem *Cut off* molecular e a rejeição do soluto causada pelo efeito de carga (Pabby *et al.*, 2009).

Nas soluções aquosas, as membranas NF tornam-se carregadas, permitindo a separação de espécies iónicas específicas. Acredita-se que a crivagem (impedimento estérico) é o mecanismo de rejeição dominante na NF para coloides e grandes moléculas, enquanto que as interações físico – químicas entre o soluto e a membrana tornam-se cada vez mais importantes para os iões e os compostos orgânicos de baixo peso molecular.

Apresenta-se na Figura 3.4 um esquema simples da exclusão de vários compostos através do processo de nanofiltração.

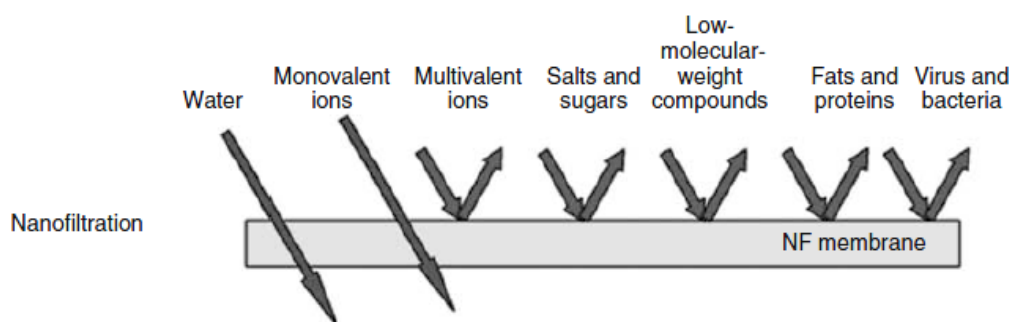


Figura 3.4 – Exclusão de vários compostos através do processo de nanofiltração (Adaptado Pabby *et al.*, 2009).

Efeito de crivagem devido ao impedimento estérico

As membranas de NF possuem um *cut off* molecular entre as membranas de osmose inversa e ultrafiltração, na gama entre 200-1000. Os solutos que apresentarem um peso molecular superior ao valor de *cut off* molecular são na sua grande maioria rejeitados pela membrana e os que possuem peso molecular inferior irão permear facilmente através da membrana. É o

chamado efeito de crivagem. Deste modo, os solutos podem ser facilmente separados com base nas diferenças de tamanho e formas moleculares.

Efeito de Donnan devido à natureza eletrostática

O efeito de Donnan da membrana refere-se às interações eletrostáticas entre os iões e a membrana. A membrana é em grande parte carregada negativamente, dado que o filme fino das membranas de NF é feito de polieletrólitos. Os iões que possuem o mesmo sinal de carga da membrana são excluídos e os iões que apresentam carga de sinal oposto à membrana podem ser atraídos. A separação de iões com diferentes sinais e valências podem ser manipulados de acordo com as características de rejeição da membrana.

4. Estado de Arte

Neste capítulo são referidos os principais trabalhos encontrados na literatura sobre os processos que são aplicados ou que se encontram em fase de estudo na remoção do Cr(III) de efluentes da indústria de curtumes. Uma síntese dos objetivos, condições de operação e conclusões pode ser encontrada na Tabela 4.1, respeitante a processos de separação por membranas e na Tabela 4.2, relativo a processos de permuta iónica, precipitação química e adsorção. Face ao problema de qualidade do couro aquando a utilização de banhos reciclados provenientes da aplicação da precipitação química tradicional Fabiani *et al.* (1996) propuseram a integração de uma unidade de microfiltração e ultrafiltração no processo de tratamento para a recuperação do Cr(III). Esta proposta permite a recuperação de 28% do crómio presente em solução e a possibilidade da sua utilização direta no processo de curtume devido ao baixo teor de matéria orgânica. Segundo Ortega *et al.* (2005) a tecnologia de membranas, especialmente a nanofiltração é considerada a opção viável para o tratamento de água, uma vez que é eficiente na remoção do crómio, pode operar a baixas pressões e permite um bom fluxo de permeado. No decurso do estudo de quatro tipos de membranas de nanofiltração, obteve-se para a membrana com melhor desempenho um fator de separação de Cr(III) situado entre 74,78 e 93,57% de acordo com a pressão aplicada. Das *et al.* (2005) sugeriram a integração do processo de nanofiltração e osmose inversa, para colmatar a ainda elevada concentração de crómio e CQO (carência química orgânica) no permeado proveniente da NF. Com este mesmo objetivo, Cassano *et al.* (2007) propuseram um sistema de tratamento integrado de UF/NF. A separação do Cr(III) com recurso à membrana Desal 5 DK NF a partir de soluções ácidas foi abordada em Gomes *et al.* (2010), onde se estudou o efeito do tipo de ácido e concentração de sais na separação do crómio. Tendo em conta a importância da composição do efluente do curtume na NF, Religa *et al.* (2011a) reportaram o estudo do efeito da presença dos iões cloretos e sulfato na concentração da alimentação e do rácio entre estes dois iões, com recurso à membrana CK. Posteriormente, os mesmos autores, em Religa *et al.* (2011b) testaram quatro membranas diferentes de modo a determinar a influência das propriedades da membrana na permeabilidade, seletividade e estabilidade do processo de NF. Religa *et al.* (2011c) apresentaram uma proposta de melhoria do processo de NF através da recirculação de parte do permeado de modo a regular o rácio de iões $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. Com vista ao melhoramento do processo de precipitação química, Esmaeili *et al.* (2005) e Guo *et al.* (2006), propuseram melhorias nomeadamente com a utilização do óxido de magnésio como agente de precipitação e com a associação desta a técnicas de ultrassom e

microondas, respetivamente. O processo de adsorção também é uma das metodologias utilizadas na remoção do Cr(III) e um estudo sobre o desempenho de diferentes adsorventes pode ser encontrado em Fahim *et al.* (2006). Relativamente à utilização da permuta iónica como técnica de remoção de Cr(III), várias tipologias de resinas permutadoras têm sido objeto de estudo. Nos estudos de Rengaraj *et al.* (2001) e Kocaoba *et al.* (2002) são referidos resultados sobre avaliação do desempenho de resinas de permuta catiónica na remoção de crómio a partir de soluções aquosas. Os parâmetros que influenciam a adsorção, tais como a concentração inicial de crómio, o tempo de agitação e o pH foram investigados naqueles estudos. Os testes com a resina quelante Diaion CR11 e a resina catiónica do tipo ácido fraco, Amberlite IRC86, mostraram que ambas são efetivas na remoção do Cr(III) a partir de soluções aquosas (Cavaco, *et al.*, 2007).

Tabela 4.1 – Técnicas para a recuperação do Cr(III) por intermédio de PSM.

Ref.	Objetivos	Tecnologias	Condições de Operação	Conclusões
Fabiani et al., 1996	Proposta de melhoria do ciclo de recuperação do crómio por intermédio de membranas. Considera o recurso a um pré-tratamento de sedimentação e filtração.	PQ (Efluente real) UF (Efluente real) MF (Efluente real) MF/UF (Efluente real)	Inicial: Qi =450-700 m ³ /d; [Cr ³⁺] = 5-6 g/l; [Cl ⁻] = 11-16 g/l; [SO ₄ ²⁻] =22-23 g/l Final: Cr (III) é recuperado como sulfato básico (8-20 m ³ /d),cerca de 21 ton/d de produto recuperado. Qualidade do couro baixa devido à baixa [Cr ³⁺] e à presença de matéria orgânica; Inicial: UF (polisulfona em espiral); [Cr ³⁺] = 5253 mg/l; P = 2 bar; Q recirculação = 3 m ³ /h; T =35 °C; Final: Rejeição do Crómio, azoto orgânico, SST é de 30.5 %,75% e 99.6 % respetivamente. Os cloretos e sulfatos não são retidos pela membrana (rejeição 2-3 %). Rejeição COD = 33% Inicial: MF (cerâmica tubular); [Cr ³⁺] = 3369 mg/l; P = 4 bar; Q recirculação = 3-10 m ³ /h; T = 8-30 °C; Final: Rejeição do Crómio e SST é de 54.5% e 93.3% respetivamente. Rejeição COD = 41.3%. Inicial: MF (cerâmica tubular) + UF (Fluoreto de polivinilideno em espiral): Q =520 m ³ /d; [Cr ³⁺] = 5253 mg/l Final: [Cr ³⁺] = 2331 mg/l; Q = 328 m ³ /d; Recuperação de crómio = 28%.	Produção de uma solução de crómio limpa (permeado) com uma recuperação de 28% e com baixo teor de matéria orgânica.
Shaan et al., 2001	Simulação e otimização do sistema de membranas na recuperação do crómio dos efluentes do curtume.	UF/NF (Simulação com efluente real)	Inicial: Membrana UF com R (%) de 67% e 25% para a proteína e o crómio; Membrana NF com R (%) de 95% e 94% para a proteína e o crómio; Q =1.5 m ³ /h; [Cr ³⁺] = 3000 mg/l; [Proteínas] = 2000 mg/l; Gama de pressões membranas: UF 2-8 bar e NF 8-20 bar. Final: [Cr ³⁺] recuperado na NF é de 5400 mg/l.	As condições ótimas foram encontradas na operação a 2 e 19.4 bar para UF e NF., correspondente a uma recuperação de 95% e 60%.
Ortega et al., 2005	Estudo do comportamento de quatro membranas diferentes de nanofiltração e a sua eficiência na remoção do Cr ³⁺ .	NF (Efluente sintético)	Inicial: Membranas <i>thin film composite</i> DS_5 (positivamente carregada), CA (levemente carregada negativamente),DS_5* (levemente carregada negativamente) e BQ_01 (carregada negativamente); Análise de duas soluções de Cr(OH)SO4 com 2.5 g/l (Exp. 1) e 5 g/l (Exp. 2) ; Q =1.01 x10 ⁻¹⁴ m ³ /s; pH entre 2.8 -3.5; Final: Permeabilidade maior para a DS_5 respeitante à Exp. 1; Redução da permeabilidade de 10% (DS_5) e 7% (CA) pelo aumento da concentração da solução (Exp.1 para Exp.2); Fatores de separação do Cr ³⁺ mais altos para DS_5 variando entre 74.78% e 93.57% de acordo com o aumento da pressão para Exp.2.	A membrana testada mais eficiente é a DS_5 que exhibe um fator de separação mais elevado combinado com uma elevada permeabilidade. A retenção mais baixa foi obtida com a CA.
Das et al., 2006	A nanofiltração é conduzida medindo as variações de fluxo permeado, qualidade do permeado a diferentes pressões e as velocidades de fluxo cruzado são discutidas com e sem promotor turbulento em fluxo laminar e em fluxo turbulento. O desempenho da osmose inversa em termos de fluxo e qualidade de permeado é discutido.	NF/OI (Efluente real)	Inicial: Membrana de poliamida sobre um suporte de polisulfona na NF e poliamida na RO; [Cr] = 2300 mg/l; pH = 4.1; ST = 126100 mg/l; COD =1150 mg/l; NF: Pressão 828, 966 e 1104 kPa com velocidade fluxo cruzado 0.47, 0.71 e 0.94 m/s em regime laminar com e sem promotor. Velocidade fluxo cruzado de 3.29, 3.76 e 4.23 m/s em regime turbulento. RO: Pressão 1380,1518, 1725 e 1932 kPa com velocidade fluxo cruzado 3.29, 3.76 e 4.23 m/s em regime turbulento. Em regime laminar com e sem promotor a uma pressão de 1725 kPa e a velocidade fluxo cruzado de 0.47 e 0.71 m/s; Final: NF: Para ΔP = 828 kPa o estado estacionário é atingido em 1520 s e 1300s para velocidade de fluxo de 3.29 e 4.23 m/s respetivamente; O fluxo permeado diminui 36% do valor inicial para 3.29 m/s, 33% para 3.76 m/s e 24% para 4.23 m/s; Para ΔP = 1104 kPa o estado estacionário é atingido em 1214 s para velocidade de fluxo de 3.29 m/s. A ΔP = 1104 kPa com o aumento de 3.29 para 4.23 m/s tem-se retenção de Cr de 95.65% para 97.8%; RO: A ΔP = 1932 kPa com o aumento de 3.29 para 4.23 m/s tem-se retenção de Cr de 99.62% para 99.74%.	O recurso a promotores de turbulência no regime laminar resulta num aumento do fluxo comparado com o caso do laminar. A qualidade do efluente aumenta com a pressão e a velocidade de fluxo aplicada. O permeado da RO tem menos do que 1 ppm do crómio com valores baixos de COD e BOD.

Cassano et al., 2007	Estudo do desempenho de três grupos: Grupo A (Curtume convencional com 100% de água e 8% Sulfato básico de crômio) e Grupo B e C (banho parcialmente e totalmente substituído pela solução recuperada de UF/NF, respetivamente).	UF/NF (Efluente real)	Inicial: Membrana UF DK Polissulfona em espiral; Q = 480 l/h; TMP _{UF} = 1.7 bar; T = 25°C; pH = 3.5; [Cr ³⁺] = 3925 mg/L; [Cl ⁻] = 15429 mg/L; [SO ₄ ²⁻] = 16177 mg/L; [SS] = 1000 mg/L; [Óleos e gorduras] = 127.5 mg/L; NF EW Poliamida <i>thin film composite</i> em espiral; Q = 450 l/h; TMP _{NF} = 14 bar; T = 25°C; pH = 3.5; Final: UF: Coeficientes de rejeição do crômio (III), cloretos, óleos e gorduras, SS, sulfatos são 2.1 %, 0.4%, 70.5%, 84%, 0.9% respetivamente; NF: Coeficientes de rejeição do crômio (III) e sulfatos são 97% e 98% respetivamente. [Cr ³⁺] retido = 10092 mg/L e [Cl ⁻] permeado = 16579 mg/L; Grupos A, B e C com percentagens de depleção do crômio de 78.28%, 88.96% e 85.38% e quantidade de sulfato de crômio básico de 8%, 5.8% e 2% respetivamente.	Obtenção de um retido que pode ser reutilizado no curtume, ajustando a concentração de crômio com sulfato básico de crômio. A corrente de permeado pode ser reutilizada no processo de piquelagem. O curtume com recurso a soluções recuperadas fornece couros com a mesma estabilidade hidrotérmica do que o curtume convencional.
Gomes et al., 2010	Estudo da análise do processo de Nanofiltração a uma escala laboratorial para separar Cr ³⁺ de soluções ácidas.	NF (Efluente Sintético)	Inicial: Membrana Desal 5 DK (polimérica <i>thin film composite</i>) com A = 140 cm ² e I _p = 4; Q = 1.5x10 ⁻⁵ m ³ /s; Estudo das rejeições para o intervalo 4-18 bar; (1) Soluções de Cr(NO ₃)-HNO ₃ e CrCl ₃ -HCl com [Cr ³⁺] = 100 ppm (2) CrCl ₃ -HCl com [Cr ³⁺] = 250 ppm e [Cr ³⁺] = 500 ppm; (3) Solução acidificada com solução de H ₂ SO ₄ com [Cr ³⁺] = 100 ppm; pH entre 2-2.5; Final: L _p = 6.711x10 ⁻¹⁵ m; k _{f,NaCl} = 1.24x10 ³ m/s; Rejeição (1): Rejeição de Cr ³⁺ 77-86% e de Cl ⁻ e NO ₃ ⁻ 25-40%; Rejeição (2): Rejeição de Cl ⁻ e Cr ³⁺ praticamente igual quando a [Cr ³⁺] de 250 ppm para 500 ppm. Rejeição de H ⁺ muito mais negativa; Rejeição (3): Rejeição de 83.4, 86.4 e 83.5% para ΔP de 6,10 e 14 bar respetivamente;	É possível separar o Cr (III) e recuperar o ácido na recorrente de permeado, dependendo do tipo de ácido e concentração do sal. Os parâmetros que mais influenciam o perfil de [Cr ³⁺] através da membrana são as concentrações iniciais de crômio e cloreto.
Religa et al., 2011a	Estudo da influência da composição da alimentação na concentração do Cr ³⁺ bem como a TMP e o "ageing" do efluente na eficiência do processo.	NF (Efluente sintético)	Inicial: Membrana CK acetato de celulose folha plana com área de 0.0155 m ² ; pH da solução de alimentação entre 3.6 e 3.9; Estudo da influência da concentração dos iões cloreto e sulfato na concentração de Cr ³⁺ durante a NF: 5, 10 e 15 g/l; Q _{Retido} = 800 dm ³ /h; TMP = 14 bar; T = 25°C; [Cr ³⁺] = 2 g/L; Estudo da TMP na concentração de Cr ³⁺ e composição do permeado: 12,14,18 e 24 bar; Q _{Retido} = 800 dm ³ /h; [Cr ³⁺] = 2 g/L; [Cl ⁻] = 10 g/L; [SO ₄ ²⁻] = 10 g/L; T = 25°C; Influência do "ageing" do efluente no fluxo permeado: passadas 2, 24 e 96 h. Final: Redução do fluxo de permeado de 46, 65 e 74% para [Cl ⁻] de 5, 10 e 15 g/L, respetivamente; Redução do fluxo de permeado de 26, 38 e 47% para [SO ₄ ²⁻] de 5, 10 e 15 g/L, respetivamente; Para TMP = 14 bar, pH = 3.6, T = 25°C; [Cr ³⁺] = 2 g/L; [Cl ⁻] = 10 g/L; [SO ₄ ²⁻] = 10 g/L a retenção para o crômio, cloretos e sulfatos é de 90.2, 44.9 e 98.7% respetivamente.	Uma eficiência mais elevada é obtida para um rácio [Cl ⁻]/[SO ₄ ²⁻] na alimentação igual a 1. Tal composição permite a obtenção de um retido com alta [Cr ³⁺] e um permeado com elevada quantidade de iões cloreto. A melhor TMP para o respetivo fator de permeabilidade situa-se entre 14-16 bar. Devido ao "ageing" é esperada uma retenção do crômio abaixo de 80% para o efluente real.
Religa et al., 2011b	Estudo da influência das propriedades da membrana na permeabilidade, na seletividade e na estabilidade do processo de NF aplicado na recirculação do Cr ³⁺ , a partir do efluente do curtume. Testadas quatro membranas diferentes.	NF (Efluente sintético)	Inicial: Membranas <i>thin film</i> DK, HL, DL e a membrana CK assimétrica com A = 0.0155 m ² e ponto isoelétrico de 4.0, 3.0, 3.3, 4.4 respetivamente; [Cr ³⁺] = 2 g/l; [Cl ⁻] = 10 g/l; [SO ₄ ²⁻] = 10 g/l; Q _{Retido} = 800 dm ³ /h; pH solução alimentação = 3.6-3.9; Estudo da TMP: 12- 24 bar; Estudo da temperatura de alimentação: 25°C e 40°C com recurso à CK e DL sob TMP = 14 bar; Estudo da [SO ₄ ²⁻] = 0-12 g/l Final: Retenção do Cr ³⁺ : HL entre 95-97%, DL entre 94-97%, DK entre 98-99% e CK entre 71-92%; Retenção do Cl ⁻ : HL entre 20-34%, DL entre 7-11%, DK entre 14-31% e CK entre 32-66%; A retenção do Cr ³⁺ a 40°C com recurso à CK diminui de 90% (14 bar, 25°C) para 69%. A retenção do Cr ³⁺ com a DL não sofreu alteração.	São preferidas as membranas do tipo <i>thin film</i> com o IP mais baixo quanto possível já que asseguram uma carga negativa na superfície da membrana em soluções concentradas de sais de pH inferior a 4. A melhor TMP situa-se entre 14-18 bar.
Religa et al., 2011c	Estudo da possibilidade do aumento da concentração dos cloretos no permeado, mantendo a retenção do Cr ³⁺ elevada durante a nanofiltração. Proposta de melhoria do processo de nanofiltração através da recirculação de parte do permeado.	NF (Efluente sintético)	Inicial: Membranas de folha plana <i>thin film</i> HL e DL; A = 0.0155 m ² ; TMP = 14 bar; Q _R = 800 dm ³ /h; T = 25 ± 1°C; pH da solução é de 4; [Cl ⁻] = 10 e 14 g/dm ³ ; [SO ₄ ²⁻] = 7-22 g/dm ³ ; Estudo do rácio [Cl ⁻]/[SO ₄ ²⁻] na composição do permeado e retido, na gama 0.6-1.4; [Cr ³⁺] = 2g/dm ³ Final: O aumento da [Cl ⁻] na alimentação causa um aumento da [Cl ⁻] no permeado. O aumento da [SO ₄ ²⁻] diminui a retenção dos Cl ⁻ . O aumento do rácio causa a diminuição do fluxo permeado. A recirculação de parte do permeado permite R (%) = 96 e CF = 1.15 para Cr ³⁺ .	Com base nos resultados é possível cumprir o objetivo operando numa gama de 12-16 gCl/dm ³ na alimentação e uma dada [SO ₄ ²⁻] para que o rácio seja inferior a 1.

Tabela 4.2 – Outras técnicas presentes na literatura para a recuperação do Cr(III).

Ref.	Objetivos	Tecnologias	Condições de Operação	Conclusões
Rengaraj et al., 2001	Estudo do desempenho de duas resinas de permuta catiónica na remoção do Cr ³⁺ , a partir de soluções aquosas. Aplicação das resinas a uma água de arrefecimento de uma central nuclear.	Permuta Iónica (Efluente sintético)	Inicial: IRN77 (matriz gel poliestireno divinilbenzeno com ácido sulfónico) e SKN1 (ácido sulfónico como grupo funcional); Efeito de pH na gama 2-8 com V _{amostra} = 100 ml, [Cr ³⁺] = 100 ppm e 500 mg de resina; Efeito da dosagem de resina na gama 0.050-1 g a pH de 3.5 e [Cr ³⁺] = 100 ppm; Efeito tempo de agitação para pH de 3.5, [Cr ³⁺] = 100 ppm e dosagem de resina de 300 mg/100 ml; Água de arrefecimento: pH = 2.75, [Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O] = 4mg/l, V _{amostra} = 100 ml Final: <adsorção do Cr ³⁺ a pH>, o pH selecionado foi de 3.5; Dosagem mínima de resina é de 300 mg para remover a [Cr ³⁺] inicial; A remoção aumenta com o tempo e atinge o eq ^o em 150 min (IRN77) e 120 min (SKN1); Água de arrefecimento: Remoção máxima com 200 mg resina/100 ml. Remoção de Cr <nesta água.	As resinas IRN77 e SKN1 têm a capacidade de remover 100 ppm de Cr ³⁺ numa extensão de 98%. Os valores obtidos para a capacidade e intensidade de adsorção indicam uma elevada afinidade do crómio para com as resinas.
Kocaoba et al., 2002	Remoção e recuperação do Cr ³⁺ com recurso a resinas de permuta catiónica.	Permuta Iónica (Efluente sintético)	Inicial: Amberlite IRC 76 (carboxílica fracamente ácida), IRC 718 (quelantes fracamente ácida) e IR 120 (matriz gel poliestireno com ácido sulfónico fortemente ácida); Preparadas na forma Na ⁺ e H ⁺ ; Efeito da [Cr ³⁺] = 5-100 ppm com pH = 5, 10 mg de resina e tempo de agitação de 20 min. Efeito pH na gama 1-8 com [Cr ³⁺] = 10 ppm; Efeito da dose de resina na gama 50-1000 mg; Velocidade de agitação = 2000 rpm. Final: Condições ótimas foram [Cr ³⁺] = 10 ppm, pH = 5, t _{agitação} = 20 min, dose _{resina} = 250 mg.	Os resultados demonstraram que a resina Amberlite IRC 76 e a Amberlite IRC 718 possuem melhor desempenho na forma Na ⁺ , especialmente a Amberlite IRC 718. Apenas a Amberlite IR 120 mostrou um bom desempenho na forma H ⁺ .
Esmaeili et al., 2005	Estudo de três agentes de precipitação: Hidróxido de Cálcio, Hidróxido de Sódio e Óxido de Magnésio.	PQ (Efluente real)	Inicial: COD = 2275 mg/l; pH = 3.5; Total Cr = 3950 mg/l; SO ₄ ²⁻ = 3525 mg/l; Cl ⁻ = 22070 mg/l; V _{Efluente} = 500 ml (jar test) Final: Rácio da lama é V _{MgO} : V _{Ca(OH)₂} : V _{NaOH} : 1:2.5:3.3	O pH ótimo situa-se entre 8-9; Uma lama boa com alta taxa de sedimentação e baixo volume é obtido com o agente MgO.
Fahim et al., 2006	Remoção e recuperação do Cr ³⁺ dos efluentes da I. Curtumes com recurso a potenciais adsorventes de baixo custo. Estudo de três tipos de carvão ativado (C1 C2 e C3).	Adsorção (Efluente real)	Inicial: Adsorventes: C1 (resíduo da refinaria de açúcar), C2 e C3 (Carvão ativado granular comercial); A _{sup,C1} > A _{sup,C2} > A _{sup,C3} ; pH=5.5; [Cr ³⁺] inicial = 44 mg/l; t (contacto) = 3 h; dose de adsorvente = 5 g/l; tamanho das partículas = 80µm. Final: A capacidade de adsorção C1 > C2 > C3.	O C1 possui uma capacidade de adsorção superior. A eficiência de remoção obtida foi de 98.86%.
Guo et al., 2006	Proposta de melhoria da recuperação do Cr ³⁺ a partir de efluentes da I. de Curtumes. Estudo de químicos alternativos, aprimoramento da sonicação e redissolução microondas.	PQ + Ultrassom + Microondas (Efluente real)	Inicial: Ultrassom com 40 kHz; Microondas 2450 MHz; [Cr ³⁺] = 5363 mg/l; pH = 3.63; Agentes químicos: NaOH (1), NaHCO ₃ (2), Na ₂ CO ₃ (3), MgO (4), CaO (5) e CaO:MgO (6); Final: O melhor balanço custo/desempenho foi obtido com o (6) segundo uma razão mássica 4:1. Recuperação de Cr ³⁺ e pureza da lama foi de 60.5% e 17.3%.	A mistura alcalina ótima foi a de CaO e MgO numa razão mássica 4:1. A aplicação de 2 min de ultrassom a 0.12 W/cm ³ reduz o tempo de sedimentação de 3 h para 1h com produção de um menor volume de lamas. Com 5 min de radiação microondas a recuperação de Cr aumenta de 60% para 80%.
Cavaco et al., 2007	Remoção do Cr (III) de efluentes de Galvanização por resinas de permuta iónica.	Permuta Iónica (Efluente sintético e real)	Inicial: Diaion CR11 (matriz de poliestireno e com grupo quelante ácido iminodiacético) e Amberlite IRC 86 (matriz copolímero poliacrílico e grupo ácido carboxílico); Equilíbrio Diaion: forma Na ⁺ ou H ⁺ , T = 25°C e 50°C com t = 24 h, V _{sol} = 75 ml, 2 g de resina e testado um efluente sintético; Equilíbrio Amberlite: forma Na ⁺ , T=25°C, t = 48 h e testado um efluente sintético e real, V _{sol} = 75 ml e 2 g de resina; Coluna: Amberlite, altura do leito = 9 cm de resina; Q = 10 ml/min e efluente sintético [Cr ³⁺] = 732 mg L ⁻¹ e [Cu] = 6.4 mg L ⁻¹ ; Final: na Diaion maior capacidade de adsorção na forma Na ⁺ e a T = 50°C (q _{max} = 30.6 mg/gseca); a Amberlite tem maior capacidade de adsorção do que a Diaion para o Cr ³⁺ . No caso do efluente sintético a isotérmica é desfavorável e a capacidade de adsorção é muito menor. Na experiência em coluna t _{saturação} = 135 min para os dois metais.	A Diaion CR11 na forma Na ⁺ a 50°C exibe uma elevada capacidade de adsorção. Na experiência com a Amberlite IRC86 notou-se a interferência de outros iões presentes no efluente real. É aconselhado um pré-tratamento.

5. Metodologias experimentais

Neste capítulo são abordados os procedimentos que foram utilizados nos processos de permuta iónica e de nanofiltração, bem como as técnicas analíticas para posterior determinação da concentração das espécies químicas presentes nas diversas amostras recolhidas.

5.1 – Ensaio de permuta iónica

Os procedimentos experimentais iniciaram-se com a fase de condicionamento da resina de permuta iónica PA316, cujas características se apresentam na Tabela 5.1. A resina encontrava-se na forma de Cl⁻, pretendendo-se que esta seja convertida à forma SO₄²⁻. A fase de condicionamento foi realizada numa coluna XK 26/40 com uma altura de leito de 35 cm e diâmetro interno de 26 mm, e com recurso a uma bomba peristáltica tal como se encontra ilustrado na Figura 5.1. O procedimento de condicionamento iniciou-se com a passagem de uma solução de HCl (1 M), seguida de água destilada e posteriormente uma solução de NaOH (1 M) seguida novamente de água destilada. As passagens alternadas das soluções realizaram-se por um período de meia hora e foram efetuadas com o objetivo de remoção das impurezas orgânicas e inorgânicas que poderiam estar contidas na resina. Passada a fase de limpeza, procedeu-se ao condicionamento propriamente dito por intermédio da passagem de uma solução de Na₂SO₄ (1,5 M) durante uma hora. O pH da solução de sulfato de sódio foi corrigido para 5 com recurso a uma solução de H₂SO₄. Esta correção foi feita tendo em conta o objetivo final de integração da nanofiltração e permuta iónica, uma vez que para valores superiores a 5 existe a possibilidade de precipitação do Cr(III) na forma de hidróxidos. O caudal empregue na percolação da solução de sulfato de sódio através da coluna foi de 8,6 ml min⁻¹.

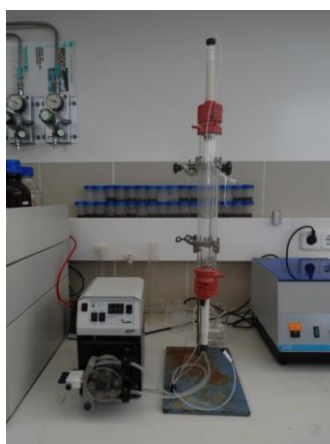


Figura 5.1 – Unidade experimental de permuta iónica.

Tabela 5.1 – Características da resina aniônica DIAION PA316 do tipo I base forte.

Matriz	Copolímero poroso estireno-DVB poroso
Grupo funcional	Trimetilamina
Cor e forma física	Esferas opacas amarelo claro
Gama tamanho de partículas (mm)	0.3÷1.18
Tamanho efetivo (mm)	0.40 min
Coefficiente de uniformidade	1.6 max
Forma iônica de entrega	Cl ⁻
Alteração de volume (%)	+ 23 max Cl ⁻ → forma OH ⁻
Capacidade total de permuta (eq/l)	1.3 mim
Retenção de água (%)	44÷50
Faixa de estabilidade de pH	0÷14
Faixa operacional de pH	0÷12
Temperatura de operação (° C)	60 max (OH ⁻) ; 80 max (Cl ⁻)
Peso específico (g/l)	680

Após o condicionamento da resina, realizaram-se experiências para a determinação das isotérmicas de equilíbrio de permuta iônica do sistema Cl⁻/SO₄²⁻. Para este efeito, procedeu-se à preparação de soluções de NaCl de diferentes concentrações iniciais (0,05, 0,1 e 0,2 N) e colocou-se um volume de 80 ml de solução em cada *erlenmeyer* de capacidade de 100 ml juntamente com a quantidade desejada de resina (0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6 e 8 g). Os *erlenmeyers* foram posteriormente colocados num banho sob agitação (150 rpm) durante 24 h a 25 ± 1°C. A resina foi então separada da solução e o filtrado foi analisado. Com o intuito de proceder à determinação do parâmetro, q_{max} , para posterior construção das isotérmicas de equilíbrio, tentou-se primariamente um procedimento em coluna a operar em modo contínuo. Este procedimento iniciou-se com a passagem de uma solução de NaCl (1 M) ao longo da coluna, preenchida com uma quantidade de resina previamente pesada. O critério de paragem da experiência baseou-se em atingir a condutividade de NaCl da solução inicial na amostra que abandona a coluna de permuta iônica. Esta informação é útil uma vez que atingida esta condutividade estamos em condições de afirmar que a resina se encontra saturada em iões Cl⁻ e toda a quantidade de iões SO₄²⁻ presentes na resina foram removidos. Para atingir este objetivo, introduziu-se um medidor de condutividade à saída da coluna para que deste modo fosse possível ir acompanhando e processo e cessá-lo quando se atingissem as condições pretendidas. É importante referir que o volume recolhido depois de finalizado o processo iria ser analisado e assim se obteria o valor do parâmetro. No entanto no decorrer da experiência, chegou-se à conclusão que nas condições operacionais em questão o medidor não era o mais indicado, pois era necessário um caudal superior de operação para que este funcionasse corretamente. Assim, recorreu-se a outro procedimento descrito no manual do fabricante da resina (Mitsubishi, 1995), que se baseia na utilização de uma solução de HCl (0,2 M) e de uma

razão Líquido/Sólido (L/S) de 50. Deste modo, utilizou-se 1 g de resina em 50 ml de HCl (0,2 M). A mistura foi colocada num banho a 30°C, sob agitação, sendo posteriormente retirada após um período de 24 h. Foram realizadas três réplicas para posterior análise e determinação do parâmetro q_{\max} .

Para o estudo do efeito da concentração inicial de Cl^- no equilíbrio de permuta iônica, testaram-se os valores de solução de NaCl de 0,05, 0,1 e 0,2 N. A temperatura no banho, sob agitação foi de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

No estudo do efeito da temperatura utilizou-se uma solução de NaCl (0,2 N) e as temperaturas no banho, sob agitação foram de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 1^\circ\text{C}$.

Relativamente ao estudo da razão de iões $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ (em termos de concentrações de iões expressas em n° de equivalentes) na solução de alimentação, testaram-se os rácios de 0,5, 1 e 2. Para cada ensaio manteve-se a temperatura do banho, sob agitação, a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e uma solução de alimentação cujo somatório dos iões cloreto e sulfato perfizesse o valor de 0,2 N, utilizando os reagentes NaCl e Na_2SO_4 .

Em todos os ensaios referidos previamente, utilizou-se um volume de solução de 80 mL e quantidades de resina de 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6 e 8 g.

5.2 – Ensaio de nanofiltração

Os procedimentos iniciaram-se com a lavagem da membrana, inicialmente com uma solução de HCl (0,01M) e posteriormente com água destilada de modo a remover quaisquer impurezas decorrentes da sua utilização em aplicações anteriores. Cada passagem de solução foi efetuada a uma pressão de 10 bar e com uma duração de 30 min. Este procedimento foi efetuado após cada utilização da unidade de nanofiltração. As primeiras experiências foram efetuadas com água destilada, onde se avaliou o comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembranar aplicada (6, 8, 12, 16 e 18 bar) e se calculou a resistência da membrana. Após o ajuste da pressão, a unidade de nanofiltração deve operar aproximadamente durante 15 min antes de recolher amostras de permeado. Este período é respeitante ao tempo que o sistema demora a atingir as condições de estado estacionário e resultou de uma consulta prévia na literatura (Gomes *et al.*, 2010).

Após finalizar o estudo preliminar com água destilada, deu-se início à realização de experiências com um efluente previamente sintetizado em laboratório, preparado com recurso ao reagente $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Alemanha). A resistência da membrana para esta solução foi calculada nas mesmas condições de pressão citadas anteriormente, e a avaliação do tratamento deste efluente foi realizada por intermédio da alteração das condições de operação, mais precisamente o pH, a temperatura, a pressão transmembranar e a concentração inicial de solução. Na realização do estudo do pH efetuaram-se experiências com uma solução de sulfato de crómio (III) de concentração conhecida para valores de pH de 3, 4 e 5, através da adição de soluções de NaOH e H_2SO_4 . Relativamente ao estudo do efeito da temperatura foram realizadas experiências a temperaturas de 25°C e 40°C. O estudo do efeito da concentração inicial foi efetuado testando várias concentrações de sulfato de crómio (III). As amostras para posterior análise foram recolhidas a pressão transmembranar de 3, 4, 6, 8, 14 e 18 bar.

As experiências descritas anteriormente decorreram na unidade de nanofiltração, representada na Figura 5.2, em modo descontínuo, na qual o permeado e o retido retornaram ao reservatório de alimentação. A membrana utilizada foi a Desal 5 DK comercializada pela GE OSMONICS®, que consiste em poliamida TFC (*Thin Film Composite*) com uma área de filtração de 140 cm². O *cut off* da Desal 5 DK situa-se entre 200 e 300 (g mol⁻¹) e o seu ponto isoelétrico é cerca de 4. É importante referir que o *cut off* caracteriza a membrana com base no tamanho dos solutos e traduz o valor do peso molecular a partir do qual o soluto é rejeitado pela membrana em mais de 90%.

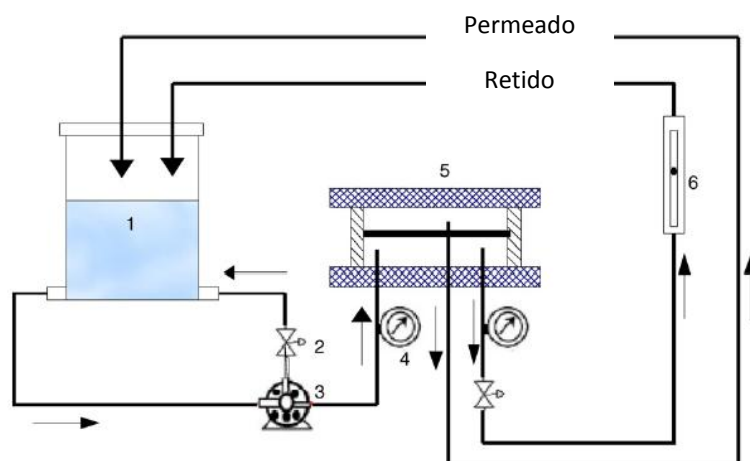


Figura 5.2 – Esquema representativo da unidade de nanofiltração: 1— Reservatório de alimentação; 2 — Válvula de controlo *bypass*; 3 — Bomba de alimentação; 4 — Medidor de pressão; 5 — Célula da membrana; 6 — Rotâmetro (Adaptado de Gomes et al., 2010).

Após a finalização das experiências anteriores, a membrana Desal 5 DK atingiu o tempo final de vida, tendo sido substituída pela membrana TS80 comercializada pela TriSep®. Esta membrana de poliamida apresenta uma configuração planar, uma área de filtração de 140 cm² e um *Cut Off* de 150 (g mol⁻¹). Os ensaios para a determinação da resistência da membrana com água e com o efluente simulado foram novamente efetuados e sujeitos às mesmas condições de operação aquando a utilização da membrana Desal 5 DK.

Na continuação do estudo, com recurso à nova membrana, procedeu-se à realização de experiências que permitiram avaliar o comportamento do fluxo de permeado ao longo do tempo, inicialmente com a solução original de sulfato de crómio (III), sendo adicionado a esta uma solução de 3 gL⁻¹ de Cl⁻ e 3 gL⁻¹ de SO₄²⁻, de modo a visualizar o efeito individual da presença dos iões cloreto e sulfato no comportamento do fluxo. As experiências decorreram a uma pressão transmembranar de 10 bar.

Por motivos alheios a este estudo a membrana TS80 teve que ser substituída. A nova membrana possuía as mesmas características que a TS80. Os ensaios para a determinação da resistência da membrana com água e com o efluente simulado foram novamente efetuados e sujeitos às mesmas condições de operação aquando a utilização das membranas anteriores. No estudo do tratamento do efluente simulado efetuaram-se experiências aplicando diferentes rácios de iões cloreto/sulfato. Foram testados os rácios de 0,5, 1 e 2 (em termos de concentrações de iões expressas em nº de equivalentes) e recolhidas as amostras para pressões transmembranares de 4, 6, 8, 14 e 18 bar.

5.3 – Integração permuta e nanofiltração

De acordo com os estudos realizados por Religa *et al.* (2011), a concentração de iões cloreto e sulfato presentes nos efluentes da indústria de curtumes situam-se na gama 8,2-16,4 e 14,7-21,1 g L⁻¹, respetivamente. Com base nesta informação foi possível determinar que o rácio de iões Cl⁻/SO₄²⁻ em termos de equivalentes se situa entre 0,76 e 1,05. Assim, selecionou-se o pior cenário, ou seja o de rácio aproximadamente igual a 1. Posteriormente, procedeu-se à preparação de uma solução contendo 500 ppm de Cr(III), 3000 ppm de Cl⁻ e de rácio de iões Cl⁻/SO₄²⁻ igual a 1, com recurso aos reagentes NaCl, Na₂SO₄ e Cr₂(SO₄)₃·xH₂O.

Seguidamente procedeu-se ao estudo da operação em leito fixo baseada na curva de saturação ou “*breakthrough curve*” da resina PA316. A solução preparada serviu de alimentação a uma coluna de permuta iónica XK 16/20, com uma altura de leito de resina PA316 de 12 cm e de diâmetro interno de 16 mm. Com o intuito de determinar as curvas de saturação procedeu-se previamente à determinação do tempo estequiométrico, considerando um caudal de operação de 5 mL min^{-1} e uma porosidade de leito de 0,4. É importante referir que o valor do parâmetro q_E necessário para o cálculo anterior foi obtido com recurso às isotérmicas de equilíbrio previamente determinadas nos procedimentos de permuta iónica. A experiência decorreu a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. As amostras foram recolhidas de quatro em quatro minutos e a experiência cessou ao fim de aproximadamente 105 min (tempo estequiométrico mais um intervalo de tempo estimado). Estas foram sujeitas a análise para a determinação da concentração de Cl^- , SO_4^{2-} e Cr(III) ao longo do tempo. Com base na regra dos trapézios procedeu-se ao cálculo da área das curvas de concentrações de iões sulfato e cloretos ao longo do tempo para o intervalo de tempo de 12, 20, 32 e 40 min. O quociente entre a área e o intervalo de tempo considerado possibilitou a obtenção das concentrações médias de iões sulfato e cloreto na solução. Esta informação serviu para calcular os rácios de iões $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ e seleccionar o menor valor, uma vez que se pretendia operar com o menor valor possível de concentração de iões Cl^- e ao mesmo tempo o maior valor de iões SO_4^{2-} , já que este último irá servir para ser reintroduzido no processo de modo a ser útil na etapa de regeneração da resina de permuta iónica.

Após a seleção do rácio ótimo, preparou-se uma solução obedecendo ao valor obtido e mantendo a concentração de Cr(III) de 500 ppm. Esta solução foi posteriormente utilizada na unidade de nanofiltração e foram recolhidas amostras para as pressões transmembranares de 4, 6, 8, 14 e 18 bar para posterior análise e determinação das rejeições para as três espécies presentes em solução.

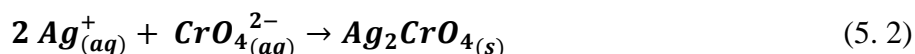
5.4 – Técnicas analíticas

5.4.1 – Cloretos

Com o intuito de determinar a concentração de iões cloreto nas amostras em estudo recorreu-se ao método de Mohr. Este método determina a concentração de cloretos numa solução através da titulação com nitrato de prata. Uma vez que a solução de nitrato de prata é adicionada lentamente, dá-se a formação de um precipitado de cloreto de prata segundo a Eq. (5.1).



O ponto final da titulação ocorre quando todos os cloretos são precipitados. Os iões prata adicionados posteriormente reagem com os iões cromato do indicador, o cromato de potássio, para formar um precipitado vermelho-castanho de cromato de prata. A formação do precipitado pode ser descrita pela Eq. (5.2).



O pH das amostras de solução deve situar-se entre 6.5-10. A elevados pH os iões prata podem ser removidos por precipitação com os iões hidróxido, e a pH baixos os iões cromato podem ser removidos por intermédio de uma reação ácido-base que leva à formação de iões $HCrO_4^-$ ou $Cr_2O_7^{2-}$, afetando a precisão do ponto final da titulação.

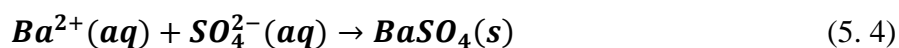
$$[Cl^-](g/l) = \frac{[AgNO_3](M) \times V_{AgNO_3}(ml) \times 35.45}{V_{amostra}(ml)} \quad (5.3)$$

A concentração de iões cloreto foi calculada com base na Eq. (5.3), tendo sido empregue na sua determinação uma solução padrão de $AgNO_3$ (0,1 M), uma solução indicadora de cromato de potássio (0,25 M) e um volume de amostra de 10 ml. Em casos em que existiu a necessidade de correção do pH para valores na gama desejada procedeu-se à utilização de uma solução de hidróxido de sódio.

5.4.2 – Sulfatos

A fim de determinar a concentração de sulfatos nas amostras em estudo, procedeu-se à titulação das soluções com uma solução padrão de cloreto de bário (0,1 M), utilizando a torina (0,2%) como solução indicadora. Inicialmente pipetou-se um volume de amostra de 12,5 ml, de seguida adicionou-se 20 ml de etanol e colocou-se na placa de agitação. A solução por norma apresenta um pH entre 7 e 8, sendo necessário corrigir o pH para valores na gama 2,5-4,5. Na correção do pH utilizou-se uma solução de HCl (1M).

Os iões de bário reagem com os iões sulfato formando um precipitado insolúvel, o sulfato de bário, segundo a Eq. (5.4).



No ponto de equivalência, soluções com baixa concentração mudam para laranja, enquanto no caso de soluções mais concentradas a cor altera para rosa. A concentração de íões sulfato foi determinada com base na Eq. (5.5).

$$[\text{SO}_4^{2-}] \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) = \frac{[\text{BaCl}_2](\text{M}) \times V_{\text{BaCl}_2}(\text{ml}) \times 96.06}{V_{\text{amostra}}(\text{ml})} \quad (5.5)$$

5.4.3 – Cr(III)

A determinação da concentração de Cr(III) nas amostras em estudo efetuou-se com recurso à técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, Perkin Elmer - 3300. Nesta técnica, a radiação de comprimento de onda característico do elemento em estudo é emitida através do vapor atômico. Os átomos do elemento absorvem alguma desta radiação. A quantidade de radiação absorvida por estes átomos é medida e utilizada para determinar a concentração do elemento na amostra em estudo (Boss *et al.* 1997).

5.4.4 – pH

O pH das amostras foi determinado utilizando um medidor de pH (*model Crison Micro pH 2000*). No procedimento de calibração, foram utilizadas as soluções tampão pH 4,0 e 7,0. Após terminada as leituras, e após lavagem e limpeza, o elétrodo foi mergulhado numa solução de KCl (3 M).

6. Apresentação e Discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o tratamento do efluente sintético com recurso às técnicas de permuta iónica e nanofiltração. Estes resultados são analisados com o intuito de prever as condições ótimas das principais variáveis operatórias a ter em conta no tratamento. Posteriormente apresenta-se o desempenho da integração da permuta iónica seguida da nanofiltração no tratamento do efluente com vista à recuperação de sal de crómio trivalente.

6.1 - Equilíbrio de Permuta Iónica do sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$

Na presente secção é avaliada a influência da massa de resina, da concentração inicial de Cl^- , da temperatura e da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, no equilíbrio de permuta iónica descrito, pela Eq. (3.4).

6.1.1 – Efeito da massa de resina

Neste estudo utilizou-se uma massa de resina compreendida entre 0,25 e 8 g e uma concentração inicial de 0,05 N de NaCl. A percentagem de remoção de cloretos e a quantidade de cloretos adsorvido por unidade de massa de resina (q_e) foram calculadas pelas seguintes expressões,

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6.2)$$

onde, V (L) é o volume inicial de solução, m (g) é a massa de resina e C_0 (mg/L) e C_e (mg/L) são as concentrações inicial e de equilíbrio de cloretos, respetivamente.

O efeito da variação da massa de resina na remoção dos cloretos pela resina de permuta iónica Diaion PA316 encontra-se ilustrado na Figura 6.1. Através da representação gráfica é possível visualizar que a concentração de equilíbrio diminui com o aumento da massa de resina para uma dada concentração inicial de cloretos. Este resultado já era esperado uma vez que para uma concentração inicial de soluto fixa, o aumento da quantidade de adsorvente proporciona uma maior área de superfície (ou sítios ativos de permuta iónica) o que conduz ao aumento da percentagem de remoção de cloretos da solução. Por outro lado, verifica-se que o aumento da quantidade de resina leva a que a quantidade de cloretos adsorvidos por unidade de massa de

resina diminua. Esta diminuição pode ser atribuída ao fato de alguns sítios ativos da resina permanecerem insaturados durante o processo de permuta iônica.

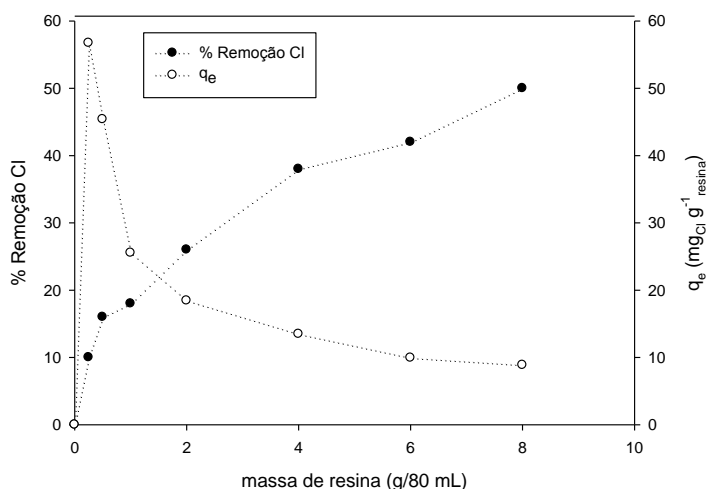


Figura 6.1 – Efeito da massa de resina na remoção de Cl^- e na quantidade adsorvida por massa de resina (0,05 N de NaCl, V = 80 mL, T = 25°C, pH = 6.6, t = 24 h).

Estes resultados vão de encontro ao já reportado no artigo Lv *et al.* (2009), onde foi também demonstrado que o aumento da quantidade de resina utilizada aumenta, por um lado a percentagem de remoção do íon cloreto, mas por outro lado, decresce a sua capacidade de adsorção.

6.1.2 – Efeito da concentração de Cl^-

Nesta etapa, efetuou-se o estudo do efeito da concentração de íões cloreto em solução, testando concentrações iniciais de NaCl de 0,05, 0,1 e 0,2 N com valores de pH inicial de 6,62, 6,72 e 6,95, respetivamente. A Figura 6.2 representa as isotérmicas de equilíbrio de remoção de cloreto por permuta iônica com a resina na forma sulfato (RSO_4), para diferentes concentrações iniciais de NaCl. Estas correlacionam a quantidade de cloretos adsorvidos por unidade de massa (q_e) com a concentração de equilíbrio em solução, o que corresponde à distribuição dos íões cloreto entre a fase aquosa e a fase sólida quando a concentração aumenta. Apresentam-se também os valores de pH de equilíbrio observados ao longo do processo de permuta iônica. Da Figura 6.2 (a) - (c) pode verificar-se que o pH_e se mantém praticamente constante ao longo das condições operatórias testadas, situando-se no geral na gama 6-7, ou seja, próximo do pH inicial da solução. Estes dados sugerem que não existe praticamente efeito de competição entre os íões cloretos e íões hidróxidos, presentes em solução, pelos sítios ativos na superfície da resina, conduzindo à maior afinidade dos íões

cloretos pela resina Diaion PA316. O facto do pH de equilíbrio se encontrar próximo do pH inicial da solução indica que a permuta iónica não altera o valor do pH do sistema. Através da Figura 6.2 (d) observa-se que a quantidade de cloretos adsorvidos por unidade de massa de resina aumenta com o aumento da concentração de cloretos inicial. Este aumento é sobretudo visível aquando da variação da concentração inicial de NaCl de 0,1 para 0,2 N. O valor maior de q_e é de aproximadamente $136 \text{ mg}_{\text{Cl}} \text{ g}^{-1}_{\text{resina}}$ e é obtido para uma concentração inicial de NaCl de 0,2 N.

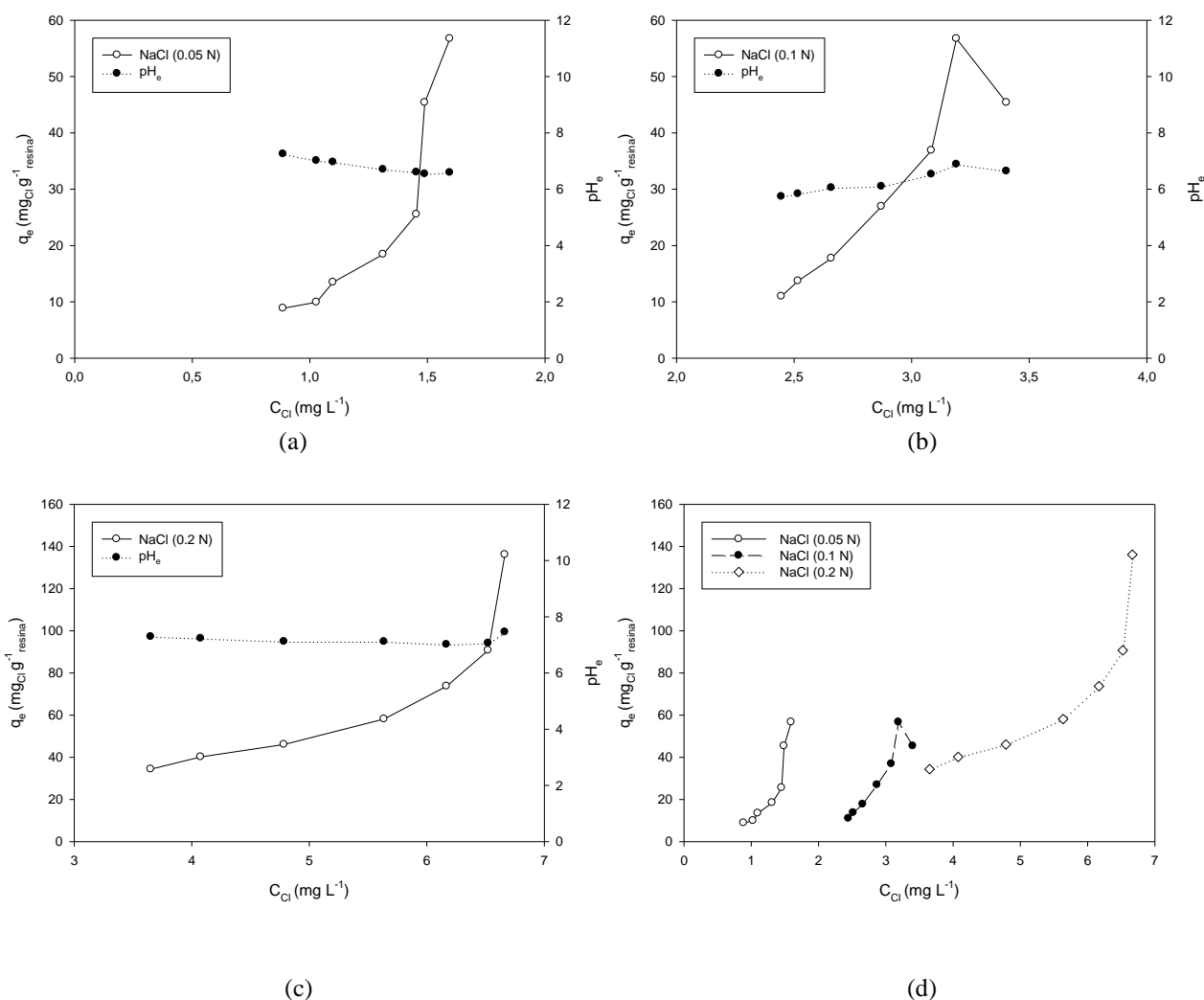


Figura 6.2 – Quantidade de Cl^- adsorvido por unidade de massa de resina e do pH de equilíbrio em função da concentração de Cl^- em equilíbrio: (a) NaCl (0,05 N), (b) NaCl (0,1 N), (c) NaCl (0,2 N) e (d) Comparação da quantidade adsorvida em função da concentração de alimentação de 0,05, 0,1 e 0,2 N de NaCl ($V=80 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$).

Na Figura 6.3, os dados de equilíbrio de permuta iónica do sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ estão representados em termos de frações iónicas equivalentes, onde X_{Cl} e Y_{Cl} foram obtidos Eq. (3.3). Com base no procedimento para a determinação do q_{max} , obteve-se para as três réplicas efetuadas uma concentração de SO_4^{2-} de $2,23 \text{ g L}^{-1}$. Dado que se utilizou um volume de

solução de 50 mL e uma quantidade de resina de 1 g resultou num valor de q_{\max} de 111,5 mg g^{-1}_{resina} (2,32 meqv g^{-1}_{resina}). A capacidade total de troca de uma resina, expressa em equivalentes por unidade de massa (ou de volume), representa o número de locais ativos disponíveis e é constante para o material, não dependendo das condições experimentais.

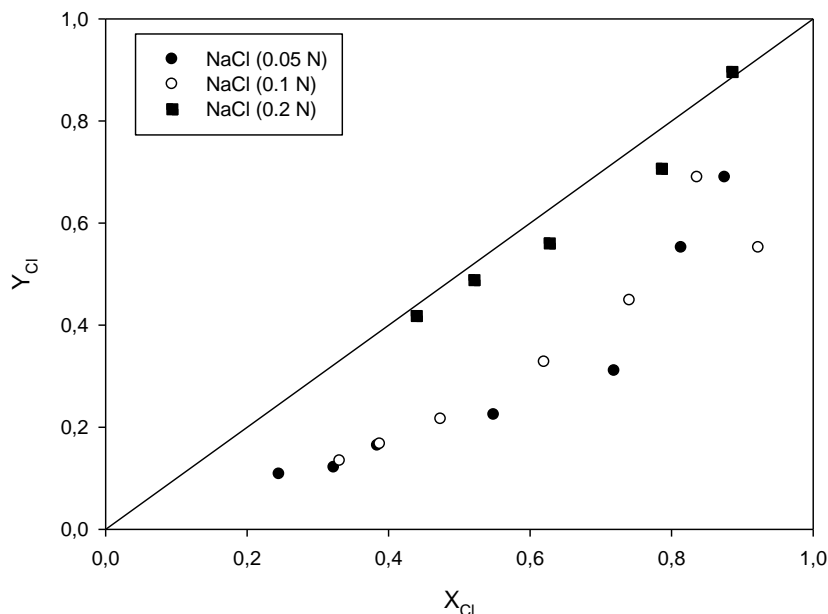


Figura 6.3 – Dados de equilíbrio de permuta iônica Cl^-/SO_4^{2-} com a resina PA 316 na forma sulfato para uma concentração de alimentação de 0,05, 0,1 e 0,2 N de NaCl ($V=80$ mL, $T = 25^\circ C$, $t = 24$ h).

A Figura 6.3 permite verificar que para as curvas de concentração inicial de 0,05 e 0,1 N de NaCl se obtêm isotérmicas do tipo desfavorável (de acordo com a classificação da Figura 3.1). Assim, para estas duas curvas a constante de equilíbrio $K_{Cl^-,SO_4^{2-}}$ apresenta valores inferiores à unidade. Por outro lado, a curva para a concentração inicial 0,2 N de NaCl apresenta uma isotérmica aproximadamente linear, o que conduz a uma constante de equilíbrio próxima de 1. Com base nos resultados obtidos selecionou-se, a concentração inicial de 0,2 N de NaCl como a mais adequada para ser utilizada nos estudos subsequentes.

Na Figura 6.4 indica-se o fator de separação, $\alpha_{Cl^-,SO_4^{2-}}$, calculado por intermédio da Eq. (3. 4), o qual permite compreender a afinidade da resina para com o ião cloreto e para com o ião sulfato. Analisando a Figura 6.4 (a) e (b) verifica-se que o fator de separação é em geral inferior a 1. A partir deste resultado é possível afirmar que o ião sulfato é preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do ião cloreto. Para a mesma concentração dos diferentes iões a seletividade de uma resina de permuta iônica depende fortemente da carga iônica dos contra iões, isto é, para resinas aniônicas, aniões com valência superior são tipicamente

preferidos pela resina permutadora de iões (afinidade $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$), o que poderá explicar o resultado obtido.

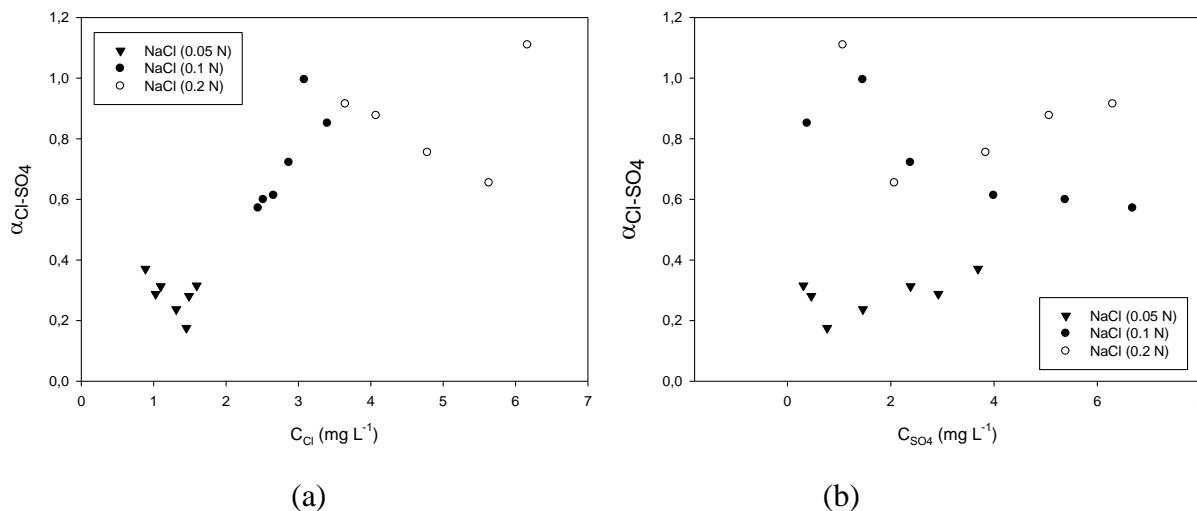


Figura 6.4 – Fator de separação (a) em função da concentração de Cl^- em equilíbrio e (b) em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio. (Concentração de alimentação de 0,05, 0,1 e 0,2 N de NaCl , $V=80$ mL, $T = 25^\circ\text{C}$, $t =24$ h).

Da Figura 6.4 pode também inferir-se que o fator de separação não é constante, mas depende da concentração total da solução. Assim, pode dizer-se que o comportamento do sistema de permuta $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ com a resina PA 316 não é ideal. Os fatores de separação mais elevados, ainda que na sua maioria, inferiores a 1, são obtidos para concentrações de alimentação mais elevadas, de 0,1 e 0,2 N. A representação dos resultados da Figura 6.4, segundo uma escala diferente de concentrações normalizadas (frações iónicas equivalentes) de Cl^- e SO_4^{2-} em equilíbrio, é útil para verificar que o valor numérico do fator de separação é essencialmente independente da escolha da escala de concentração, o que torna esta característica altamente atrativa (particularmente na recolha de dados de referência) (Zagorodni, 2007).

6.1.3 – Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura no sistema binário de permuta iónica $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ foi estudado variando a temperatura de 25 para 50°C e utilizando uma solução de NaCl de concentração inicial de 0,2 N, sendo os resultados ilustrados na Figura 6.5.

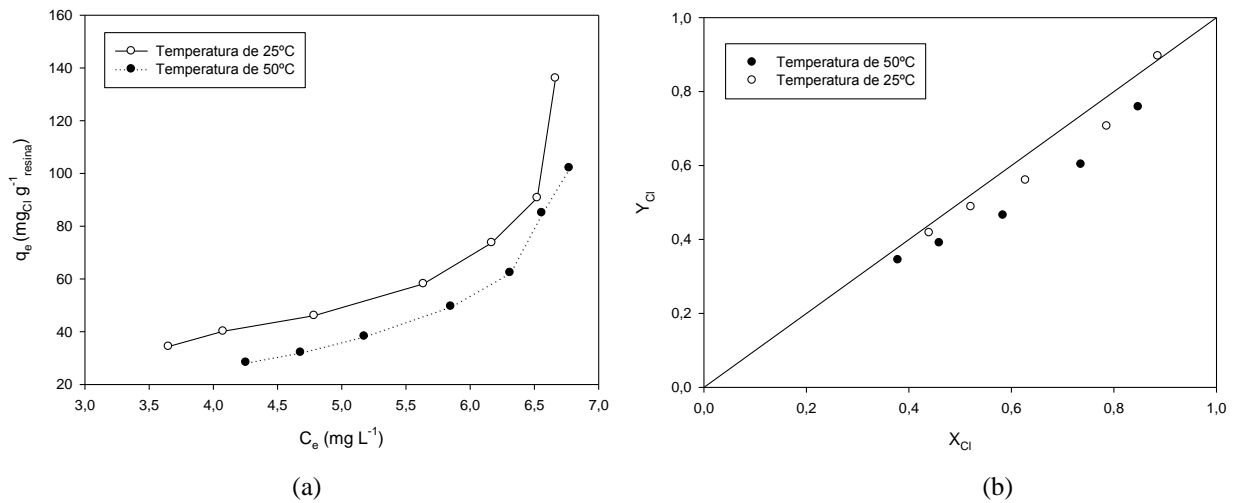


Figura 6.5 – Efeito da Temperatura no sistema de permuta iônica Cl⁻/SO₄²⁻: (a) quantidade de Cl⁻ adsorvido por unidade de massa de resina em função da concentração de Cl⁻ em equilíbrio (0,2 N de NaCl, V=80 mL, t = 24 h); (b) Dados de equilíbrio para uma concentração de alimentação de 0,2 N de NaCl (V=80 mL, t=24 h).

Através da Figura 6.5 (a) é possível verificar que a capacidade de equilíbrio de permuta iônica (q_e) diminui com o aumento da temperatura. De acordo com Lv *et al.* (2009), este resultado sugere que a interação entre os cloretos e os sulfatos é de natureza exotérmica. No mesmo sentido, também Edeballi *et al.* (2010) mencionam que a capacidade de permuta iônica aumenta com a temperatura no caso de reações endotérmicas. A Figura 6.5 (b) torna claro, mais uma vez, que os resultados são desfavoráveis quando o aumento da temperatura para 50°C, dado que com a mudança de temperatura a isotérmica de equilíbrio se situa mais abaixo da diagonal. Assim, para esta curva a constante de equilíbrio $K_{Cl^-,SO_4^{2-}}$ apresenta valores inferiores à unidade. Deste modo, é aconselhada a operação a temperaturas mais baixas, ou neste caso em particular próxima da temperatura de 25°C.

Alguns parâmetros termodinâmicos como a variação de energia livre (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e a variação de entropia (ΔS^0) podem ser calculados com base nas seguintes equações (Edeballi *et al.*, 2010),

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (6.3)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (6.4)$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S^0}{2.303 R} - \frac{\Delta H^0}{2.303 RT} \quad (6.5)$$

onde K_c é a constante de equilíbrio, C_{Ae} é a concentração de equilíbrio dos iões cloreto na resina (mg L⁻¹), C_e a concentração de equilíbrio na solução (mg L⁻¹), T a temperatura (K) e R a constante de gás universal (Edeballi *et al.*, 2010).

Os valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 indicam a espontaneidade e a natureza exotérmica/endotérmica do processo de permuta iônica bem como a aleatoriedade da interface sólido/solução para a permuta iônica do sistema binário $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, respetivamente (Lv *et al.*, 2009).

Por motivos de limitação de tempo não foi possível proceder à realização da modelação dos dados obtidos para posterior cálculo da constante equilíbrio que caracteriza o sistema. De modo que o cálculo destes parâmetros, úteis na caracterização do sistema de permuta iônica em estudo, não foi realizado.

6.1.4 – Efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$

No estudo do efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ na solução de alimentação foram testadas as razões de 0,5, 1 e 2 (com concentrações baseadas em nº de equivalentes do ião), com recurso à adição dos reagentes NaCl e Na_2SO_4 . Na Figura 6.6 apresenta-se o efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, tendo por base a representação da curva cuja concentração inicial de alimentação é de 0,2 N de NaCl, ou seja ausente de iões sulfato, de modo a verificar a influência da introdução destes iões na alimentação do processo de permuta iônica.

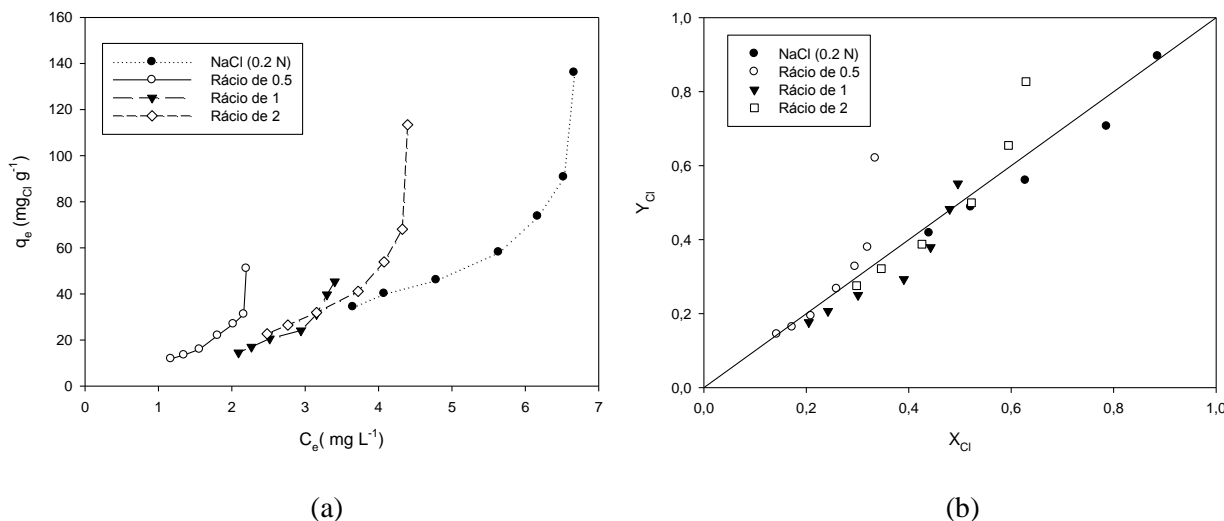


Figura 6.6 – Efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ no sistema de permuta iônica: (a) quantidade de Cl^- adsorvido por massa de resina em função da concentração de Cl^- em equilíbrio ($V=80$ mL, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ h); (b) Dados de equilíbrio de permuta iônica $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ com a resina PA 316 na forma sulfato ($V=80$ mL, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ h).

Da observação da Figura 6.6 (a) torna-se visível que a introdução de iões sulfato na alimentação contribui para que a quantidade de Cl^- adsorvido por massa de resina seja menor, o que era esperado, uma vez que existe competição entre os iões sulfato e iões cloreto na solução pelos centros ativos da resina DIAION PA316. O rácio $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 2 favorece a

afinidade entre a resina e o íon Cl^- , já que como estamos perante uma alimentação de concentração inicial com o dobro da quantidade de íões cloretos face aos íões sulfato e nesta situação a competição é em parte reduzida com a elevada concentração de íões cloreto. Na Figura 6.6 (b) não é tão clara a observação dos resultados anteriores, visto que os pontos se situam todos muito próximos uns dos outros. Contudo é possível notar que a curva de rácio de 2 apresenta valores acima da diagonal, para uma maior fração de íões cloreto na fase fluida (X_{Cl}), o que se traduz em constantes de equilíbrio superiores a 1.

Em suma, no estudo do equilíbrio do sistema de permuta iónica $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ resultaram as seguintes condições ótimas operatórias: uma concentração de alimentação de 0,2 N de NaCl, uma razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 2 e uma temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

6.2 – Nanofiltração

Para estudar o processo NF, procedeu-se à caracterização das membranas em aos parâmetros mais importantes na otimização do tratamento do efluente sintético. Estudou-se o efeito de parâmetros como a concentração inicial, o pH, a temperatura e a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, a diferentes pressões transmembranares, por intermédio do cálculo do coeficiente de rejeição aparente para as diferentes espécies envolvidas.

6.2.1 – Caracterização das membranas

A membrana Desal 5 DK comercializada pela GE OSMONICS®, com *cut off* entre 200 – 300 (g mol^{-1}) e ponto isoelétrico aproximadamente 4, bem como duas membranas TS80, comercializadas pela TriSep®, caracterizadas por um *cut off* de 150 (g mol^{-1}) foram utilizadas nos ensaios de nanofiltração. Para a consulta de mais características ver o capítulo 5.

A carga na superfície das membranas desempenha um papel crítico na retenção do soluto. Na realidade, a repulsão com base na carga é um dos maiores mecanismos de retenção das membranas de NF. A carga na superfície da membrana pode ser obtida através da medição do potencial zeta, sendo este medido em função do pH da solução, usando equipamentos próprios para esta medição. O estudo da dependência da carga de superfície consoante o pH da solução é crucial para o entendimento das características ácido-base dos grupos funcionais da superfície da membrana. Na Figura 6.7 apresenta-se o perfil do potencial zeta em função do pH da solução para as membranas de NF DK e TS80 em estudo.

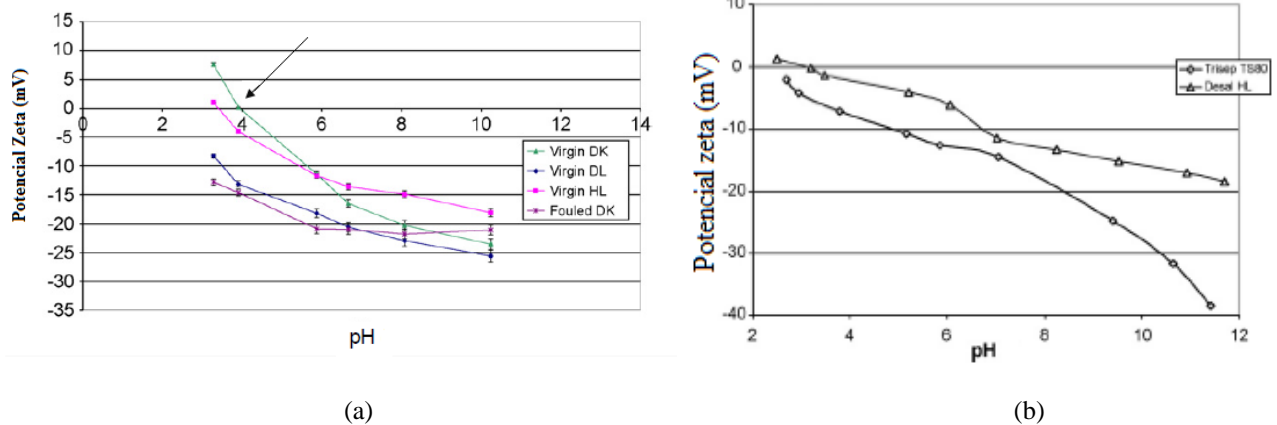


Figura 6.7 – Representação do potencial zeta (a) membrana virgem DK (Adaptado de Al-Amoundi et al., 2007) e (b) membrana TS80 (Adaptado de Verliefde *et al.*, 2008).

Como se pode visualizar através da Figura 6.7 (a), o ponto isoelétrico, isto é, o ponto na qual a curva interseca o eixo das abcissas, situa-se próximo de 4, para a membrana virgem DK. Neste ponto, não existe efeito de carga no desempenho da separação na membrana, uma vez que o potencial zeta é zero. Para além disso, a membrana Desal DK é carregada positivamente (potencial zeta positivo) a baixos valores de pH e carregada negativamente (potencial zeta negativo) a valores elevados de pH. A membrana TS80 na gama de pH estudada é carregada negativamente (potencial zeta negativo), não apresentando ponto isoelétrico, como se observa na Figura 6.7 (b).

A localização do ponto isoelétrico, o patamar no qual o potencial zeta se mantém constante, e o valor negativo (positivo) do potencial zeta depende do caráter forte ou fraco dos grupos funcionais acídicos (básicos). As membranas sem grupos iónicos apresentam comportamento anfotérico, sendo carregadas negativamente a pH elevado e carregadas positivamente a pH baixo (Nghiem, 2005).

No seguimento da caracterização das membranas, procedeu-se à determinação da resistência intrínseca das membranas DK e TS80 (a) e (b) por intermédio da medição do fluxo de permeado de água desionizada em função da diferença de pressão aplicada. Os resultados experimentais dos dois ensaios, para cada membrana utilizada, apresentam-se na Figura 6.8.

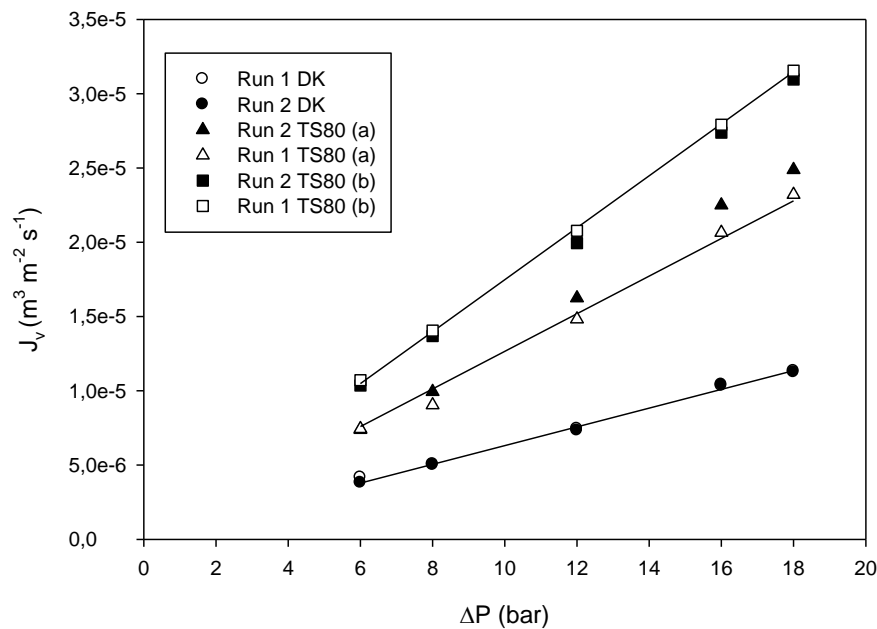


Figura 4.8 – Relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada para a água pura.

Na Figura 6.8 é possível observar que para todas as membranas, o fluxo de permeado aumenta linearmente com a diferença de pressão aplicada, nas mesmas condições operatórias. Por intermédio da aplicação de uma regressão linear obtiveram-se as seguintes equações,

$$DK : J_v = 6,376 \times 10^{-7} \Delta P \text{ com } R^2 = 0,996 \quad (6.6)$$

$$TS80 (a): J_v = 1,356 \times 10^{-6} \Delta P \text{ com } R^2 = 0,996 \quad (6.7)$$

$$TS80 (b): J_v = 1,735 \times 10^{-6} \Delta P \text{ com } R^2 = 0,999 \quad (6.8)$$

A resistência intrínseca das membranas foi calculada recorrendo à Eq. (3.9) e considerando o valor de viscosidade da água pura de $9,567 \times 10^{-9}$ bar s. Assim, obtiveram-se valores de resistência da membrana, R_m , de $1,639 \times 10^{14}$, $7,708 \times 10^{13}$ e $6,024 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ para a membrana DK, TS80 (a) e TS80 (b), respetivamente. Determinou-se também a permeabilidade da membrana (L_p), calculando o inverso da R_m , e obtendo os valores de $6,099 \times 10^{-15}$, $1,297 \times 10^{-14}$ e $1,659 \times 10^{-14} \text{ m}$ para a membrana DK, TS80 (a) e TS80 (b), respetivamente. O valor da permeabilidade da membrana (L_p) reportado em Gomes *et al.* (2010) para uma membrana DK semelhante foi de $6,711 \times 10^{-15} \text{ m}$. A razão para a diferença existente entre este valor e o obtido experimentalmente, ainda que muito próximos, deve-se essencialmente ao fato da membrana DK utilizada neste estudo já ter sido utilizada anteriormente em outras aplicações, o que possivelmente terá tido influência no seu desempenho e daí a obtenção de resistências intrínsecas maiores. As membranas TS80 (a) e (b), apresentam resistências menores face à membrana DK, o que já era esperado, dado que se tratam de membranas virgens.

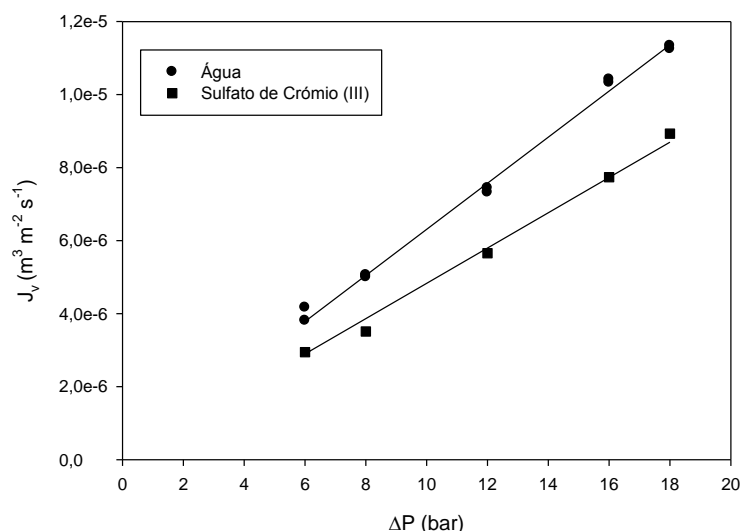


Figura 6.9 – Representação do fluxo de permeado em função da diferença de pressão para a água pura e para a solução de sulfato de crômio (III) na membrana DK (Cr(III) = 344,8 ppm e pH =3).

Na Figura 6.9 podem comparar-se os resultados entre J_v vs ΔP para a água desionizada e para a solução de sulfato de crômio (III). Com base no mesmo procedimento anterior, a R_m para a solução de sulfato de crômio foi de $2,059 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$, resistência mais elevada em comparação com a da água pura. A diferença encontrada entre os fluxos de permeado para a água pura e para a solução de sulfato de crômio (III) é uma consequência do efeito da pressão osmótica (Gomes *et al.*, 2010).

6.2.2 – Recuperação do sal de Cr(III)

Nesta secção aborda-se o estudo do efeito de parâmetros operatórios na recuperação do Cr(III). Pretendeu-se avaliar a influência que parâmetros como a concentração inicial, pH, temperatura e razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ têm sobre a recuperação do Cr(III) e também sobre o fluxo de permeado.

6.2.2.1 – Efeito da Concentração inicial

A concentração de alimentação possui uma grande influência no fluxo e na rejeição das espécies presentes em solução. Nesta etapa do estudo, aumentou-se a concentração de Cr(III) em solução de 344,8, 469,6 a 565,8 ppm, e por conseguinte a concentração de sulfato, com recurso ao reagente sulfato de crômio (III). As rejeições dos iões Cr(III) e SO_4^{2-} podem ser visualizadas na Figura 6.10, as quais foram determinadas aplicando a Eq. (3.8).

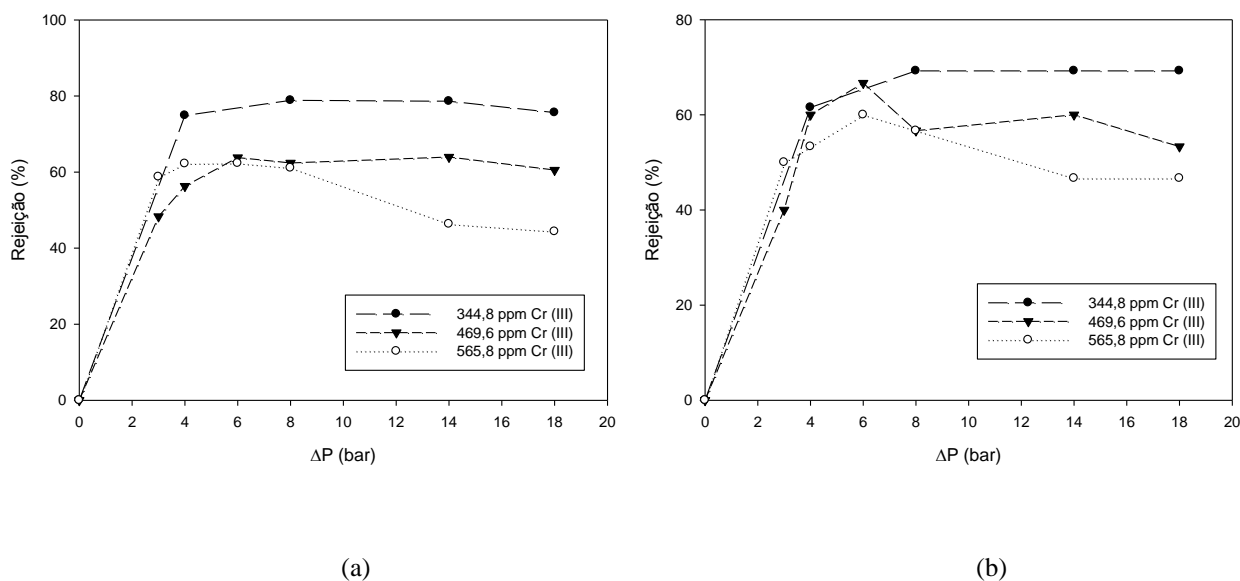


Figura 6.10 – Representação da rejeição do (a) Cr(III) e do (b) SO_4^{2-} em função da pressão transmembranar aplicada, para concentrações de Cr(III) de 344,8, 469,6 e 565,8 ppm ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, membrana Desal 5 DK).

É visível a partir da Figura 6.10 que à medida que a concentração de Cr^{3+} aumenta na alimentação, a rejeição quer de íons Cr(III) quer de íons sulfato diminui. O aumento da concentração da solução aumenta a concentração de Cr(III) e SO_4^{2-} nas proximidades da membrana, o que consequentemente aumenta o gradiente de concentração de íons na membrana. Este gradiente supera a resistência da membrana, permitindo que alguns destes íons passem através dos poros da membrana, diminuindo deste modo o coeficiente de rejeição (Badawy *et al.*, 2011). Na Figura 6.10 (a) é possível observar que para as curvas de concentração de Cr(III) de 344,8 e 469,6 ppm, o aumento da pressão transmembranar, de 3 para 8 bar, provoca um aumento ao nível da rejeição do Cr(III). Para pressões mais elevadas a rejeição torna-se aproximadamente constante. O elevado transporte difusivo dos íons através da membrana quando comparado com o transporte convectivo é a razão que explica o fato de baixas rejeições serem obtidas a baixas pressões (fluxos de permeado baixos). Quando o fluxo de permeado aumenta, a contribuição do transporte convectivo torna-se mais importante e deste modo a rejeição aumenta. Contudo esta tendência é contrariada pelo efeito da polarização da concentração. Assim, uma rejeição constante deve ser encontrada a pressões mais elevadas (fluxos de permeado elevados) (Gomes *et al.*, 2010). Para a curva de concentração de Cr(III) de 565,8 ppm verifica-se um aumento da rejeição do Cr(III) para valores de pressão entre 3-8 bar, no entanto para pressões mais elevadas (14 e 18 bar) observa-se um grande declínio na rejeição. Este acontecimento pode ser explicado pela contribuição de uma resistência adicional à transferência de massa, devido ao efeito da

polarização da concentração, que no caso de concentrações iniciais mais elevadas tem ainda mais influência. O mesmo pode ser aplicado no caso da Figura 6.10 (b).

6.2.2.2 – Efeito do pH

A diferença nos coeficientes de rejeição pode ser atribuída às diferenças de carga na superfície das membranas, devido ao pH da solução. Na Figura 6.11 apresenta-se o estudo do efeito do pH no fluxo de permeado.

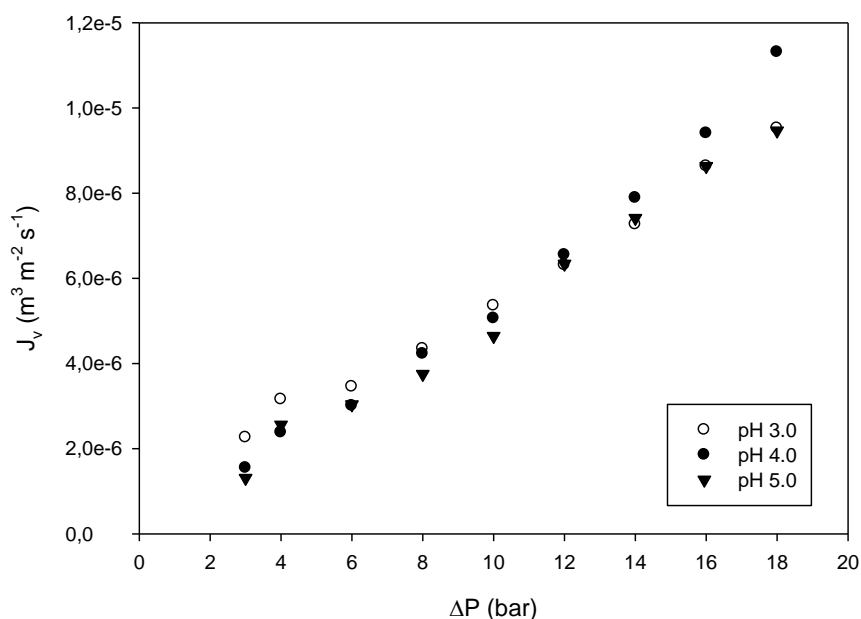


Figura 6.11 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar aplicada para pH de solução de 3, 4 e 5 (T =25°C, ~500 ppm Cr(III), membrana Desal 5 DK).

Observando a Figura 6.11 é possível afirmar que a alteração do pH não possui influência significativa no fluxo de permeado, uma vez que os seus valores apresentam-se muito próximos entre si para os vários valores de pH estudados. O mesmo resultado é reportado em Wang et. al. (2007).

Na Figura 6.12 encontra-se representado o efeito do pH da solução na rejeição do Cr(III) e SO_4^{2-} . Não foram testados valores mais elevados de pH devido à possibilidade de precipitação do crómio na forma de hidróxidos.

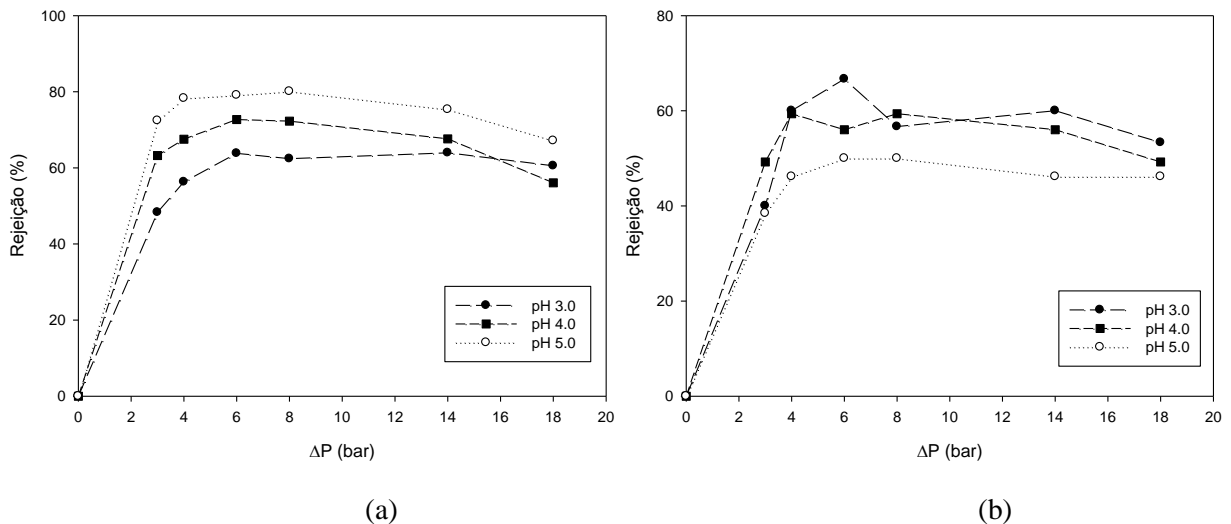


Figura 6.12 – Rejeição do (a) Cr(III) e (b) SO_4^{2-} em função da pressão transmembrar aplicada, para soluções de sulfato de Cr(III) de pH 3, 4 e 5 ($T = 25^\circ\text{C}$, ~ 500 ppm Cr(III), membrana Desal 5 DK).

A partir da análise da Figura 6.12 (a) é possível verificar que o aumento do pH da solução favorece a percentagem de rejeição do Cr(III) através da membrana. Na Figura 6.12 (b), sucede precisamente o oposto, com a rejeição dos iões SO_4^{2-} a diminuir com o aumento do pH da solução. Deve notar-se que, como mencionado anteriormente, o ponto isoelétrico da membrana Desal DK situa-se perto de 4,0. Assim, quando o pH de alimentação tiver o valor do ponto isoelétrico da membrana, a atração eletrostática entre a membrana e os iões é desprezável. Consequentemente, os iões não permeiam facilmente através da membrana. Contudo quando o pH de alimentação se situar acima ou abaixo deste ponto, a interação eletrostática pode contribuir significativamente para a seletividade da membrana. Deste modo os iões com carga contrária à membrana conseguem facilmente permear através da membrana. Com o intuito de manter o equilíbrio de balanço de cargas, os iões com a mesma carga das membranas também conseguem permear facilmente a membrana. Assim, valores de pH mais elevados deviam favorecer a permeação de Cr(III) através da membrana por atração eletrostática visto que a superfície da membrana está carregada negativamente. Contudo, o mecanismo de transporte de iões através da membrana é também baseado na exclusão de tamanhos. De facto, para estas condições de pH existem espécies como CrOH^{2+} , $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ devido à especiação do crómio. São espécies com maior massa molar que a do Cr(III) e provavelmente devem ser rejeitadas pela membrana, admitindo que o mecanismo por exclusão de tamanhos é mais preponderante que por atração eletrostática. As maiores rejeições de Cr(III) são obtidas portanto para valores de pH de 5.

6.2.2.3 – Efeito da Temperatura

Nesta etapa procedeu-se ao estudo do efeito da temperatura na operação da membrana, realizando experiências com uma solução de sulfato de crómio (III) a 25 e 40 °C. A medição dos fluxos de permeado foi efetuada aplicando uma pressão transmembranar de 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18 bar e a recolha de amostras do permeado para posterior análise das rejeições foi realizada a uma pressão transmembranar de 3, 4, 6, 8, 14 e 18 bar.

O efeito da variação da temperatura no fluxo de permeado apresenta-se na Figura 6.13.

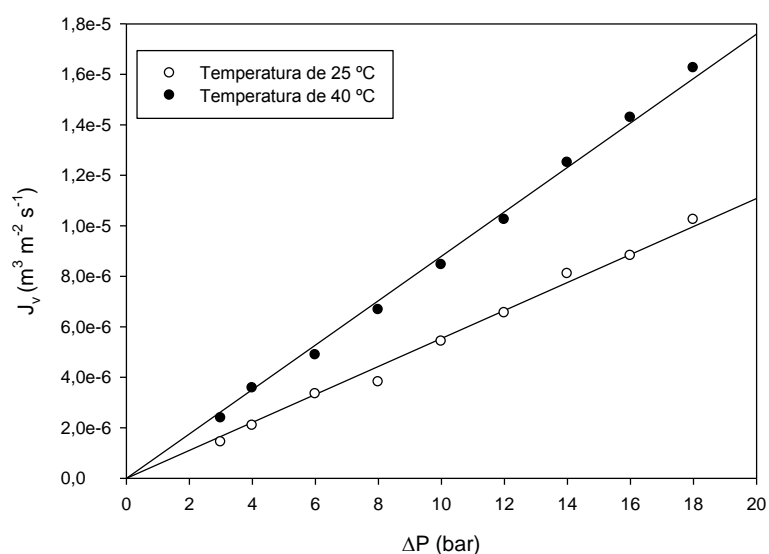


Figura 6.13 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para a solução de Sulfato de Cr(III) a uma temperatura de 25 e 40 °C (Composição da alimentação: ~600 ppm Cr (III), pH de 3 e membrana Desal 5 DK).

A Figura 6.13 mostra que o aumento da temperatura de operação, de 25 para 40°C, promove o aumento do fluxo permeado. As razões apontadas para explicar o sucedido prendem-se com a redução da viscosidade do solvente e o aumento do coeficiente de difusão do solvente na membrana (Religa *et al.*, 2011b).

Seguidamente apresenta-se na Figura 6.14 (a) e (b) o estudo da influência da alteração da temperatura nos coeficientes de rejeição para os iões Cr(III) e SO_4^{2-} , respetivamente.

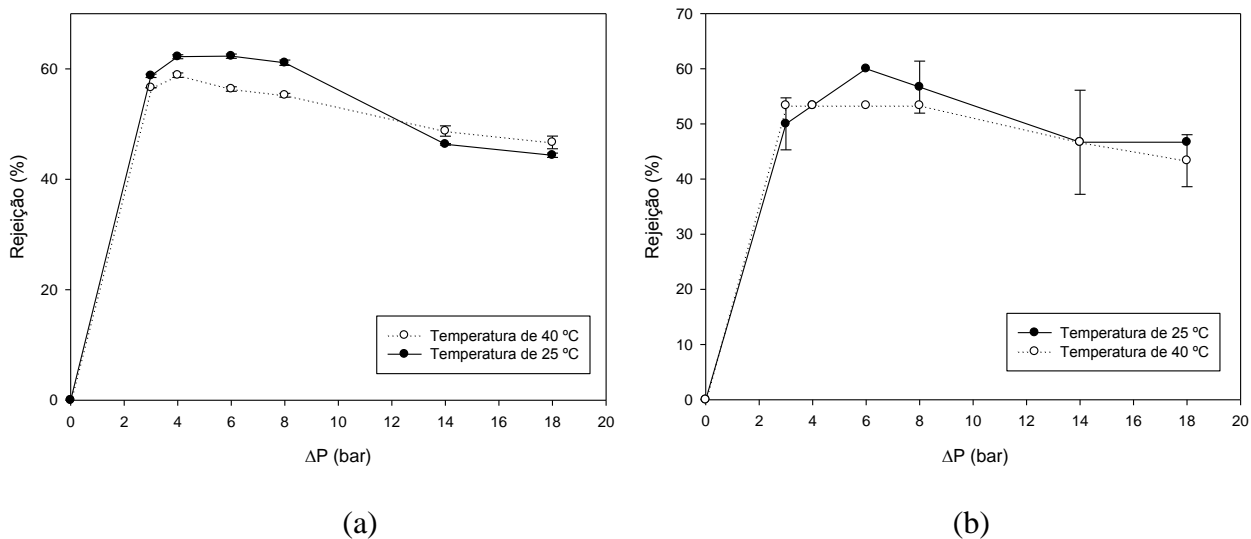


Figura 6.14 – Coeficiente de rejeição (a) Cr(III) e (b) SO_4^{2-} em função da pressão transmembranar, a uma temperatura de operação de 25 e 40 °C (Composição da alimentação: ~600 ppm Cr (III), pH= 3 e membrana Desal 5 DK).

Da Figura 6.14 (a) e (b) verifica-se que a rejeição quer do iões Cr^{3+} e SO_4^{2-} não varia consideravelmente com o aumento da temperatura. A diferença existente entre alguns valores poderá ser explicada pela existência de erros experimentais, nomeadamente os associados aos procedimentos realizados na determinação da concentração dos iões nas amostras recolhidas.

A independência do coeficiente de rejeição do Cr(III) face à variação da temperatura é reportada na literatura, nomeadamente nos artigos por Religa *et al.* (2011b) e Wang *et al.* (2007).

6.2.2.4 – Efeito da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$

Nesta secção, pretendeu-se avaliar a influência da concentração dos iões cloreto e sulfato no fluxo de permeado e no coeficiente de rejeição do Cr(III) durante o processo de nanofiltração.

O estudo da influência da concentração dos iões sulfato e cloreto no fluxo de permeado apresenta-se na Figura 6.15.

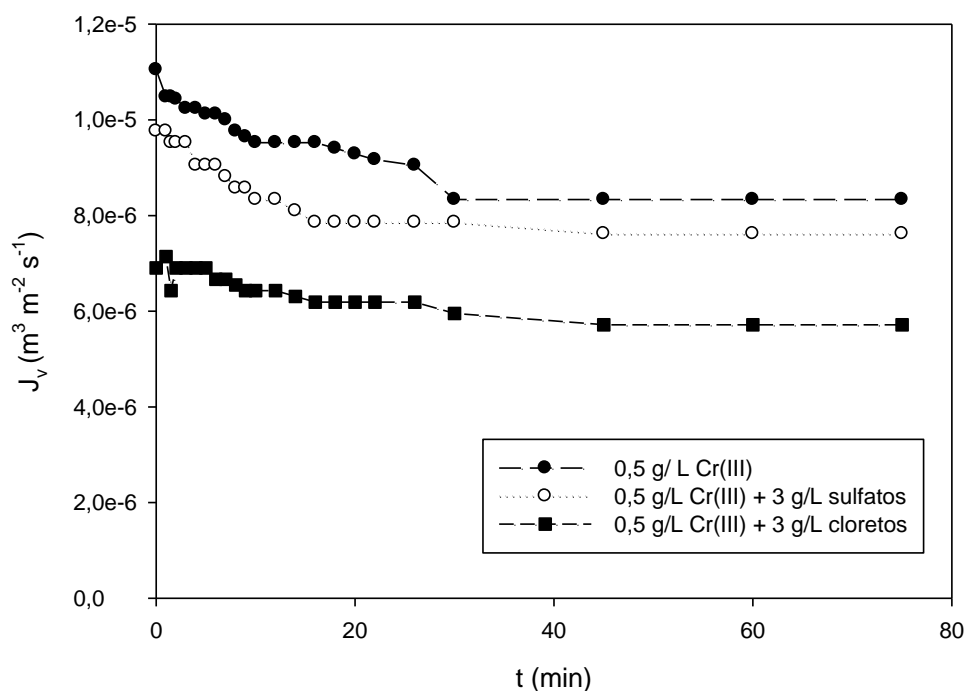
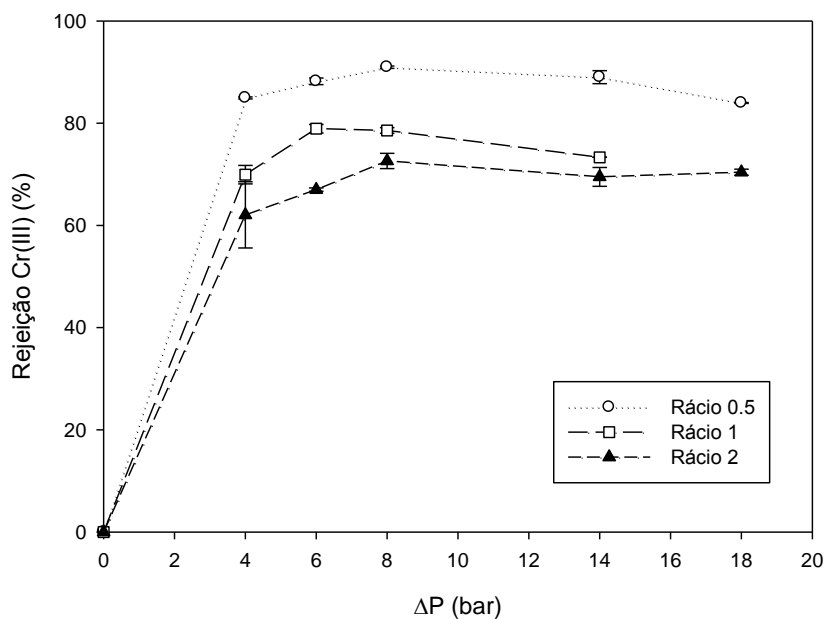


Figura 6.15 – Fluxo de permeado em função do tempo para diferentes concentrações de cloretos e sulfatos (T =25°C, pH = 2,6 e TMP = 10 bar, membrana TS80 (a)).

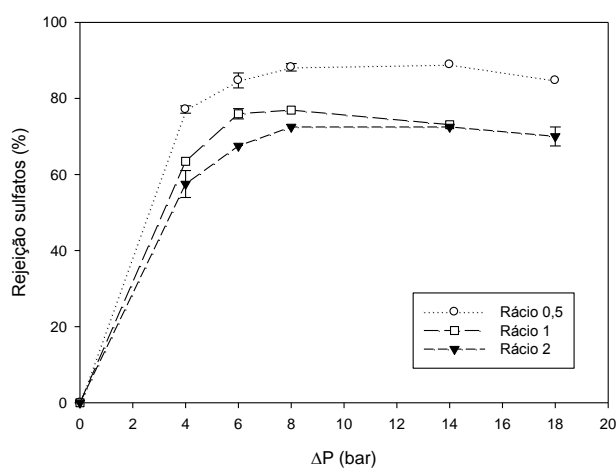
Na Figura 6.15 observa-se que o aumento da concentração de cloretos na solução de alimentação causa um elevado decréscimo do fluxo de permeado. Obteve-se uma redução de cerca de 31% do fluxo de permeado em relação à solução de Cr(III) que serve de base de referência. O elevado decréscimo do fluxo de permeado deve-se ao aumento do gradiente da pressão osmótica através da membrana causado pela elevada concentração de íons cloreto (Religa *et al.*, 2011a). Na mesma figura visualiza-se que o aumento da concentração de sulfatos na alimentação causa também uma diminuição do fluxo de permeado. Contudo, a redução do fluxo de permeado nesta situação foi de cerca de 9 % com base na solução de Cr(III) de referência, valor bem mais baixo em comparação com o anterior. Isto significa que o fenómeno de polarização é muito menor do que no caso dos íons cloretos (Religa *et al.*, 2011a).

Na Figura 6.16 o estudo da razão Cl^-/SO_4^{2-} (com concentrações baseadas em n° de equivalentes do ião) na rejeição do Cr(III), Cl^- e SO_4^{2-} . Nesta análise utilizou-se como referência uma solução de 0.5 g/L de Cr(III) e posteriormente foram adicionados à solução as quantidades necessárias de sulfato e cloreto para obter razões de Cl^-/SO_4^{2-} de 0,5, 1 e 2, respetivamente. É de notar que as rejeições das diferentes espécies envolvidas no caso da razão Cl^-/SO_4^{2-} de 1 a uma pressão de 18 bar não foram incluídas, uma vez que no decorrer da experiência a membrana a esta pressão começou a ter um comportamento anormal,

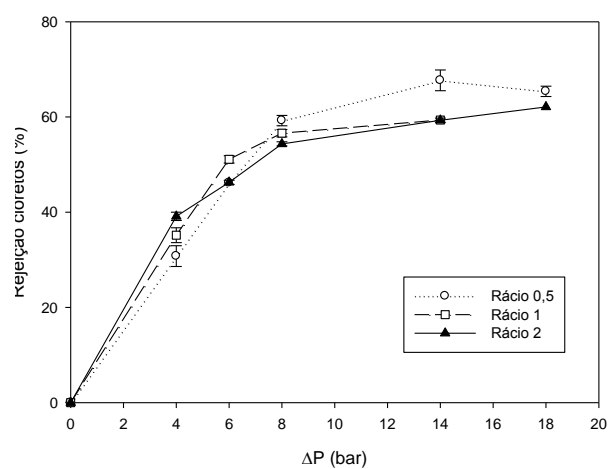
começando a aumentar a sua pressão para valores fora dos limites de segurança. Apesar de proceder à despressurização e voltando novamente a pressurizar o comportamento manteve-se, optando assim por desligar completamente o processo.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.16 – Rejeição dos íons (a) Cr(III), (b) SO_4^{2-} e (c) Cl^- em função da pressão transmembrana aplicada para a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,5, 1 e 2 ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,6$ e membrana TS80 (b)).

A alteração da composição da alimentação afeta significativamente a composição do permeado como se pode constatar através da Figura 6.16. Na Figura 6.16 (c) verifica-se a diminuição da rejeição de Cl^- à medida que a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ aumenta. O aumento da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ leva ao aumento da concentração inicial de íons cloreto na solução de alimentação,

contribuindo para o aumento da sua concentração nos poros da membrana e finalmente uma elevada concentração na corrente de permeado (menor rejeição de cloretos).

De acordo com o equilíbrio de Donnan, entre as duas fases aquosas separadas pela membrana, com carga negativa, o aumento da concentração de íão sódio (íão de carga oposta à da membrana) favorece a sua permeação através da membrana por atração eletrostática e conseqüentemente promove o transporte do íão cloreto para o lado do permeado de forma a manter a eletroneutralidade nas soluções adjacentes à membrana. Deste modo, no caso de uma elevada concentração de íões cloreto com carga negativa é possível que os íões Cr(III) atuem como íões ativos cobrindo a membrana de cargas (Religa *et al.*, 2011a).

Como resultado observa-se na Figura 6.16 (a) a diminuição da rejeição do Cr(III), de 90% para cerca de 70%, face ao aumento da razão Cl^-/SO_4^{2-} . Por este motivo, é desejável manter uma concentração baixa de íões cloreto na solução de alimentação para a obtenção de maior rejeição do Cr(III), isto é, concentração mais elevada de sal de crómio na corrente de retido. A Figura 6.16 (b) mostra a diminuição da rejeição dos íões sulfatos de 88% para aproximadamente 70% aquando a alteração da razão Cl^-/SO_4^{2-} de 0,5 para 2.

Com base nos resultados de Religa *et al.* (2011c), o aumento da concentração de íões cloreto no permeado é também possível devido à presença de uma apropriada concentração de íões sulfato na alimentação. O real aumento da concentração de cloretos no permeado só é possível através do aumento da concentração inicial destes na alimentação e na manutenção, para uma determinada concentração inicial de cloretos, uma determinada concentração de íões sulfato. Portanto, para o aumento da concentração de íões cloreto no permeado, mantendo um apropriado fator de concentração do Cr(III) durante a nanofiltração da mistura de sais a baixo valor de pH da solução, é necessário manter uma razão Cl^-/SO_4^{2-} inferior a 1.

Em suma no estudo da recuperação do sal de Cr(III), obtiveram-se as seguintes condições ótimas operatórias: pH da solução de 5, uma razão Cl^-/SO_4^{2-} menor do que 1 e uma temperatura $25 \pm 1^\circ C$.

6.3 – Integração da nanofiltração e permuta iónica

Nesta secção avalia-se o desempenho da integração da nanofiltração e permuta iónica para remover os íões Cr(III) de soluções aquosas. A permuta iónica irá funcionar como um pré-tratamento de remoção dos cloretos do efluente sintético e posteriormente a solução tratada irá

servir de alimentação a uma unidade de nanofiltração de modo a remover e a recuperar o sal Cr(III).

Na Figura 6.17 encontram-se representadas as curvas de saturação para a resina DIAION PA316 utilizando uma solução de alimentação com uma composição de 0,500 g/L de Cr^{3+} , 3 g/L de Cl^- e razão de iões $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 1 (em termos de concentrações de iões expressas em nº de equivalentes). O tempo estequiométrico calculado por intermédio das equações 3.6 e 3.7 foi de 19 min.

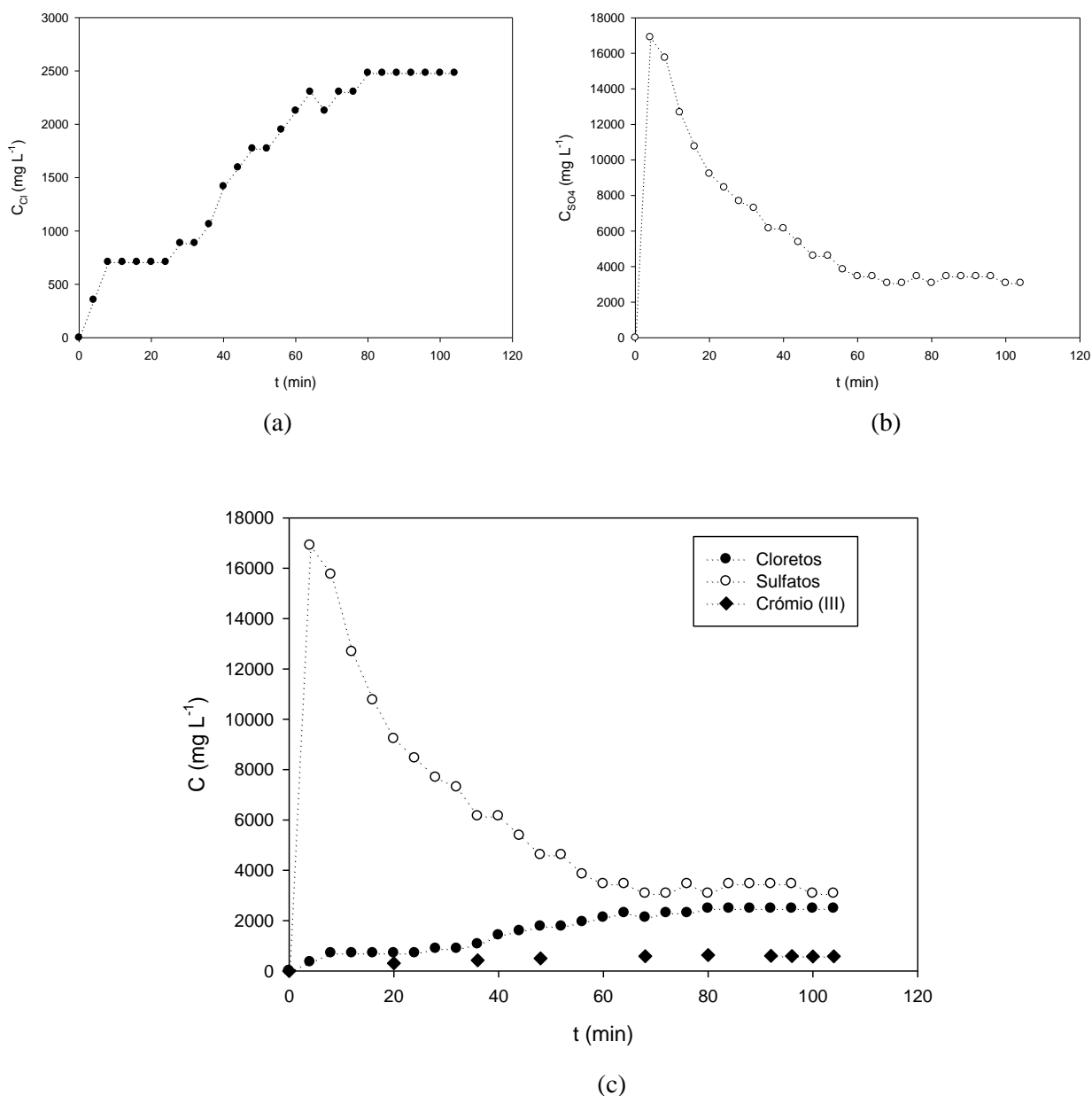


Figura 6.17 – Curvas de saturação da resina DIAION PA316 para (a) Cl^- , (b) SO_4^{2-} e (c) Cl^- , SO_4^{2-} e Cr(III) (Composição da alimentação: 500 $\text{mg}_{\text{Cr}^{3+}} \text{L}^{-1}$, 3013 $\text{mg}_{\text{Cl}^-} \text{L}^{-1}$ e 3458 $\text{mg}_{\text{SO}_4} \text{L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2,4$)

Na Figura 6.17 (a), tal como era previsto observa-se o aumento da concentração de iões cloreto ao longo do tempo, tendendo a sua concentração para valores próximos da concentração de cloretos na solução de alimentação. O inverso sucede no caso dos iões sulfato como apresentado na Figura 6.17 (b), cuja concentração diminui ao longo do tempo e se aproxima também para a concentração inicial de sulfato na alimentação, tal como era esperado. Quando se alimenta a coluna de permuta iónica contendo no seu leito a resina DIAION PA316 condicionada na forma sulfato, os iões sulfatos vão permutar com os iões cloretos presentes na solução. Daí que nos primeiros minutos se assista, à saída da coluna, de uma solução com elevada concentração de iões sulfatos, como se constata pelo máximo observado na Figura 6.17 (b). De seguida, vai observar-se o declínio da concentração de iões sulfatos para os valores de alimentação, à medida que a resina vai ficando saturada em iões cloreto. No caso dos cloretos, no início estes estão a ser adsorvidos na resina, e só começam a emergir da coluna quando a resina já se encontrar saturada. Da Figura 6.17 (c) verifica-se que a concentração de Cr(III) se manteve praticamente constante ao longo do tempo, o que vai de encontro à natureza do sistema, uma vez que se está na presença de uma resina aniónica e como tal a concentração dos catiões Cr(III) deverá permanecer inalterada porque os co-iões (iões de carga idêntica ao ião associado ao grupo funcional de resina - SO_4^{2-}) não são permutados.

Na Figura 6.18 é possível observar o estado da resina numa coluna de leito fixo, no início e no fim da experiência de saturação.

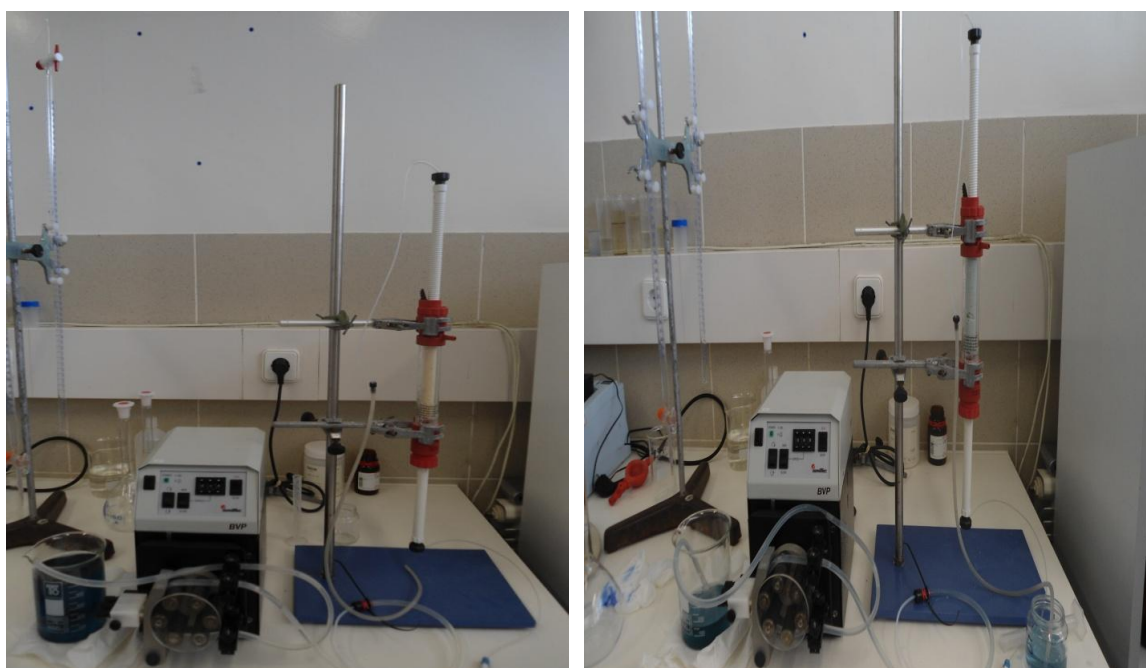


Figura 6.18 – Imagens da resina DIAION PA316 durante a operação de saturação leito fixo.

A partir das curvas representadas na Figura 6.17 (a) e (b) foi possível determinar valores da razão de iões $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ na solução à saída da coluna e deste modo selecionar o menor valor, uma vez que se pretendia operar a nanofiltração com uma solução de alimentação contendo a concentração mais baixa possível de iões Cl^- e simultaneamente mais elevada de iões SO_4^{2-} . Como já mencionado anteriormente, o sal de sulfato permeado através da membrana pode ser reintroduzido no processo de modo a ser útil na etapa de regeneração da resina de permuta iónica. Obtiveram-se os valores para razão de iões $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,082, 0,092, 0,113 e 0,168 correspondentes aos tempos de 12, 20, 32 e 42 min, respetivamente. Assim sendo, o valor selecionado de $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ foi de 0,082.

Na Figura 6.19 mostram-se as rejeições de iões sulfato, Cr(III) e cloretos em função da pressão transmembranar no processo NF, para uma solução de alimentação simulada laboratorialmente com razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,082.

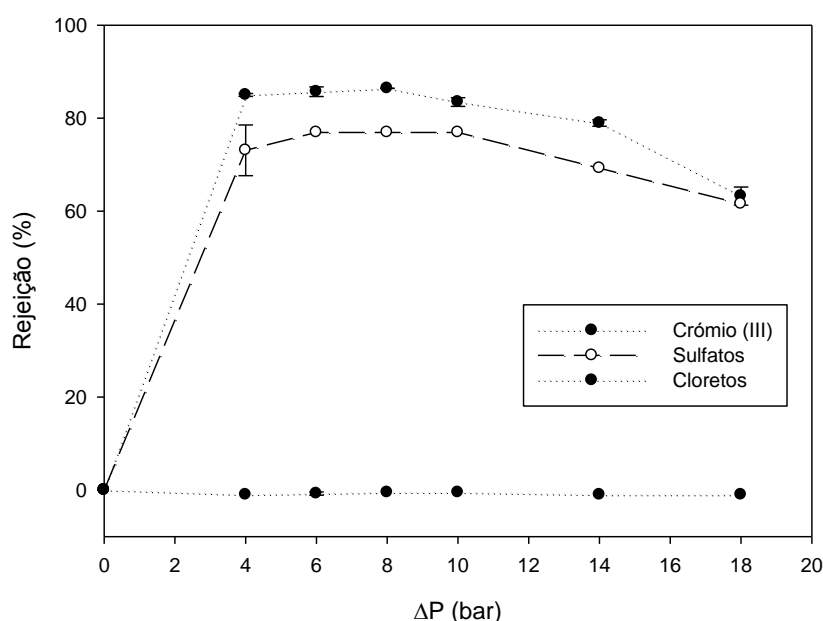


Figura 6.19 – Rejeição em função da pressão transmembranar aplicada (Composição da alimentação: $500 \text{ mg}_{\text{Cr}^{3+}} \text{ L}^{-1}$, $1386 \text{ mg}_{\text{SO}_4} \text{ L}^{-1}$ e $84,3 \text{ mg}_{\text{Cl}} \text{ L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,3$ e membrana TS80 (b)).

Da Figura 6.19, constata-se que nas presentes condições de operação, a rejeição de Cr(III) é bastante elevada, situando-se próxima dos 90%. A rejeição dos iões sulfatos é também elevada, chegando a obter-se valores de 77% para as pressões intermédias. A rejeição dos iões cloretos é negativa, podendo-se afirmar que estes permeiam facilmente através da membrana. Os iões sulfato que não são rejeitados pela membrana farão parte da composição da corrente de permeado, que irá servir posteriormente para a etapa de regeneração da resina.

Na Figura 6.20 mostra-se um esquema da integração do processo de permuta iónica e nanofiltração. Em sumo, pretende-se que a solução de alimentação dê entrada na coluna 1 de permuta iónica, que contém a resina DIAION PA316 condicionada na forma de sulfato. Os cloretos da solução de alimentação permutam com os iões sulfato da resina, obtendo-se uma solução à saída da coluna pobre em cloretos. Esta serve de alimentação à unidade de NF, obtendo-se uma corrente de retido rica em Cr(III) e iões sulfato e uma corrente de permeado rica em iões sulfato e iões sódio. A primeira servirá para ser utilizada num novo banho de curtume e a segunda para a fase de regeneração da resina na coluna 2. A coluna 2 posicionada em série tem a funcionalidade de regenerar a resina, saturada em cloretos, da coluna 1.

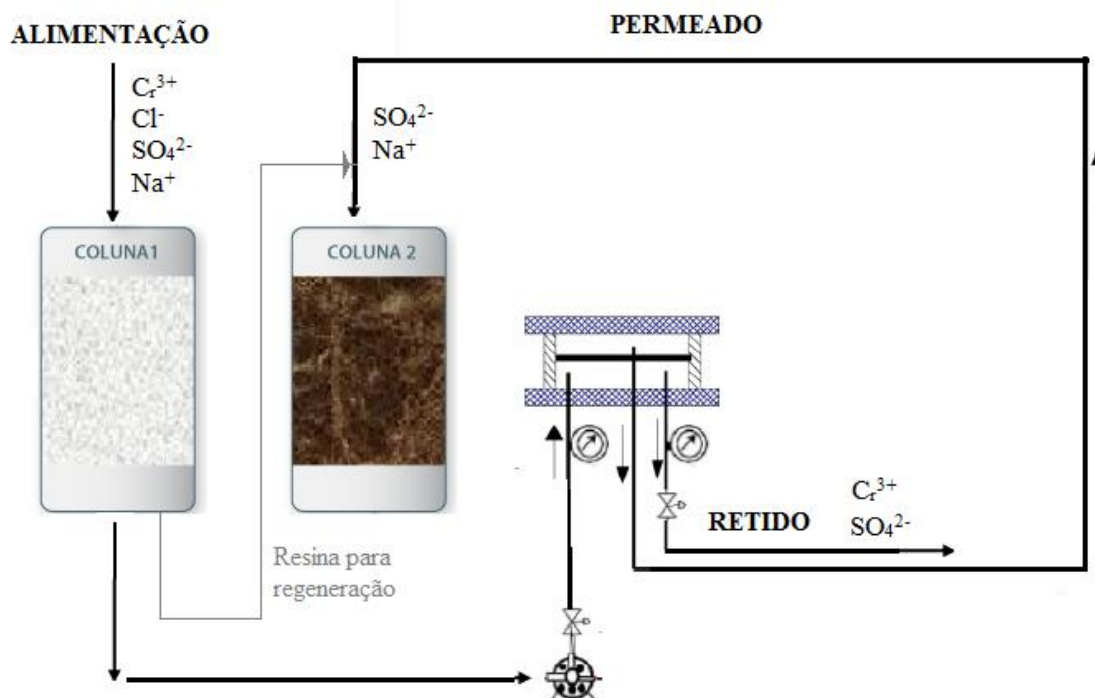


Figura 6.20 – Esquema do sistema da integração da permuta iónica e nanofiltração.

7. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

Um dos principais objetivos deste trabalho consistiu no estudo de separação/recuperação de íons de Cr(III) de efluentes sintéticos utilizando a integração da nanofiltração com o processo de permuta iónica. Nesse sentido procedeu-se à avaliação do equilíbrio de permuta iónica do sistema binário $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ utilizando a resina aniónica DIAION PA316, bem como ao estudo do efeito de parâmetros operatórios na separação seletiva de íons Cl^- e SO_4^{2-} por nanofiltração.

Na primeira fase de estudo verificou-se que o aumento da massa de resina proporcionou um aumento da percentagem de remoção de cloretos da solução, mas a quantidade de cloretos adsorvidos por unidade de massa de resina diminuiu. Obteve-se o valor de $115,5 \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \text{g}_{\text{resina}}^{-1}$ para a capacidade total de permuta iónica da resina. Na avaliação do efeito da concentração de íons cloreto em solução, concluiu-se que a concentração inicial de 0,2 N de NaCl era a mais adequada para ser utilizada nos estudos subsequentes. Foi possível verificar também que o pH de equilíbrio se mantém constante ao longo do processo de permuta iónica. O fator de separação, $\alpha_{\text{Cl}^-\text{SO}_4^{2-}}$, revelou ser dependente da concentração total da solução, o que permite concluir que o comportamento do sistema de permuta $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ com a resina é não ideal. O aumento da temperatura diminuiu a capacidade de equilíbrio de permuta iónica, sugerindo que a interação entre os cloretos e os sulfatos é de natureza exotérmica. Adicionalmente, conclui-se que a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ igual a 2 favorece a afinidade entre a resina e o íon Cl^- .

Ao nível do processo de nanofiltração, a análise do efeito da concentração inicial, do pH, da temperatura e da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ foram considerados os parâmetros operatórios mais importantes. Assim, à medida que a concentração de Cr^{3+} aumenta, a rejeição, quer de Cr(III) quer de SO_4^{2-} , diminuiu. A alteração do pH não influenciou o fluxo de permeado mas, por outro lado, valores de pH mais elevados favoreceram a rejeição do Cr(III) e do SO_4^{2-} . O valor de pH de 5 proporcionou as rejeições de Cr(III) mais elevadas. O aumento da temperatura de operação, de 25 para 40°C, conduziu ao aumento do fluxo permeado. Não se verificou a influência da temperatura na rejeição dos íons Cr(III) e SO_4^{2-} . No estudo da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, o aumento da concentração de cloretos e sulfatos na solução de alimentação causou uma redução de 31% e 9% no fluxo de permeado, respetivamente. Concluiu-se assim, que o fenómeno de polarização foi muito maior no caso dos íons cloretos. Para o aumento da concentração de íons cloreto no permeado, mantendo um apropriado fator de concentração do

crómio (III) durante a nanofiltração da mistura de sais a baixo valor de pH da solução, é necessário manter uma razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ inferior a 1.

A integração da nanofiltração com a permuta iónica, permitiu seleccionar a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,082. Nestas condições, a nanofiltração apresentou uma rejeição de Cr(III) e de SO_4^{2-} próxima dos 90 e 77 %, respetivamente. A rejeição dos iões cloretos foi negativa, ou seja, estes iões permeiam facilmente através da membrana.

Em conclusão, o processo de integração da nanofiltração com o processo de permuta iónica foi muito satisfatório, obtendo-se elevadas rejeições de crómio (III) e de sulfato que podem contribuir para uma eficiente recuperação do sal de Cr(III). Ao mesmo tempo permitiu a recuperação de iões sulfato e iões sódio na corrente de permeado, úteis na etapa de regeneração da resina.

Trabalho futuro

Perante trabalhos desta natureza, existem sempre aspetos suscetíveis de serem explorados no futuro de modo a aperfeiçoar a eficácia das tecnologias.

Tendo em conta que os resultados obtidos foram alcançados a partir da utilização de um efluente sintético, considera-se de grande interesse aplicar o estudo a um efluente real, de modo a averiguar o desempenho das tecnologias em efluentes com uma composição mais complexa.

A nível da permuta iónica, seria importante testar outras resinas aniónicas de modo a possibilitar a realização de um estudo comparativo no tratamento do efluente. O referido estudo teria uma importância acrescida devido à escassez de informação na literatura no que respeita à utilização de resinas desta natureza para o efeito pretendido. No mesmo contexto, era pertinente a modelação dos dados obtidos para posterior cálculo da constante de equilíbrio que caracteriza o sistema.

Nomenclatura

A	Área da secção reta (m^2)
A^{Z_A}	Contra ião A
B^{Z_B}	Contra ião B
C_i	Concentração de equilíbrio da espécie i na solução ($meqv L^{-1}$)
\bar{C}_A	Concentração de equilíbrio da espécie A na resina ($meqv L^{-1}$)
C_B	Concentração de equilíbrio da espécie B na solução ($meqv L^{-1}$)
\bar{C}_B	Concentração de equilíbrio da espécie B na resina ($meqv L^{-1}$)
C_F	concentração do soluto na alimentação ($mg L^{-1}$)
C_P	concentração do soluto no permeado ($mg L^{-1}$)
C_R	concentração do soluto no retido ($mg L^{-1}$)
C_T	Concentração total ($meqv L^{-1}$)
J_v	fluxo de permeado ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
$K_{A,B}$	Constante de equilíbrio aparente ou coeficiente de seletividade
L	Comprimento do leito (m)
L_P	Permeabilidade da membrana (m)
M	massa molar do soluto ($g mol^{-1}$)
n	número de moles dissociados
Q	Caudal volumétrico ($m^3 s^{-1}$)
q_i	quantidade de ião permutado ($meqv g^{-1}_{resina}$)
q_{max}	capacidade total de operação da resina ($meqv g^{-1}_{resina}$)
R	coeficiente de rejeição aparente (%)
R_a	resistência causada pela adsorção (m^{-1})
R_g	resistência da camada gel (m^{-1})
R_m	resistência intrínseca da membrana (m^{-1})
R_p	resistência devido à polarização da concentração (m^{-1})
T	Temperatura absoluta (K)
t_{BP}	Ponto de rutura (s)
t_E	Tempo de exaustão (s)
t_{ST}	Tempo estequiométrico (s)
V	Volume de solução (L)
X_i	fração em termos equivalentes para cada espécie na fase fluida
Y_i	frações em termos equivalentes para cada espécie na fase sólida
Z_A	Valência iónica da espécie A
Z_B	Valência iónica da espécie B

Símbolos gregos

α	Fator de separação
ε	Porosidade do leito
ΔG^0	Varição de energia livre ($J mol^{-1}$)
ΔH^0	Varição de entalpia ($J mol^{-1}$)
ΔP	Diferença de pressão na membrana (bar)
ΔS^0	Varição de entropia ($J mol^{-1}K^{-1}$)
$\Delta \pi$	Pressão osmótica (bar)
μ	Viscosidade da solução (Pa s)
ξ	Fator de capacidade
τ	Tempo de passagem (s)

8. Referências Bibliográficas

Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., Lovitt, R. W, Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability, *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 234–240.

Badawy, A. A., Shokry, S. A., Ismail, A. A., Zeiada Mai. S., Study on The Removal of Iron (III) and Chromium (III) from Aqueous Streams Using Inorganic Nanofiltration Membrane, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 5 (2011) 236-243.

Boss, C. B., Fredeen, K. J., Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Norwalk: Perkin-Elmer Corporation, 1997.

Cassano, A., Pietra, L. D., Drioli, E., Integrated Membrane Process for the Recovey of Chromium Salts from Tannery Effluents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6825-6830.

Cavaco, S., Fernandes, S., Quina, M. Q., Ferreira, L. M. (2007). Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 634-638.

Mitsubishi chemical corporation, DIAION: MANUAL OF ION EXCHANGE RESINS AND SYNTHETIC ADSORBENT, 1995.

Das, C., Patel, P., De, S., DasGupta, S., Treatment of tanning effluent using nanofiltration folowed by reverse osmosis, *Separation Purification Technology* 50 (2006) 291-299.

Decreto - Lei n.º236/98 de 1 de Agosto. Diário da República nº 176/98 – I Serie-A. Ministério do Ambiente. Lisboa

Edebali, S., Pehlivan, E. , Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 161–166.

Esmaili, A., Vazirinejad, R., Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process., *American Journal of Applied Sciences* 2 (2005) 1471-1473.

Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M., Pizzichini, M., Chromium (III) salts recovery process from tannery wastewaters, *Desalination* 108 (1996) 183-191.

Fahim, N. F., Barsoum, B. N., Khalil, M. S., Removal of chromium (III) from tannery wastewater using actived carbon from sugar industrial waste, *Journal of Hazardous Materials* , B136 (2006) 303-309.

Faria, T., Medição Experimental e Modelação de Permuta. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, (2006).

- Ferreira, L. M., Romão, I. S., Quina, M. J. , Equilibrium and kinetic studies on removal of Cu (II) and Cr (III) from aqueous solutions using a chelating resin, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 277-286.
- Ferreira, T., Utilização de titanossilicato ETS-4 na remoção de Cd (II) em solução aquosa. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Aveiro, (2007).
- Gomes, S., Cavaco, S., Quina, M., Gando-Ferreira, L., Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis, *Desalination* 254 (2010) 80-89.
- Guo, Z., Zhang, G., Fang, J., Dou, X., Enhanced chromium recovery from tanning wastewater, *Journal of Cleaner Production* 14 (2006) 75-79.
- Guo, Z.-R., G., Z., Fang, J., Dou, X., Enhanced chromium recovery from tanning wastewater, *Journal of Cleaner Production* 14 (2006) 75-79.
- Helfferrich, F. G. ,Ion Exchange. New York: Courier Dover Publications, (1962).
- Helfferrich, F., Ion Exchange. New York: Dover Publication, (1995).
- INETI. Guia Técnico do Sector dos Curtumes. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa, (2000).
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G., Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier (2006).
- Jordão, C. P., Silva, A. C., Pereira, J. L., Brune, W. , CONTAMINAÇÃO POR CRÓMIO DE ÁGUAS DE RIOS PROVENIENTE DE CURTUMES EM MINAS GERAIS, *QUÍMICA NOVA* , 22 (1999) 47-52.
- Kocaoba, S., Akcin, G., Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2, *Talanta* 57 (2002) 23-30.
- Lv, L., Sunb, P., Gub, Z., Dub, H., Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1444–1449.
- Morais, L. C., Avaliação da Tratabilidade de Efluentes da Indústria de Curtumes por Oxidação Química e Biológica. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, Porto, (2005).
- Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology (2^a Edição). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, (1996).
- Nghiem, L. D., Removal of emerging trace organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis. University of Wollongong, School of Civil, Mining and Environmental, Australia, (2005).
- Ortega, L. M., Lebrun, R., Noel, I. M., Hausler, R., Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents, *Separation Purification Technology* , 44 (2005) 45-52.

Pabby, A., Rizvi, S., Sastre, A., Handbook of membrane separations; chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications, Taylor& Francis Group, New York, (2009).

Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. (s.d.). Obtido em 7 de Agosto de 2013, de <http://labvirtual.eq.uc.pt/>

Portaria n.º 512/92 de 22 de Junho. Diário da República n.º 141/92 – I Série-B. Ministérios da Agricultura, da Saúde e do Ambiente e Recursos Naturais. Lisboa.

Rao J. R., C. N., T., R., Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather, Journal of Cleaner Production , 11 (2003) 591-599.

Religa, P., Kowalik, A., Gierycz, P., A new approach to chromium concentration from salt mixture solution using nanofiltration, Separation and Purification Technology 82 (2011c) 114-120.

Religa, P., Kowalik, A., Gierycz, P., Application of nanofiltration for chromium in the tannery wastewater, Journal of Hazardous Materials 186 (2011a) 288-292.

Religa, P., Kowalik, A., Gierycz, P., Effect of membrane properties on chromium (III) recirculation from concentrate salt mixture solution by nanofiltration, Desalination 274 (2011b) 164-170.

Rengaraj, S., Yeon, K., Moon, S., Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, Journal of Hazardous Materials B87 (2001) 273-287.

Scott, K., Handbook of Industrial Membranes (1ª Edição), Oxford, UK: Elsevier Science Publishers, Ltd, (1995).

Shalan, H. F., Sorour, M. H., Tewfik, S. R., Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes, Desalination 141 (2001) 315-324.

Verliefde, A., Cornelissen, E., Heijman, S., Verberk, J., Amy, G., Bruggen, B., The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration., Journal of Membrane Science , 322 (2008) 52–66.

Wang, Z., Liu, G., Fan, Z., Yang, X., Wang, J., Wang, S., Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration, Journal of Membrane Science 305 (2007) 185–195.

Zagorodni, A., Ion Exchange Materials: Properties and Applications (1ª Edição), UK: Elsevier, (2007).

Zhou, H., & Smith, D., Advanced technologies in water and wastewater, J. Environ. Eng. Sci I (2002) 247-264.

Anexos

Anexo A – Informação adicional sobre a indústria de curtumes.

Tabela A.1 - Quantidade de água residual descarregada por tonelada de pele produzida. (Rao *et al.*,2003)

Operação	Quantidade (m ³)
Molho	9,0-12,0
Caleiro	4,0-6,0
Desencalagem	1,5-2,0
Piquelagem	1,0-1,5
Curtume	1,5-2,0
Neutralização	1,0-1,5
Acabamentos	1,0-2,5
Lavagens	11,5-13,0

Etapas de Processamento de Peles

Os processos dividem-se geralmente em três fases, podendo as empresas a operar no setor realizá-las todas ou apenas atuar em algumas delas.

- I- Fase da Ribeira:** consta numa sequência de operações de preparação da pele para o curtume. As operações realizadas podem ser de natureza química (por via húmida) e mecânica. Destacam-se a dessalinização da pele, a remoção do pêlo no caleiro, a remoção dos tecidos adiposos, das aparas e por vezes do crute. Dá-se posteriormente a preparação para o curtume por desencalagem (remoção gradual da cal utilizada no caleiro). É uma fase muito consumidora de água (normalmente 18-35 m³ por tonelada de pele salgada alimentada).
- II- Fase de Curtume:** A fase de curtume propriamente dito realiza-se nesta fase com recurso a agentes de curtimenta apropriados, por norma o crómio. Esta fase envolve um consumo de água menor (1-3 m³/ton pele salgada).
- III- Fase de Pós-Curtume e Acabamentos:** Realizam-se operações para conferir as propriedades finais ao couro e eliminar os defeitos. As operações podem ser mecânicas (rebaixamento ou desbaste para equalizar a espessura, aparção, lixagem) ou físico-químicas em meio húmido, na qual constam o Recurtume, tingimento e engorduramento com recurso a cerca de 5-10 m³/ton pele salgada.

De seguida apresenta-se uma descrição mais pormenorizada das operações que constam na fase da Ribeira, Curtume e Pós-Curtume e Acabamentos.

- **FASE DA RIBEIRA**

Molho: Realiza-se a dissolução do sal e reidratação da pele. De modo a acelerar o processo, recorre-se a agentes molhantes, emulsionantes e enzimas, em banhos com um excesso de água. Deste processo resulta um licor salino sujo, contendo gorduras, sangue, pedaços de pele desagregados, entre outros.

Caleiro ou Calagem: Nesta etapa procede-se à remoção do pêlo, sendo este pulverizado e dissolvido num banho de sulfureto de sódio e cal. O sulfureto atua sobre a queratina do pêlo e da camada epidérmica promovendo a sua degradação química por intermédio da destruição das pontes de enxofre que estabilizam a proteína. Ao mesmo tempo, dá-se a abertura da estrutura fibrosa da pele de modo a promover o acesso dos reagentes de curtimento na fase seguinte. Alguns reagentes auxiliares podem ser utilizados (aminas, soda). Esta operação possui elevados consumos de água, resultando um efluente alcalino com elevada carga orgânica e sulfureto de sódio. (responsáveis por cerca de 50% do teor total de CQO e CBO₅ no efluente final).

Descarnagem, Aparação e Divisão: Na descarnagem são removidos os tecidos adiposos da pele e a matéria subcutânea remanescente, resultando um resíduo sólido, os carnazes ou tripa. Nesta fase pode também ser efetuada a aparação, que consiste no corte manual das zonas laterais da pele. Na operação de divisão realiza-se a separação da pele em duas camadas, uma interior denominada crute (com menor valor) e outra exterior que constitui a camada principal que continua na linha do processo.

Desencalagem e Confitagem: A desencalagem destina-se à neutralização da cal presente na pele por intermédio da utilização de sais de amónio e por vezes ácidos orgânicos fracos. Assim, consegue-se a remoção de parte substancial dos agentes alcalinos retidos na pele sem que haja perda da estrutura relaxada adquirida na calagem. Quanto á Confitagem, esta operação confere a macieza necessária à pele por ação de agentes amaciadores e enzimas. A pele nesta fase denomina-se habitualmente por pele em tripa. As águas residuais provenientes destas operações contêm algum teor em azoto amoniacal.

Desengorduramento: Por norma só é realizada no tratamento de peles de suíno, ovino e caprino, não constando no processo de processamento de peles de bovino. Utilizam-se solventes orgânicos ou desengorduramento aquoso.

- **FASE DE CURTUME**

Piquelagem: O objetivo desta operação é o de criar as condições físico-químicas para uma eficiente difusão do agente de curtimenta (geralmente o crómio) na pele, evitando a sua imobilização precoce por precipitação. Recorrem-se a banhos salinos, com cloreto de sódio, contendo ácido sulfúrico, com o intuito de eliminar o carácter alcalino ainda presente na pele. As águas residuais geradas nesta fase são acídicas.

Curtime: Trata-se da operação central de todo o processo de curtimenta, em que o reagente de curtime, normalmente o crómio trivalente adicionado como sulfato básico de crómio, reage com o colagénio da pele, fixando-se na forma de um complexo com os grupos carboxílicos terminais das cadeias de aminoácidos. A reação em questão atribui à pele um carácter imputrescível e as propriedades adequadas à sua posterior utilização. A esta operação são adicionados agentes basificantes lentos (MgO, dolomite) com o intuito de controlar o pH em limites tais (3-4) que possibilitem maximizar o rendimento da operação, impedindo que ocorra a precipitação do crómio como hidróxido. Geram-se licores esgotados contendo crómio, no entanto no caso de descarregados e tratados na ETAR, são produzidas lamas com crómio. As peles curtidas nesta fase apresentam uma tonalidade azul, daí a designação de *wet-blue*.

Escorrimento: As peles são escorridas com recurso a máquinas de rolos com feltros para o efeito.

- **FASE DE PÓS-CURTUME E ACABAMENTOS**

Divisão e Rebaixamento/Desbaste: Na operação de divisão é removida a camada interior da pele (de menor valor). No rebaixamento realiza-se o acerto final da espessura da pele por desbaste da parte interior. Estas etapas servem essencialmente para conferir as dimensões adequadas, a uniformidade e as propriedades finais do couro. Geram-se resíduos com crómio, denominados na linguagem comum do setor por raspas azuis.

Recurtume, Tingimento e Engorduramento: Constituem a única etapa húmida da fase de pós-curtume, na qual se processa o complemento do curtime utilizando o mesmo ou outros agentes de curtimenta. As peles são também tingidas com por exemplo anilinas e engorduradas com óleos de natureza vegetal, animal ou mineral. Envolvem um consumo médio de água de 7 m³/ton pele salgada.

Estiragem e secagem: A estiragem das peles é realizada com o objetivo de eliminação de rugas e posteriormente procede-se à secagem em máquinas de vácuo ou uma secagem natural ao ar. A pele obtida nesta etapa é denominada *crust*.

Operações mecânicas finais (Abrandamento, Aparação, Lixagem e Prensagem): Possuem o objetivo de conferir as propriedades finais á pele e eliminar possíveis defeitos ainda existentes. Geram-se as aparas azuis e as poeiras, resultantes da aparação e lixagem, respetivamente.

Acabamentos: Conferem certas características à pele que determinam a sua aparência final (cor superficial, macieza, brilho, textura). Recorre-se a agentes de superfície como tintas, pigmentos, ceras, entre outros.

Classificação e Medição: Finalmente as peles são classificadas e medidas para posterior comercialização.