

**CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
DOUTORADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODIÁLISE NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DO SETOR DE  
GEMAS DO RIO GRANDE DO SUL**

Maria de Lourdes Martins Magalhães

Lajeado, dezembro de 2016

Maria de Lourdes Martins Magalhães

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODIÁLISE NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DO SETOR DE  
GEMAS DO RIO GRANDE DO SUL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para obtenção do grau de Doutora em Ambiente e Desenvolvimento na área de concentração Tecnologia e Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Stülp  
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Miranda Ethur

Lajeado, dezembro de 2016

Maria de Lourdes Martins Magalhães

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODIÁLISE NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DO SETOR DE  
GEMAS DO RIO GRANDE DO SUL**

A Banca examinadora abaixo aprova a Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Doutor em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração Tecnologia e Ambiente.

Prof<sup>a</sup>. Dra. Simone Stülp - Orientadora  
Centro Universitário Univates

Prof. Dr. Eduardo Miranda Ethur - Coorientador  
Centro Universitário Univates

Profa. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Wolmir José Bockel  
Centro Universitário Univates

Prof. Dr. Odorico Konrad  
Centro Universitário Univates

Lajeado, dezembro de 2016

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para  
que eu chegasse até essa etapa de minha vida e que  
sempre acreditaram em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

A realização desse trabalho, após um período de força e persistência, não teria sido possível sem colaboração em momentos distintos. Assim, gostaria de agradecer:

À Luz Divina que me ilumina, orienta e fortalece ao longo da minha caminhada.

À professora Simone Stülp, orientadora, pela paciência na orientação, incentivo, competência, dedicação e amizade que tornaram possível a conclusão desse trabalho;

Ao professor Eduardo Miranda Ethur, coorientador, pela orientação, competência, amizade e estímulo durante o trabalho;

À Verônica Radaelli Machado, um anjo durante esses anos, pelo valioso auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Gustavo Greve pelo auxílio e contribuições durante a pesquisa;

Aos professores e colegas do PPGAD, pelos ensinamentos, ajuda e amizade;

Aos pesquisadores do NEMP/UNIVATES, pelas contribuições na pesquisa e tecnologia;

À Ana Paula Coutinho, secretária do PPGAD pela competência e presteza nos momentos de dúvidas em intermináveis emails;

À UNIVATES e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento da bolsa de estudo do Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares (PROSUP).

À empresa Ediane Santana ME (Gonsan Pedras) por permitir e comprometer-se com o desenvolvimento da pesquisa;

Às amigas Cristiane Musa e Silvana Rodrigues, pela amizade, apoio e auxílio no trabalho;

À amiga Dalva Lago pela inestimável força durante esse período;

Aos meus amigos e familiares, pelo apoio, compreensão e incentivo durante essa jornada;

Aos meus filhos, pela paciência e incentivo nos momentos difíceis;

Por fim, a quem acreditou, incentivou, auxiliou, ouviu, compreendeu e compartilhou da minha caminhada, e a mim, por lutar até o fim, mesmo com tantos desafios enfrentados durante esse período e por acreditar na realização desse trabalho.

*"Apesar de nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles." (Augusto Cury)*

*"A vida é feita de escolhas: ninguém conhece os caminhos do vento nem as forças invisíveis que governam o desenrolar da vida."*

## RESUMO

O Brasil destaca-se em termos mundiais pela variedade de gemas em seu solo. O estado do Rio Grande do Sul (RS) apresenta um dos maiores centros de produção gemológica do país. Gemas como a ágata podem ser naturais ou produzidas, na maioria das vezes, por processos de tingimento com corantes. Essas operações vêm avançando nos últimos anos, gerando consideráveis volumes de efluentes líquidos contendo íons de vários metais e alta carga orgânica, manifestando por isso, uma preocupação ambiental, já que esses corantes são potenciais contaminantes. Dessa forma, surge a necessidade do tratamento desses efluentes com o propósito de minimizar a concentração dos poluentes em questão. Os processos convencionais de tratamento dos efluentes, além de utilizarem grandes quantidades de produtos químicos, podem originar um grande volume de resíduos tóxicos. A eletrodialise (ED) é uma técnica de separação por membranas, na qual espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas seletivas por ação de um campo elétrico. A técnica possibilita o emprego no tratamento de efluentes pela remoção de eletrólitos, demonstra uma economia de energia além de vislumbrar a possibilidade de recuperação dos metais e reúso da água. Neste sentido, o objetivo do presente projeto foi realizar uma avaliação da técnica de ED no tratamento de efluentes do sistema de tingimento de ágatas do RS como uma tecnologia limpa. Dessa forma, foram desenvolvidas etapas com início na determinação da corrente limite e estudo do transporte de íons do processo a partir de curvas corrente-potencial e ensaios cronopotenciométricos. Os experimentos foram realizados em uma célula com 3 compartimentos separados por membranas íon seletivas e com o auxílio de quatro eletrodos, onde dois eram de Ag / AgCl em um capilar de Luggin. Após, foi realizada a análise da eficiência de extração dos íons em função do tempo de tratamento em células estáticas em sistemas com três e cinco compartimentos e posteriormente em fluxo em células com cinco compartimentos. Todos os experimentos desse estudo utilizaram um ânodo 70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub> DSA® e um cátodo de titânio. A seguir, avaliou-se a toxicidade do efluente estudado antes e após a aplicação da técnica de ED em função de dois níveis tróficos, *Artemia salina* e *Lactuca sativa*. Por fim, investigou-se a possibilidade de recuperação dos metais e reúso do efluente após o processo de tratamento a partir do método de análise de colorações de gemas em função de imagens digitalizadas. Os resultados alcançados apontaram a corrente limite do processo e a eficiência da técnica na remoção dos íons presentes no efluente. Os ensaios de toxicidade apontaram uma redução na porcentagem de letalidade dos organismos-teste após a aplicação da técnica de ED. Os íons recuperados foram inseridos em um novo processo de tingimento e demonstraram a possibilidade do reúso da água e reutilização dos insumos, fator cada vez mais importante na minimização do

consumo e dos custos de produção, favorecendo um cenário ambientalmente correto e sustentável.

**Palavras-Chave:** Eletrodialise. Tratamento de efluentes. Toxicidade. Reúso. Tecnologias limpas.

## ABSTRACT

Brazil stands out globally for the variety of gems on its soil. Rio Grande do Sul (RS) has one of the largest gemological production centers in the country. Gems like agate can be natural or produced, in most cases, for processes of dyeing. These operations have been advancing in recent years, generating large quantities of potentially harmful wastewater to the environment, containing ions of several metals and high organic load, showing therefore an environmental concern, as these dyes are potential contaminants. Thus, the treatment of these effluents is necessary in order to minimize the concentration of these contaminant. Conventional methods of effluent treatment use large amounts of chemical products and can cause potentially harmful wastewater to the environment. The electrodialysis (ED) is a membrane separation technique, in which ionic species in solution are transported through selective membranes by the action of an electric field. The technique allows the use in the treatment of wastewater by removing electrolytes, demonstrates economy of energy and shows the possibility of recovery of metals and reuse of water. The aim of the present study was to investigate the electrodialysis technique efficiency in the removal of contaminant ions present in wastewater generated by the agate dyeing industry from RS as a clean technology. Thus, steps were first developed starting in determining the current limit and study the process of ion transport from current-potential curves and cronopotentiometric trials. The experiments were performed statically in acrylic cell with three compartments separated by ion selective membranes and fitted with four electrodes, which two were Ag / AgCl electrodes immersed in a Luggin capillary. Then, an analysis of the ions extraction efficiency was performed as a function of treatment time in static cells in systems with three and five compartment and then flow mode cell with five compartments separated by ion selective membranes. All experiments in this study used a 70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub> DSA® anode and a titanium plate as cathode. After application of the electrodialysis treatment, the toxicity of the effluent was evaluated and the results were comparing before and after the application of the ED technique per two different trophic levels, *Artemia salina* and *Lactuca sativa*. Finally, it was investigated the possibility of recovery of metals and reuse of wastewater after the treatment process from the analysis method of gems colors in a function of scanned images. The results indicated the process current limit and technique efficiency in the removal of contaminant ions present in wastewater. The toxicity tests showed a tendency to decrease the percentage of mortality of organisms after application of the electrodialysis technique. Ions recovered were inserted in a new dyeing process and demonstrated the possibility of reuse water and the inputs, important

factor in minimizing consumption and production costs, favoring an environmentally right and sustainable scenario.

**Keywords:** Electrodialysis. Wastewater treatment. Toxicity. Reuse. Clean technologies.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Coloração de ágata produzida por tingimento .....	30
Figura 2 - Estrutura eletrônica do íon cromato.....	46
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para o cromo.....	47
Figura 4 - Diagrama de solubilidade para o cromo .....	47
Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o ferro.....	49
Figura 6 - Diagrama de Pourbaix para o nitrogênio .....	50
Figura 7 - Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.....	56
Figura 8 - Representação esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica.....	59
Figura 9 - Estrutura química das membranas Selemion: (a) AMV (aniônica) e (b) CMV (catiônica).....	62
Figura 10 - Representação esquemática da polarização por concentração em uma membrana catiônica.....	63
Figura 11 - Curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva .....	65
Figura 12 - Determinação da corrente limite através da curva $V_{i-1}$ versus $i-1$ .....	66
Figura 13 - Curva cronotenciométrica em diferentes densidades de corrente.....	70
Figura 14 - Etapas do desenvolvimento do trabalho .....	73
Figura 15 - Amostra do efluente real antes do tratamento .....	74
Figura 16 - Esquema da célula utilizada nos ensaios de corrente limite .....	76
Figura 17 - Esquema da célula utilizada nos ensaios cronopotenciométricos.....	78
Figura 18 - Célula de eletrodialise com 3 compartimentos com vista (a) frontal e (b) lateral .	79
Figura 19 - Célula de eletrodialise com 5 compartimentos .....	80
Figura 20 - Ensaio de eclosão dos ovos da <i>Artemia salina</i> .....	81

Figura 21 - Ensaio de toxicidade com a <i>Artemia salina</i> .....	82
Figura 22 - Ensaio de fitotoxicidade com a <i>Lactuca sativa</i> .....	83
Figura 23 - Imersão das gemas para tingimento.....	84
Figura 24 - Indicação dos parâmetros (H, S e B) no software Adobe Photoshop® .....	85
Figura 25 - Célula de ED com três compartimentos antes do tratamento (a) e pós-tratamento (b) .....	93
Figura 26 - Membranas aniônica (a) e catiônica (b), após tratamento do efluente por eletrodialise.....	96
Figura 27 - Célula de ED com cinco compartimentos em modo estático antes do tratamento (a) e pós-tratamento (b) .....	98
Figura 28 - Célula de ED com cinco compartimentos em fluxo antes do tratamento.....	100
Figura 29 - Esquema da célula de ED e da passagem de íons no sistema estudado.....	104
Figura 30 - Amostras de ágatas após o tingimento.....	119
Figura 31 - Imagens das ágatas antes (a) e após tingimento (b) com solução recuperada pela técnica de eletrodialise .....	120

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva corrente-potencial para a solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	87
Gráfico 2 - Curva corrente-potencial para a solução de KNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	87
Gráfico 3 - Curva R versus i-1 para a solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	88
Gráfico 4 - Curva R versus i-1 para a solução de KNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	89
Gráfico 5 - Curvas cronopotenciométricas para a solução de NaCl 0,025 mol L <sup>-1</sup> .....	91
Gráfico 6 - Cronopotenciograma para a solução de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,025 mol L <sup>-1</sup> .....	92
Gráfico 7 - Valores de condutividade para os efluentes de tingimento de gemas durante o experimento de eletrodialise estático, nos compartimentos anódico e catódico da célula de eletrodialise (a) e central (b) .....	99
Gráfico 8 - Valores de condutividade para os efluentes de tingimento de gemas durante o experimento de eletrodialise em fluxo, nos compartimentos anódico e catódico da célula de eletrodialise (a) e central (b) .....	101
Gráfico 9 - Concentração Letal (LC <sub>50</sub> ) em relação a <i>Artemia salina</i> para o efluente após o tratamento estático .....	109
Gráfico 10 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 1 não tingida e tingida ...	115
Gráfico 11 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 2 não tingida e tingida ...	115
Gráfico 12 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 3 não tingida e tingida ...	116
Gráfico 13 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 4 não tingida e tingida ...	116
Gráfico 14 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 5 não tingida e tingida ...	117
Gráfico 15 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 6 não tingida e tingida ...	117

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Processo de tingimento de gemas .....	35
Quadro 2 - Espécies de organismos-teste para ensaio ecotoxicológicos.....	38
Quadro 3 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise.....	58
Quadro 4 - Composição química do fluente estudado.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração máxima para emissão de substâncias químicas em corpos hídricos	45
Tabela 2 - Padrão de qualidade das classes de reúso segundo a ABNT NBR n.º 13.969/97	52
Tabela 3 - Remoção de Nitrogênio pelo tratamento de ED	90
Tabela 4 - Valores de pH, condutividade, carbono orgânico total e nitrogênio total para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático	94
Tabela 5 - Concentração de ferro total no efluente durante o tratamento de ED	96
Tabela 6 - Valores de condutividade para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratameno de eletrodialise estático e em fluxo	101
Tabela 7 - Valores de nitrogênio total (NT), íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ e $\text{Cr}^{6+}$ ) para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático e em fluxo	102
Tabela 8 - Valores de pH para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático e em fluxo	105
Tabela 9 - Toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i> (microcrustáceo), após 24 h de incubação em diferentes concentrações de efluente, antes e após ED estática e em fluxo	108
Tabela 10 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 1 não tingida e tingida	112
Tabela 11 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 2 não tingida e tingida	112
Tabela 12 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 3 não tingida e tingida	113
Tabela 13 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 4 não tingida e tingida	113
Tabela 14 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 5 não tingida e tingida	114
Tabela 15 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 6 não tingida e tingida	114

Tabela 16 - Médias dos padrões H(°), S(%) e B(%) nos quatro pontos das amostras, na coloração natural e após o processo de tingimento .....	118
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMV	Membrana Selemion Aniônica
CE <sub>50</sub>	Concentração Efetiva Mediana
CECR	Concentração do Efluente no Corpo Receptor
CENO	Concentração do Efeito Observado
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CMMAD	Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
CMV	Membrana Selemion Catiônica
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CODEMA	Conselho do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ED	Eletrodialise
FT	Fator de Toxicidade
HSB	Padrão Hue, Saturation and Brightness
IBGM	Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos

LC <sub>50</sub>	Concentração Letal Mediana
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Norma Brasileira
NEMP/UNIVATES	Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos da Univates
NT	Nitrogênio Total
P + L	Produção mais Limpa
POA	Processos Oxidativos Avançados
RS	Rio Grande do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amônio
$\text{AgCl}$	Cloreto de prata
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Íon dicromato
$\text{Cr}^{3+}$	Íon cromo trivalente
$\text{Cr}^{6+}$	Íon cromo hexavalente
$\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$	Íon policromato
$\text{CrO}_4^{2-}$	Íon cromato
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de ferro II
$\text{Fe}^{2+}$	Íon ferroso
$\text{Fe}^{3+}$	Íon férrico
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido de ferro (III)
$\text{H}_2$	Hidrogênio molecular
$\text{H}_2\text{CrO}_4^-$	Ácido crômico
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico
$\text{HCrO}_4^-$	Ácido hidrogenocromato
$\text{KNO}_3$	Nitrato de potássio
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfato de sódio
$\text{NaCl}$	Cloreto de sódio
$\text{NaOH}$	Hidróxido de sódio
$\text{NH}_3$	Amônia

$\text{NH}_4^+$	Íon amônio
$\text{NO}_2^-$	Íon nitrito
$\text{NO}_3^-$	Íon nitrato
$\text{O}_2$	Oxigênio molecular
$\text{PO}_3^{2-}$	Íon fosfito
$\text{RuO}_2$	Dióxido de rutênio
$\text{SO}_3^-$	Íon sulfito
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
%	Percentual
A	Ampère
cm	Centímetro
$\text{cm}^2$	Centímetro quadrado
E	Potencial
E%	Extração percentual
$E_D$	Potencial de Donnan
g	Grama
i	Corrente
j	Densidade de corrente
$J_{\text{lim}}$	Densidade de corrente limite
L	Litro
$\text{L h}^{-1}$	Litro por hora
$\text{mA cm}^{-2}$	Miliampère por centímetro quadrado
$\text{mg L}^{-1}$	Miligrama por litro
min	Minuto
mL	Mililitro
$\text{mol L}^{-1}$	Mol por litro
$\text{mS cm}^{-1}$	Milisiemen por centímetro
°C	Grau Centígrado
R	Resistência
$R_a$	Resistência elétrica do sistema
$t_i$	Número de transporte
V	Volt
v/v	Volume por volume

$\eta_c$	Diferença de potencial
$\eta_\Omega$	Sobrepotencial ôhmico
$\tau$	Tempo de transição

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>SETOR DE GEMAS</b>	<b>28</b>
2.1	Importância do setor de gemas	29
2.2	Sustentabilidade e legislação ambiental do setor	31
2.3	Sistemas de tingimento de gemas	34
2.4	Toxicidade dos efluentes	36
2.5	Tratamento de efluentes	40
2.5.1	Processos convencionais	41
2.5.2	Processos alternativos	43
2.6	Química do processo de tingimento de gemas	45
2.6.1	Cromo	46
2.6.2	Ferro	48
2.6.3	Nitrogênio e nitrato	49
2.7	Reúso dos efluentes	51
<b>3</b>	<b>ELETRODIÁLISE</b>	<b>54</b>
3.1	Processo de eletrodiálise	55
3.2	Membranas íon seletivas	58
3.3	Parâmetros de controle da eletrodiálise	62
3.3.1	Polarização por concentração e densidade de corrente limite	62
3.3.2	Número de transporte	67
3.3.3	Extração percentual	68
3.3.4	Resistência elétrica do sistema	68
3.3.5	Cronopotenciometria	69
3.3.6	Limitações à técnica da eletrodiálise	71
3.4	Aspectos econômicos	72

<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....</b>	<b>73</b>
4.1	Caracterização do efluente, soluções e análises.....	74
4.2	Determinação da corrente limite .....	75
4.3	Ensaio cronopotenciométrico.....	77
4.4	Tratamento do efluente pela técnica de ED.....	78
4.5	Análise da toxicidade do efluente .....	80
4.6	Reúso do efluente tratado.....	83
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>86</b>
5.1	Determinação da corrente limite .....	87
5.1.1	Avaliação da corrente limite e extração percentual de nitrogênio .....	89
5.2	Ensaio cronopotenciométrico.....	90
5.3	Tratamento do efluente pela técnica de ED.....	93
5.3.1	Tratamento em célula de três compartimentos .....	93
5.3.2	Tratamento estático e em fluxo em célula de cinco compartimentos .....	97
5.4	Ensaio de toxicidade do efluente antes e após a aplicação de eletrodialise .....	107
5.5	Reúso das soluções contendo íons recuperados por ED .....	110
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>122</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>128</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>131</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>145</b>
	APÊNDICE A - Imagens no modelo true color da amostra 1 de ágata não tingida.....	146
	APÊNDICE B - Imagens no modelo true color da amostra 1 de ágata tingida.....	147
	APÊNDICE C - Imagens no modelo true color da amostra 2 de ágata não tingida.....	148
	APÊNDICE D - Imagens no modelo true color da amostra 2 de ágata tingida .....	149
	APÊNDICE E - Imagens no modelo true color da amostra 3 de ágata não tingida .....	150
	APÊNDICE F - Imagens no modelo true color da amostra 3 de ágata tingida .....	151
	APÊNDICE G - Imagens no modelo true color da amostra 4 de ágata não tingida.....	152
	APÊNDICE H - Imagens no modelo true color da amostra 4 de ágata tingida .....	153
	APÊNDICE I - Imagens no modelo true color da amostra 5 de ágata não tingida .....	154
	APÊNDICE J - Imagens no modelo true color da amostra 5 de ágata tingida.....	155
	APÊNDICE K - Imagens no modelo true color da amostra 6 de ágata não tingida.....	156
	APÊNDICE L - Imagens no modelo true color da amostra 6 de ágata tingida.....	157

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento econômico tem motivado um incremento no consumo de matérias primas, energia, além da degradação ambiental. Nas últimas décadas, a demanda por bens em escala cada vez maior tem resultado no esgotamento dos recursos naturais.

A preocupação com a preservação do meio ambiente tem fomentado a discussão sobre a poluição e possível reúso da água com base em uma perspectiva sustentável. Com o aumento do número de indústrias, é cada vez mais comum o descarte de substâncias com alto potencial poluente em corpos d'água. O tratamento de efluentes industriais é uma importante questão ambiental devido aos possíveis danos causados pelo fato de não serem absorvidos com facilidade além do seu provável poder de poluição.

A contaminação das águas pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um receptor hídrico capaz de ultrapassar os padrões estabelecidos. Embora no Brasil, a legislação ambiental de acordo com a Resolução 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regule o descarte de resíduos, limitando a carga poluidora e degradante lançada de acordo com a classe da água, estima-se que várias empresas, por falta de recursos ou mesmo por negligência, utilizem corpos d'água como destino final de seus resíduos.

Atualmente, o Brasil evidencia-se em termos mundiais pela variedade de gemas em seu solo. O sistema de produção dessas gemas abrange desde a extração das jazidas de gemas, passando por processos de lapidação e beneficiamento (corte, lixamento, polimento, tingimento, entre outros), até a comercialização do produto final. O estado do Rio Grande do Sul (RS) destaca-se como um dos maiores centros de produção extração e beneficiamento de

ágatas de qualidade diferenciada (HARTMANN, 2010). Alguns municípios concentram um alto número de indústrias de processamento com empresas de pequeno, médio e grande porte que atuam no setor.

Gemas como a ágata podem ser naturais ou produzidas, na maioria das vezes, por processos de tingimento com corantes e obtenção de várias colorações como rosa, roxa, verde e vermelha (BRUM, 2010). Essas operações vêm crescendo nos últimos anos, gerando consideráveis volumes de efluentes líquidos contendo íons de vários metais e alta carga orgânica, manifestando por isso, uma preocupação ambiental, já que esses corantes são classificados como um resíduo industrial e podem causar riscos à saúde pública e ao meio ambiente (BRASIL, 2010). Assim, surge a necessidade do tratamento dos efluentes dessas indústrias com o objetivo de minimizar a concentração dos poluentes em questão.

Os processos convencionais de tratamento dos efluentes, além de utilizarem grandes quantidades de produtos químicos, podem originar um grande volume de resíduos com determinada toxicidade (AZBARA; YONARB; KESTIOGLU, 2004). Atualmente, há um crescente interesse em processos alternativos de tratamento dos efluentes que gerem o mínimo de agressão ao meio ambiente, sejam economicamente viáveis e permitam o reúso da água.

Os agentes envolvidos na cadeia produtiva necessitam estimar formas de viabilizar sua produção e destinar seus resíduos em um cenário ambientalmente correto e sustentável, dada a importância que o setor representa para a atividade econômica. Nesse aspecto, torna-se essencial avaliar os impactos causados pela atividade e monitorar os benefícios oriundos da possibilidade do reúso dos resíduos produzidos a partir de tecnologias limpas.

Os processos eletroquímicos que utilizam membranas têm conquistado um espaço significativo no que diz respeito ao tratamento de efluentes contendo íons metálicos. A eletrodialise (ED) é um processo eletroquímico alternativo, empregado no tratamento de efluentes pela remoção de eletrólitos que demonstra uma economia de energia além da recuperação dos metais e reutilização da água. Por esse método, há a separação dos íons presentes em uma solução aquosa pelo efeito de um campo elétrico e de membranas íon-seletivas, sem a necessidade da adição de reagentes químicos (TAHAIKT et al., 2004).

A estimativa da eficiência do processo de ED é realizada através de análises laboratoriais. Entretanto, antes de sua aplicação a nível industrial, vários parâmetros devem ser avaliados com o propósito de se determinar as condições mais favoráveis de uso deste

processo. A análise da redução da toxicidade do efluente após o processo e a possibilidade de reutilização do corpo d'água e dos íons metálicos como insumos também são fatores de grande importância no método por conta da redução dos custos de produção e dos impactos ambientais.

Em vista do exposto, considera-se a importância do tratamento de efluentes na cadeia produtiva de gemas e joias como contribuição para a adequada gestão ambiental nos sistemas beneficiadores de gemas, devido a minimização dos impactos ambientais e a redução dos resíduos gerados, garantindo a sua produção e destinação em um cenário ambientalmente correto e sustentável.

Como consequência, dada a necessidade e importância tanto da questão econômica de produção como da questão ambiental, evidenciam-se os seguintes questionamentos: qual a eficiência da técnica de eletrólise no tratamento de efluentes oriundos do setor de gemas do Rio Grande do Sul? A toxicidade do efluente é reduzida após a aplicação do processo? Há possibilidade de recuperação dos metais e reúso do efluente após o processo de tratamento do efluente?

Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes do sistema de tingimento de gemas do Rio Grande do Sul como uma tecnologia limpa. Ainda foram estabelecidos cinco objetivos específicos: a) caracterizar os íons inicialmente presentes no efluente bruto; b) determinar a corrente limite do processo; c) avaliar a eficiência de extração dos íons em função do tempo de tratamento em células estáticas e em fluxo, em sistemas com 3 e 5 compartimentos; d) analisar a toxicidade do efluente estudado antes e após a aplicação da técnica de eletrodialise; e) investigar a possibilidade de reúso da água e reutilização dos íons após o processo de tratamento do efluente no tingimento de ágatas.

Desta forma, de acordo com os propósitos envolvidos, o trabalho foi organizado, além da introdução, em cinco partes.

O segundo capítulo expõe o setor de gemas no RS que se destaca como um dos maiores centros de produção extração e beneficiamento de ágatas. Ainda são apontados fundamentos teóricos sobre desenvolvimento sustentável e a problemática do tratamento convencional de efluentes além de abordagens sobre processos alternativos de tratamentos de efluentes. Além disso é apresentada a legislação que dispõe sobre a definição de critérios e

padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em corpos hídricos, bem como o conceito de reúso da água e dos íons como insumos após o tratamento do efluente.

O terceiro capítulo introduz a técnica da eletrodialise, suas principais características, utilizações, parâmetros que influenciam na eficiência do processo e limitações. Além disso, são apresentadas as membranas íons seletivas, seus tipos e finalidades.

No quarto capítulo é apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do presente estudo que fundamentou-se na caracterização dos íons presentes no efluente bruto analisado; determinação da corrente limite do processo; na realização do tratamento do efluente por ED em células estáticas e com agitação, em sistemas com 3 e 5 compartimentos; análise da toxicidade do efluente antes e após a aplicação da técnica de eletrodialise além da avaliação de recuperação dos íons e reúso da água após o processo de tratamento do efluente no tingimento de ágatas.

O quinto capítulo registra os resultados alcançados com a realização do estudo. Inicialmente, aponta-se a corrente limite registrada para o sistema. Após, avalia-se o processo de ED a partir da limitação da corrente além da eficiência do tratamento pela análise de parâmetros físico-químicos. Em seguida, demonstram-se os resultados dos ensaios de toxicidade do efluente antes e pós-tratamento. Finalmente apresenta-se uma proposta de reúso da água e íons removidos pelo tratamento.

O sexto e último capítulo elenca as considerações finais e as principais contribuições deste estudo levando em consideração a busca de um desenvolvimento que exigirá das empresas uma avaliação no que se refere à adoção de tecnologias que permitam melhor utilização dos recursos dentro de uma perspectiva ambientalmente sustentável.

## 2 SETOR DE GEMAS

A preocupação com a preservação ambiental tem fomentado a discussão sobre a poluição e degradação dos recursos naturais associada a alternativas que assegurem esses bens não só no presente como também às gerações futuras.

As empresas necessitam implantar ações pautadas em sua responsabilidade na redução dos impactos ambientais, bem como proporcionar um desenvolvimento adequado ao mercado econômico e social.

O objetivo do presente capítulo é apresentar o setor de gemas no RS a partir de seu interesse comercial, econômico mas também como fonte de preocupação ambiental.

Inicialmente, é apontada a importância do setor de gemas no RS na visão econômica, social e ambiental. Em seguida, é apresentada a legislação vigente no setor no que se refere ao tratamento e disposição de efluentes resultantes das atividades de produção das empresas. Além disso, aponta-se a toxicidade dos efluentes como uma questão ambiental.

Após, é apresentado o sistema de tingimento de gemas do RS, feita a sua classificação de acordo com a natureza química dos componentes utilizados, assim como são descritos determinados processos de tingimentos das gemas.

A seguir, são mencionados os principais tipos de tratamentos de efluentes, tanto os métodos tradicionais como os alternativos em que utilizam-se tecnologias limpas e ainda evidencia-se sua eficácia e desvantagens.

Finalmente, fundamenta-se o reúso da água e sua aplicabilidade, classificação e parâmetros de acordo com a legislação, além da reutilização de insumos que são fatores importantes por conta da minimização dos custos de produção e dos impactos ambientais.

## **2.1 Importância do setor de gemas**

Desde épocas bem remotas o homem exerce a mineração, considerada hoje como uma atividade econômica responsável pela geração e distribuição de matérias-primas, colaborando nos mais diversos setores industriais. Os minérios brutos capazes de ter uma aplicação direta como produto final são escassos, sendo necessário na maioria das vezes, um beneficiamento sem alterar a estrutura química dos minerais presentes na amostra (BARRETO; BITTAR, 2010).

No cenário mundial, o Brasil evidencia-se pela quantidade e diversidade de gemas encontradas e extraídas do seu solo. Dessa forma, sua extração ocorre na maioria dos estados, com maior intensidade em Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Bahia, Goiás, Pará e Tocantins (IBGM, 2013).

A existência de gemas como ágata e ametista no RS permite um grande interesse comercial e econômico. As exportações em pérolas naturais ou cultivadas, pedras preciosas, semipreciosas ou sintéticas, metais preciosos ou folheados, em 2014, somaram o montante de US\$ 84,41 milhões, o que representou 3% do total exportado pelo país (BRASIL, 2015). Essa atividade está vinculada principalmente a pequenas e médias empresas e tem origem na região do Médio Alto Uruguai, onde se destaca a produção de ametista, e no centro do Estado, englobando a região de Lajeado, Soledade e Salto do Jacuí, a produção de ágata (BRANCO; GIL, 2002).

O Estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor de pedras coloridas no Brasil e um dos principais produtores de ágata e ametista. Além disso, o estado também exporta citrino, que decorre do aquecimento da ametista causada pela oxidação do ferro e consequente mudança de cor (BRUM; SILVA, 2010).

Segundo Barreto e Bittar (2010), ágata pode ser encontrada em geodos ovais de tamanhos diferenciados dentro de basaltos, encontrados em rochas vulcânicas datadas do

período Cretáceo, localizados na formação da Serra Geral, associados com as cordilheiras basálticas da bacia do rio Paraná.

As ágatas são compostas por óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e classificadas como uma variedade do quartzo. Além disso, podem ser identificadas em rochas arredondadas, constituídas, de fora para dentro, por camadas de fibras microcristalinas de calcedônia, e ainda uma camada micro e macrocristalina de quartzo com um espaço vazio central (WANG; MERINO, 1990).

As cores de certas gemas podem ser naturais ou produzidas por tingimento com a obtenção, por exemplo, de ágatas com várias colorações como azul, rosa, roxa, verde e vermelha (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007), de acordo com a Figura 1.

Figura 1- Coloração de ágata produzida por tingimento



Fonte: Rosediehl (2015)

O sistema extrativo das gemas causa uma série de impactos ambientais como o esgotamento de recursos naturais não renováveis e, quando comparadas à maioria das atividades, maiores ameaças à saúde e à segurança dos trabalhadores e dos cidadãos (HILSON, 2000).

No decorrer do processo de beneficiamento das gemas, que envolve técnicas como corte, lixamento, polimento, tingimento, entre outros, são gerados diferenciados resíduos líquidos e sólidos tóxicos, resultantes tanto do método como dos produtos utilizados.

No Rio Grande do Sul, grande parte das atividades do processo de beneficiamento é efetuada por empresas de pequeno porte, que atuam sobretudo na informalidade (BATISTI; TASCH, 2012), o que contribui para um descarte inadequado dos resíduos gerados.

A indústria de mineração e minerais tem motivado estratégias para atender aos agentes envolvidos na cadeia produtiva além de estimar formas de viabilizar uma produção sustentável, segundo Azapagic (2004). Nesse sentido, é necessário compartilhar o sentido de um desenvolvimento que garanta as necessidades e os recursos naturais no presente e para as futuras gerações.

## **2.2 Sustentabilidade e legislação ambiental do setor**

Desde o início do século XX, mudanças têm sido verificadas no meio ambiente de forma clara e ao mesmo tempo alarmante. A sociedade vem utilizando abusivamente os recursos naturais, o que pode acarretar um danoso desequilíbrio em seu próprio habitat (THEODORO, 2005). A busca constante do desenvolvimento propicia um aumento no consumo de matéria prima e energia além de comprometer a capacidade do meio ambiente em absorver todos os resíduos da produção e repor a base material e causando a degradação de ambientes naturais. No entanto, percebe-se que a partir das últimas décadas as questões ambientais tornaram-se tema de discussões mundiais. Alternativas de um desenvolvimento aliado à preservação do meio ambiente têm sido investigadas, de forma a garantir os recursos naturais para as futuras gerações.

Na literatura é possível encontrar diversas definições para o termo desenvolvimento sustentável. De acordo com Ragas et al. (1995), por exemplo, desenvolvimento sustentável é um processo de mudança no qual a exploração dos recursos, o gerenciamento dos investimentos, a orientação do desenvolvimento tecnológico e a alteração institucional se ajustam de forma a atender as necessidades humanas não só no presente como também no futuro. O conceito proposto pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD, 1991), no entanto, é o mais aceito e estabelece que não existe um único modelo de desenvolvimento, mas que o mesmo propicie meios de garantir o atendimento das necessidades das gerações não só presentes como também futuras, proporcionando uma melhor qualidade de vida. Nesse contexto, é fundamental uma alteração nos processos de extração dos recursos, investimentos além do desenvolvimento tecnológico.

O desenvolvimento do setor industrial, na maioria das vezes está relacionado à degradação dos recursos naturais não renováveis, contudo é possível criar estratégias que pelo menos minimizem a degradação ambiental. Nesse sentido, a preservação do meio ambiente nas atividades produtivas passa a ser um fator fundamental que faz com que as empresas repensem suas ações em uma perspectiva cada vez mais integrada em uma postura ambiental mais consciente.

A Agenda 21, apresentada na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD) como um instrumento de planejamento e de execução de ações participativas, estabelece que uma das principais prioridades das indústrias deve ser a preservação do meio ambiente de forma a contribuir com o desenvolvimento sustentável

Nesse sentido, há uma busca pela redução do uso de recursos e dos impactos sobre o meio ambiente, sem a qual o equilíbrio ambiental do planeta não poderá se manter, através da introdução de processos produtivos mais eficientes, de estratégias preventivas, do uso de procedimentos e de tecnologias mais limpas de produção ao longo do ciclo de vida do produto, de forma a minimizar a geração de resíduos (BRASIL, 1992).

Os processos de beneficiamento de gemas geram diferentes tipos de resíduos, tais como os restos e cacos de gemas, o lodo decorrente das etapas de corte e os efluentes gerados nos processos de tingimento (BRUXEL et al., 2012; BEDIN, 2014).

O resíduo gerado pelos restos de gemas é considerado de baixo impacto ambiental pela legislação, podendo ser descartado no meio ambiente após passar por processo de lavagem. De forma contrária, o lodo e os efluentes gerados nos processos de tingimento causam um passivo ambiental para as empresas.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada através da Lei 12.305 de 02/08/2010 e do Decreto 7.404 de 23/12/2010, integra a Política Nacional do Meio Ambiente e estabelece que as pessoas físicas ou jurídicas, de direito público ou privado, são responsáveis pela gestão e gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos gerados (BRASIL, 2010).

O lodo é classificado, de acordo com a PNRS, quanto à origem como um resíduo industrial, já que é produzido em indústrias. Já em relação à periculosidade, classifica-se como um resíduo perigoso, devido a suas características de inflamabilidade, corrosividade,

reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, que pode apresentar significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica.

A Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 13 de maio de 2011 no seu artigo 1º dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, além de complementar e alterar parcialmente a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

Pela resolução, os efluentes de fonte poluidora só poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o tratamento adequado e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências da legislação.

As condições de lançamentos de efluentes, de acordo com o Artigo 16 são:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas: 1. óleos minerais: até 20 mg L<sup>-1</sup>; 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L<sup>-1</sup>;
- f) ausência de materiais flutuantes;
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub> dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Em consonância, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), pela Resolução CONSEMA 128 de 2006 decidiu fixar critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Pela legislação, nenhum descarte pode conferir ao corpo receptor atributos capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida.

Diante desse contexto, os efluentes gerados nos processos de tingimentos são considerados inaptos ao lançamento nos corpos receptores antes de um tratamento adequado, obedecendo às condições, padrões e exigências da legislação.

As indústrias são responsáveis pelo correto gerenciamento e destinação dos resíduos gerados em seus processos produtivos. Além disso, há uma proposta de reutilização dos resíduos gerados na produção como insumos, reduzindo custos além do passivo ambiental das empresas, assegurando benefícios em um cenário ambientalmente correto e sustentável.

### **2.3 Sistemas de tingimento de gemas**

Grande parte da produção de gemas no RS reserva-se para artefatos ornamentais como adornos, objetos de decoração ou para coleção. Segundo Souza e Sampaio (1994), estima-se que apenas 3% são adequadas para lapidação.

As gemas podem ser comercializadas com suas cores naturais ou produzidas por tingimento, mas em termos de artefatos ornamentais, o valor agregado é maior em peças coloridas. A produção dessas pedras ornamentais está concentrada nos municípios de Soledade, Lajeado e Teutônia. Soledade é o polo de industrialização e exportação dos produtos de ametistas e ágatas (BRANCO; GIL, 2002).

O tingimento de gemas pode ser realizado a partir de métodos específicos utilizando corantes além de tratamento térmico. No método tradicional, também chamado de inorgânico, as gemas são imersas em uma solução que contém íons metálicos, que participam de uma reação química após penetrarem pelos poros da gema, produzindo um composto colorido e insolúvel (KNECHT, 1957; BRUM; SILVA, 2010).

Outro processo utilizado é o tingimento com corantes orgânicos que consiste na imersão das gemas em soluções alcoólicas de um determinado corante durante um período suficiente para permitir a penetração das moléculas de corante nos poros das gemas (PIZZOLATO et al., 2002).

Embora as ágatas apresentem naturalmente padrões e cores distintas, com certa frequência são submetidas a processos de tingimentos, nos quais são utilizados corantes inorgânicos ou orgânicos sintéticos, tais como rodamina-B ou cristal violeta, a fim de transformar sua aparência. O Quadro 1 apresenta um resumo dos métodos de tingimento de gemas, levando-se em consideração que as concentrações das substâncias químicas utilizadas não são constantes, variando a cada lote de amostras tingidas.

Quadro 1 - Processo de tingimento de gemas

<b>PROCESSOS INORGÂNICOS</b>	
<b>Coloração</b>	<b>Processo</b>
Verde	Imersão em solução aquosa de ácido crômico e cloreto de amônio na proporção 3:2 v/v por 15 dias. Após, lavagem e tratamento térmico por 2 dias em temperatura de 220 °C.
Vermelho	Imersão em solução aquosa de ácido nítrico, perclorato de ferro e sucata de ferro por 15 dias. Após, lavagem e tratamento térmico por 2 dias em temperatura de 220 °C.
Azul	Imersão em solução aquosa de ferrocianeto de potássio por 15 dias. Após, lavagem e tratamento térmico com ácido sulfúrico comercial fervente por 15 dias e água quente por mais 2 dias.
Preto	Imersão em calda aquecida de açúcar por 15 dias. Após, lavagem e banho com ácido sulfúrico comercial fervente por 15 dias e tratamento térmico por 2 dias em temperatura entre 150 a 200 °C
<b>PROCESSOS ORGÂNICOS</b>	
<b>Coloração</b>	<b>Processo</b>
Verde	Imersão em solução alcoólica do corante verde brilhante durante 8 dias.
Vermelho	Imersão em solução alcoólica de uma mistura dos corantes Rodamina B e Laranja Básico durante 8 dias.
Rosa	Imersão em solução alcoólica do corante Rodamina B durante 8 dias.
Roxo	Imersão em solução alcoólica do corante Cristal Violeta durante 8 dias.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Silva, Petter e Schneider (2007); Brum e Silva (2010)

Os efluentes decorrentes desses processos apresentam alto grau de toxicidade (MACHADO; STÜLP, 2013) e por isso, só devem ser descartados nos corpos receptores após o tratamento adequado, obedecendo às condições, padrões e exigências da legislação.

## **2.4 Toxicidade dos efluentes**

Segundo o Conselho de Meio Ambiente (CODEMA) do Rio Grande do Sul (2011), a toxicidade de efluentes relaciona-se com a capacidade das substâncias presentes no efluente causarem impacto ao serem lançadas no corpo receptor. Para estimar o grau de impacto que um determinado efluente pode causar ao corpo receptor são realizados em laboratório, ensaios de toxicidade com simulações sobre os efeitos que poderiam ser observados no corpo receptor após o lançamento do efluente sem tratamento.

Os efluentes com características tóxicas que são descartados em receptores hídricos podem causar efeitos lesivos a um ou mais organismos vivos. Estes efeitos são dependentes da concentração e da natureza da substância à qual o organismo é exposto, além do tempo de exposição ao mesmo. Dessa forma, torna-se necessário analisar a toxicidade dos efluentes industriais.

Até algum tempo atrás no Brasil, a análise da qualidade de um efluente era baseada apenas em suas características físico-químicas. Entretanto, em 2005 foi publicada a Resolução 357 do CONAMA que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes inclusive quanto ao potencial dos efeitos tóxicos no corpo receptor. Já a Resolução CONAMA 430, publicada em 2011, altera e complementa a Resolução 357, ao instituir critérios de controle no atendimento aos parâmetros de toxicidade pelos órgãos ambientais estaduais. Além disso, foram incluídas algumas definições, tais como: Concentração de Efeito Não Observado (CENO), Concentração do Efluente no Corpo Receptor (CECR) expressa em porcentagem, Concentração Letal Mediana ( $CL_{50}$ ) ou Concentração Efetiva Mediana ( $CE_{50}$ ), Fator de Toxicidade, Nível Trófico, Parâmetro de Qualidade do Efluente, Testes de Ecotoxicidade, entre outros.

Novos parâmetros de controle de lançamento de efluentes para substâncias químicas inorgânicas e orgânicas foram adotados com orientações para a avaliação da capacidade de suporte do corpo de água receptor para recebimento dos efluentes.

Também foram definidos e especificados pela legislação descrita, critérios do processo de análise de ecotoxicidade dos efluentes das ações de gestão necessárias ao seu controle, a partir de resultados de ensaios ecotoxicológicos, onde se utilizam organismos de pelo menos dois diferentes níveis tróficos e estabelecidas exigências mais rigorosas para a realização das coletas de amostras e ensaios laboratoriais de efluentes.

No estado do Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA nº 129 de 2006 dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul. Dentre seus principais pontos estão as definições sobre os termos técnicos relacionados à toxicidade e a definição dos ensaios de toxicidade a serem realizados pelas fontes geradoras antes do descarte. Além disso, estabelece os padrões de emissão para toxicidade em efluentes líquidos industriais.

As avaliações toxicológicas são utilizadas na comparação de diferentes agentes tóxicos, além de conferir a reação de diferentes organismos em relação a uma mesma substância (COSTA et al., 2008). No entanto, a diversidade desses efluentes em relação as suas atividades industriais dificulta a identificação de padrões para emissão destas substâncias.

A avaliação dos efeitos tóxicos que as substâncias podem apresentar à biota e a possível existência de sinergia no ambiente não é favorecida através nas análises tradicionais. Assim, o uso de ensaios ecotoxicológicos representa um importante instrumento de avaliação da toxicidade de um efluente em relação aos organismos aquáticos (HARTMANN, 2004).

Os ensaios de toxicidade são baseados na exposição de organismos-teste, que são espécies padronizadas e cultivadas em laboratório e cujos conhecimentos de sua biologia são suficientes para que possam ser utilizadas como indicadores da toxicidade dos efluentes (CODEMA, 2011). Tanto a forma de cultivo como as metodologias de ensaio para estes organismos são definidas em normas técnicas, permitindo a reprodutibilidade dos resultados.

Em atendimento à Resolução CONSEMA nº 129/2006, os efluentes não devem exceder os limites de toxicidade estabelecidos para diferentes níveis tróficos. Para isso, as avaliações do potencial toxicológico dos efluentes devem ser realizadas com organismos de diferentes espécies e, além disso, representem diferentes níveis do ecossistema aquático.

As espécies de organismos-teste podem fornecer indicações sobre as condições de um ecossistema frente à presença de impacto ambiental, a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um determinado intervalo de tempo. Assim, é importante a realização de testes com organismos pertencentes a diferentes níveis tróficos que representem e assegurem diferenças na sensibilidade dos organismos às diversas substâncias presentes na amostra.

Para nível de testes, podem ser considerados quatro níveis tróficos: consumidores primários (microcrustáceos), consumidores secundários (peixes), organismos produtores (algas), e organismos decompositores (bactérias) (COSTA, 2007). O Quadro 2 apresenta algumas espécies de organismos-teste utilizados em ensaios de toxicidade. As espécies que melhor se adaptam a ensaios de toxicidade são peixes, microcrustáceos e algas, por serem sensíveis a variação de padrões ambientais e representarem diferentes níveis tróficos (DEZOTTI, 2008).

Quadro 2 - Espécies de organismos-teste para ensaio ecotoxicológicos

<b>Organismos-Teste</b>	<b>Tipo de Organismo</b>	<b>Nível Trófico</b>	<b>Tipos de Ensaio</b>
<i>Artêmia salina</i>	microcrustáceo	consumidor primário	agudo
<i>Daphnia similis</i>	microcrustáceo	consumidor primário	agudo
<i>Daphnia magna</i>	microcrustáceo	consumidor primário	agudo
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	microcrustáceo	consumidor primário	crônico
<i>Pimephales promelas</i>	peixe	consumidor secundário	agudo
<i>Danio rerio</i>	peixe	consumidor secundário	agudo
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	alga	produtor	crônico
<i>Desmodesmus subspicatus</i>	alga	produtor	crônico
<i>Vibrio fischeri</i>	bactéria	decompositor	agudo

Fonte: Adaptado pela autora a partir de Costa et al.(2008)

Na prática, esses organismos devem apresentar uma relativa sensibilidade às substâncias presentes nos efluentes quando expostos a diferentes concentrações do efluente e assim mantidos por um intervalo de tempo que é definido pelas normas técnicas que norteiam os processos.

Os ensaios podem ser de toxicidade aguda ou crônica, de acordo com as diretrizes da legislação ambiental vigente. Os ensaios de toxicidade aguda avaliam a capacidade do efluente de causar efeitos letais ou de imobilidade aos organismos teste após um curto período de exposição ao meio. Já os ensaios de toxicidade crônica expõem os organismos-teste às amostras de efluentes por um intervalo de tempo mais significativo que pode contemplar até todo o seu ciclo de vida e a análise é relativa a parâmetros subletais como crescimento, reprodução e deformidades (CODEMA, 2011). Na maioria das vezes, realizam-se os ensaios de toxicidade crônica apenas nos casos de não ocorrer toxicidade aguda no meio.

Os resultados dos ensaios de toxicidade aguda podem ser expressos por algumas unidades, tais como o Fator de Toxicidade (FT) que representa o número de vezes que o corpo receptor precisa diluir o efluente para que ele deixe de ser tóxico para os organismos. Outra unidade é a concentração letal  $LC_{50}$  que corresponde à concentração da amostra responsável pela letalidade em 50% dos organismos expostos. Quanto mais baixo for este valor, mais elevada será a toxicidade da amostra (CONAMA, 2011).

Nos ensaios de toxicidade crônica os resultados são expressos em termos da concentração de efeito não observado (CENO), que corresponde à mais alta concentração que não irá afetar o crescimento, a reprodução ou a sobrevivência dos organismos expostos. Para atendimento da Resolução CONSEMA no 129/2006, os efluentes não podem apresentar toxicidade crônica em pelo menos, dois dos organismos-teste avaliados (CODEMA, 2011).

Outro tipo de teste utilizado é o que envolve a germinação de sementes de plantas (USEPA; OSWER, 1994). As plantas são organismos eucariontes, fotossintetizantes e de metabolismo complexo, elementos fundamentais dos meios aquáticos e terrestres. Qualquer efeito tóxico nesses organismos pode afetar a estrutura e funcionamento de um ecossistema (WANG; FREEMARK, 1995).

A absorção de água interfere na respiração e demais atividades metabólicas da semente durante a germinação. No caso de haver contaminação da água absorvida por poluentes potencialmente tóxicos, o processo germinativo será influenciado (GARCIA et al., 2009), sendo o grau dessa germinação utilizado como indicador da toxicidade do poluente.

Os ensaios com sementes de alface, *Lactuca sativa*, avaliam o efeito tóxico do meio em diferentes concentrações sobre a germinação e crescimento da raiz das sementes. Esses

ensaios são bastante utilizados por ser uma espécie facilmente obtida além de apresentar resultados rápidos e fáceis de serem avaliados (GARCIA et al., 2009).

Vários estudos têm sido realizados com sementes de *Lactuca sativa* em relação à avaliação da toxicidade como água contendo metais (WANG et al., 2011), extratos naturais (CHAPLA; CAMPOS, 2010), resíduos na indústria de corantes (PALACIO et al., 2009), solo contaminado (TIEPO et al., 2010), efluente contendo o corante rodamina B (MACHADO; STÜLP, 2010), entre outros.

## **2.5 Tratamento de efluentes**

Até os dias de hoje, as práticas de controle ambiental passaram por etapas diferentes. Inicialmente, os resíduos eram descartados no meio ambiente, sem qualquer tratamento. Na década de 1970 houve o início da preocupação com o descarte dos resíduos poluentes produzidos. A literatura denomina este método como de fim de tubo, que apenas estava preocupado em atender a legislação em relação à disposição da poluição na natureza, sem nenhuma preocupação com o uso eficiente de recursos (AZAPAGIC; PERDAN, 2000).

Hoje, já é possível observar uma mudança de comportamento por parte das indústrias, baseados em uma Produção mais limpa (P + L), no que diz respeito à redução e até mesmo a prevenção da geração de resíduos na fonte e sua toxicidade, onde a proteção ambiental é de responsabilidade de todos. A partir da implementação de novas tecnologias, há a possibilidade de redução de custos e dos riscos com a poluição (CNTL, 2003; SEIFFERT, 2011).

De acordo com Hilson (2000), as novas tecnologias incluem tanto equipamentos de eficiência ambiental, adaptados aos projetos de fim de tubo, como sistemas de controle aperfeiçoados. Os resíduos gerados passam a ser considerados como recursos, diminuindo o desperdício e a poluição (LAYRARGUES, 2000).

As tecnologias limpas abarcam mudanças nos processos de produção com o objetivo de reduzir os poluentes resultantes do processo de produção ou ao longo do ciclo de vida de um produto e assim contribuem de forma significativa para minimizar os passivos ambientais da empresa (GONZÁLEZ, 2005).

A água é essencial à vida e é também o recurso natural mais consumido pelo homem, tanto em benefício às necessidades do seu próprio organismo como em diversos setores como as atividades industriais.

O aumento do número de indústrias tem propiciado o descarte de substâncias com um alto potencial poluente em corpos d'água. Há algum tempo, a preservação do meio ambiente tem sido objeto de preocupação e discussão sobre a poluição e possível reúso da água com base em uma concepção sustentável.

O tratamento de efluentes industriais é uma importante questão ambiental devido aos possíveis prejuízos causados pela sua possível capacidade de contaminação e podem ser realizados de forma convencional, a partir de processos de fim de tubo, ou a partir de métodos alternativos, que utilizam tecnologias limpas com a finalidade de minimizar a degradação ambiental e toxicidade dos corpos receptores, além de possibilitar a redução dos custos e reúso da água e insumos.

### 2.5.1 Processos convencionais

O tratamento de efluentes industriais é uma das principais questões ambientais em atendimento à legislação. Grande parte dos sistemas de tratamento de efluentes são compostos por unidades dispostas de forma sequencial, onde ocorrem as operações tradicionais de tratamento. Os processos convencionais de tratamento são classificados em físicos, químicos e biológicos, de acordo com a natureza da carga poluidora e presença de contaminantes

Os processos físicos de tratamento dos efluentes industriais removem as substâncias sólidas contaminantes em suspensão sedimentáveis e flutuantes através de separações físicas, tais como gradeamento, peneiramento, caixas separadoras de óleos e gorduras, sedimentação, flotação e filtração. Nesses processos, geralmente as substâncias poluentes como a matéria orgânica e inorgânica em suspensão coloidal são apenas transferidas de fase, contudo, permanecendo no meio (VESILIND; MORGAN, 2011).

Os tratamentos a partir de processos químicos utilizam uma quantidade significativa de substâncias químicas durante as diferentes etapas de clarificação, coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção. Normalmente, há a remoção dos

contaminantes através de reações químicas, entretanto a produção de novos compostos que podem ser tóxicos.

No caso de existirem íons metálicos dissolvidos no efluente, convencionalmente propõem-se uma reação química com produção de hidróxidos que são precipitados, facilitando sua remoção:



Contudo, existem desvantagens nesse tipo de tratamento, tais como: a utilização de uma quantidade significativa de reagentes químicos para que haja uma redução satisfatória na concentração dos íons metálicos; dificuldades na sedimentação dos hidróxidos metálicos formados, por conta das diferentes faixas de pH para sua sedimentação; produção de lodo contendo os hidróxidos metálicos em uma escala considerável (MARDER, 2002).

Já os processos biológicos de tratamento dos efluentes industriais pretendem remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão por meio de sua transformação em sólidos sedimentáveis e gases. Esses processos podem ser classificados em aeróbios que empregam bactérias e fungos que utilizam o oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) para oxidar a matéria orgânica, formando como produtos dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), ou anaeróbios, que utilizam bactérias sem a presença de oxigênio. A elevada toxicidade de alguns efluentes, muitas vezes, torna insatisfatória a aplicação desse processo.

Os processos convencionais encontram obstáculos no tratamento de determinados efluentes tais como os originados pelas indústrias de tingimento de gemas, particularmente em função da cor acentuada (AZBARA; YONARB; KESTIOGLU, 2004), se comparados a tecnologias mais avançadas. Este fato é devido, por exemplo, à presença de vários íons metálicos e corantes (PADILHA et al., 2009), além de alta carga orgânica, tendo como consequência, a geração de um passivo ambiental, já que esses corantes são potenciais contaminantes.

Devido às dificuldades encontradas no processo convencional do tratamento de efluentes associado ao atendimento às normas de controle sobre os resíduos produzidos e descartados pelas indústrias, o desenvolvimento tecnologias mais avançadas de tratamentos têm aumentado nos últimos anos.

### 2.5.2 Processos alternativos

O desenvolvimento de tecnologias avançadas tem aumentado nos últimos anos devido a dificuldades relacionadas aos métodos de tratamento convencionais. A partir da década de 1970, os órgãos ambientais de países desenvolvidos passaram a demandar a utilização de técnicas mais eficientes para os tratamentos industriais de fim de tubo. Dessa forma, o setor produtivo passou a utilizar opções tecnológicas mais efetivas que priorizam a minimização da poluição a montante dos processos produtivos buscando alcançar a condição de emissão zero, e assim, contribuir para a solução dos problemas ambientais gerados pela indústria (KIPERSOTK, 1999).

As tecnologias limpas são tecnologias avançadas de controle de poluição, processos de fabricação e técnicas de gestão de resíduos e produtos mais limpos. Sua aplicação está geralmente associada a regulamentações ambientais e à relação custo e benefício obtidos com a sua implementação. Esses fatores podem ser diferenciados de acordo com a empresa, em virtude da dimensão, produto, tipo de processo de fabricação, tempo de vida econômica do processo, recursos de tecnologia, gestão, relação com externo partes e sua situação financeira (KEMP; VOLPI, 2008).

Estudos realizados com diferentes técnicas como a troca-iônica (SAPARI; IDRIS; HISHAM, 1996; AHMED; CHUGHTAI; KEANE, 1998), adsorção em carvão ativado (WILLIAMS; PETERSEN, 1997; MONSER; ADHOM, 2002), eletrólise (DZIEWINSKI et al., 1998; JANSSEN; KOENE, 2002), além dos processos de separação por membranas (BENITO; RUIZ, 2002; JUANG; SHIAU, 2000; MOHAMMAD; OTHAMAN; HILAL, 2004; KLISHENKO et al., 1999), estão sendo realizados no tratamento dos efluentes industriais.

A natureza da carga poluidora dos efluentes industriais é uma problemática ambiental. Efluentes que possuam em sua constituição, por exemplo, íons metálicos representam um eminente passivo ambiental em virtude da defasagem tecnológica do setor e como consequência, a elevação da toxicidade. Em face ao citado, são necessárias tecnologias avançadas que apresentem eficiência no tratamento desses efluentes. Atualmente, há um crescente interesse em processos alternativos de tratamento de águas residuais que gerem o

mínimo de agressão ao meio ambiente, sejam economicamente viáveis e permitam o reúso da água.

Os efluentes das indústrias de beneficiamento de gemas são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica e colorações acentuadas, além de concentrações elevadas de íons potencialmente tóxicos. Por conta desses fatores, essas indústrias têm avaliado diferenciados métodos de tratamento de seus efluentes.

O método da biossorção consiste na absorção de metais através de microrganismos que retêm os metais de forma a garantir o tratamento do efluente. Diferentes materiais biológicos vêm sendo empregados visando a biossorção de metais tóxicos, tais como biomassas de algas, fungos, bactérias, entre outros (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008).

A adsorção de poluentes de soluções aquosas é um método de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (MEZZARI, 2002).

No método fotocatalítico, o tratamento do efluente envolve a irradiação com luz UV de fotocatalisadores semicondutores sólidos, na forma de pequenas partículas suspensas na solução. As partículas do semicondutor absorvem fótons que podem excitar elétrons que formam elétrons e vacâncias e podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (POULIOUS; AETOPOULOU, 1999).

No processo Fenton ocorre a destruição de compostos tóxicos em efluentes, tais como fenóis e herbicidas. Os reagentes Fenton causam a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), altamente reativos que atacam e destroem os contaminantes orgânicos (DOMINGUES et al., 2005).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de contaminantes em efluentes com elevada carga orgânica. O método é baseado em processos físico-químicos capazes de produzir alterações na estrutura química dos poluentes pelo uso de agentes oxidantes fortes, que atacam os contaminantes orgânicos, obtendo sua completa mineralização em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais (CHÁCON et al., 2006).

Estudos na área de tratamento de efluentes dos tingimentos de gemas têm sido realizados a partir de processos fotocatalíticos e de adsorção no caso da remoção da rodamina-B (JAIN et al., 2007), métodos fotocatalíticos (SAHOO; GUPTA; PAL, 2005) e de biossorção (SAHA; CHAKRABORTY; CHOWDHURY, 2012) para a degradação do cristal violeta além dos métodos de oxidação química (PIZZOLATO et al., 2002) e por Fenton (BARROS et al., 2006), que visam a remoção dos componentes orgânicos. Entretanto, há a necessidade de processos que permitam a remoção dos íons metálicos presentes nesses efluentes. Nesse sentido, a eletrodialise se apresenta como uma técnica eletroquímica capaz de remover os íons poluentes presentes no efluente, sem a necessidade de reagentes químicos (BRETT; BRETT, 2005), além de possibilitar o reúso da água e insumos.

## 2.6 Química do processo de tingimento de gemas

Os processos de tingimento de gemas utilizados pelas indústrias envolvem tratamentos térmicos (PSHENICHNYI; RUSS, 2011) e empregam corantes orgânicos sintéticos tais como cristal violeta e rodamina-B (MACHADO, 2012) além de soluções contendo nitrato, cianeto ou amônio e complexos de cromo ou ferro (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007). Dessa forma, esses processos têm gerado consideráveis volumes de efluentes líquidos que representam uma problemática ambiental que merece ser avaliada em razão de fatores que afetam a saúde pública.

A CONAMA 430, de acordo com a Tabela 1 estabelece padrões de emissão em termos da concentração máxima de algumas substâncias químicas poluentes em corpos hídricos, tais como: cromo hexavalente, cromo trivalente, ferro total e nitrogênio total.

Tabela 1 - Concentração máxima para emissão de substâncias químicas em corpos hídricos

<b>Substância</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Cromo hexavalente (Cr <sup>+6</sup> )	0,1
Cromo trivalente (Cr <sup>+3</sup> )	1
Ferro dissolvido total (Fe)	15
Nitrogênio total (NT)	20

Fonte: Adaptado pela autora a partir de CONAMA 430 (2011)

### 2.6.1 Cromo

O elemento químico cromo (Cr) é um metal cristalino. Sua forma original é cúbica de corpo centrado (CCC), a temperaturas inferiores a 1840<sup>0</sup>C. O metal se apresenta em vários estados de oxidação, dentre os quais, 3+ e 6+.

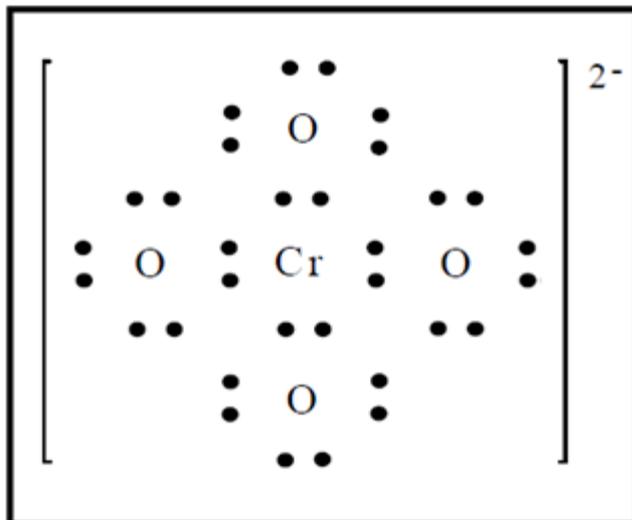
O cromo hexavalente forma vários oxicompostos como os íons cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e polícromato ( $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ ), que são potentes agentes oxidantes.

Em soluções diluídas a moderadamente fortes, as principais espécies do cromo (VI), ( $\text{Cr}^{6+}$ ), são o ácido crômico ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ), o íon dicromato e o íon cromato.

Os compostos contendo ácido crômico, íon cromato ou íon dicromato são extremamente tóxicos, irritam a pele e a mucosa nasal e sua ingestão pode ser fatal (BOETCHER, 2008).

A estrutura do íon cromato é tetraédrica regular (FIGURA 2), onde os átomos de oxigênio estão localizados nos vértices e o átomo de cromo no centro do tetraedro.

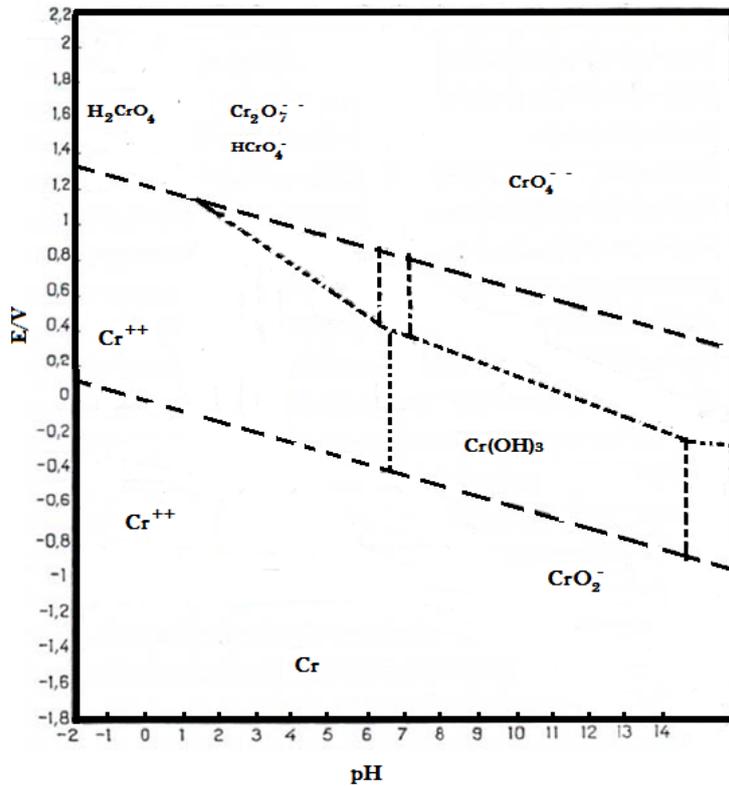
Figura 2 - Estrutura eletrônica do íon cromato



Fonte: Adaptado pela autora a partir de Russell (2008)

O diagrama de Pourbaix representa as condições das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico em um determinado sistema metal/meio onde o meio é a água e a concentração do íon do metal é de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (PANOSSIAN, 1993). A Figura 3 apresenta o diagrama de Pourbaix para o cromo.

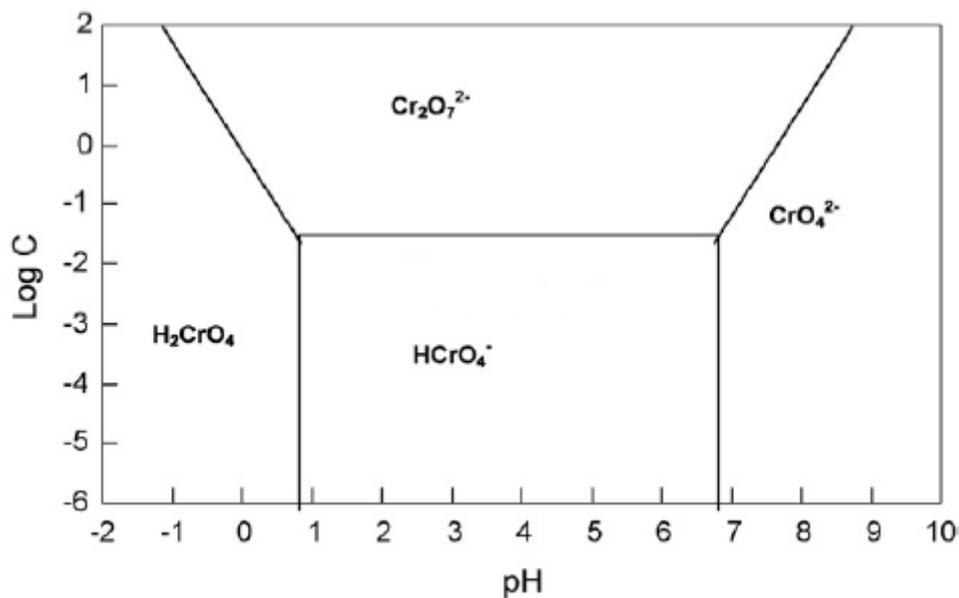
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para o cromo



Fonte: Adaptado pela autora a partir de Pourbaix (1963)

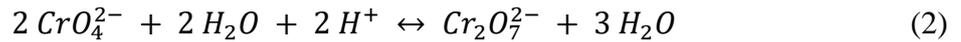
Outro diagrama, construído em função do  $pH$  e das concentrações das soluções, pode ser utilizado para análise da solubilidade e do equilíbrio de possíveis fases de um sistema. A Figura 4 apresenta as espécies mais estáveis para o cromo.

Figura 4 - Diagrama de solubilidade para o cromo



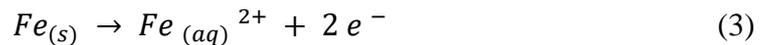
Fonte: Adaptado pela autora a partir de Stumm e Morgan (1996)

Em soluções básicas, a formação do íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) é favorecida. Já em soluções ácidas, há a predominância do íon monovalente hidrogenocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), ou do íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), dependendo da concentração de cromo na solução. O equilíbrio químico entre os íons cromato e dicromato é apresentado na equação 2.

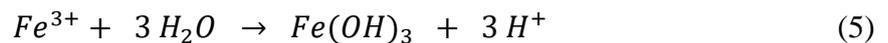
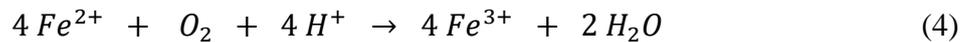


### 2.6.2 Ferro

O ferro (Fe) é um metal largamente utilizado que apresenta os estados de oxidação 2+ e 3+. O ferro em presença de água se oxida a  $\text{Fe}^{2+}$ , de acordo com a equação 3.

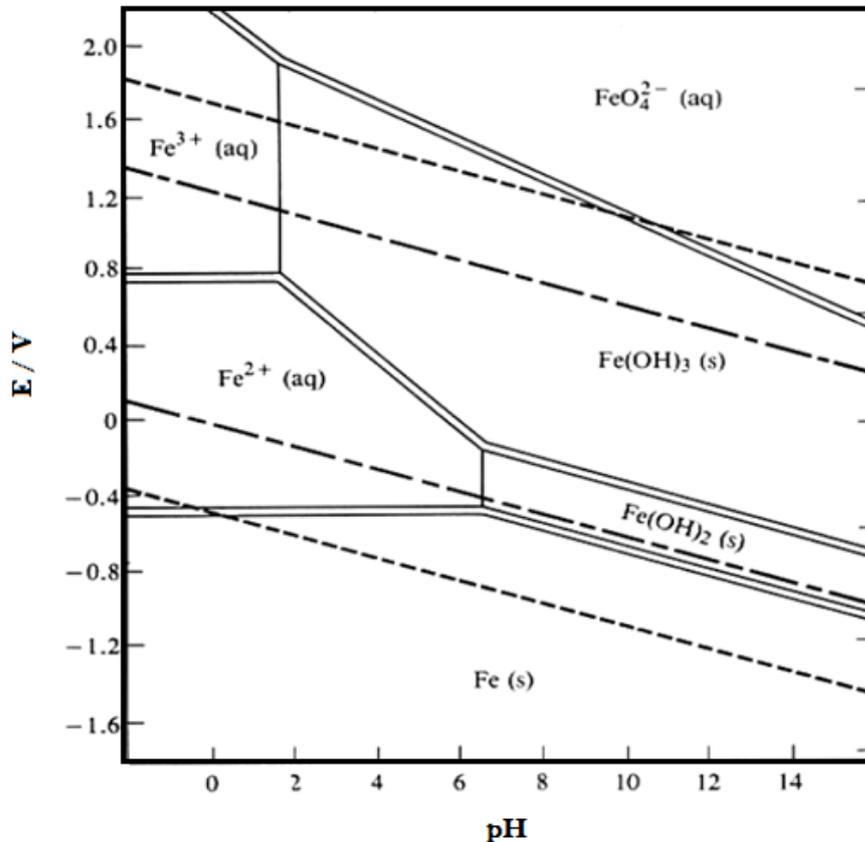


O íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é mais solúvel do que o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). O  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ , que se hidrolisa para formar hidróxido férrico de acordo com as equações 4 e 5, um composto insolúvel a pH superior a 3,5.



De acordo com o diagrama de Pourbaix para o ferro (FIGURA 5), o ferro se apresenta imune em potenciais muito baixos e não reage com o meio. Já em potenciais mais altos e pH ácido, o ferro exhibe dissolução constante.

Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o ferro



Fonte: Adaptado pela autora a partir de Pourbaix (1963)

A oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  é muito lenta a pH igual ou menor que 3. Já em meio neutro a alcalino, a taxa de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  sobe rapidamente, mas a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  também diminui devido a precipitação do hidróxido de ferro.

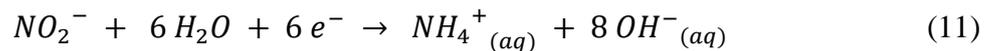
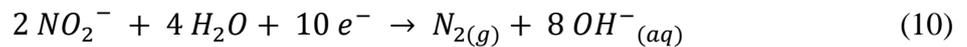
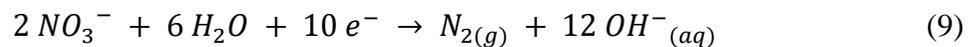
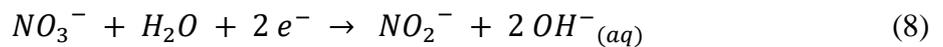
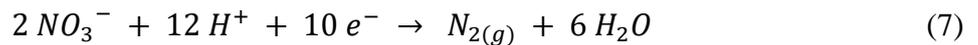
### 2.6.3 Nitrogênio e nitrato

O nitrogênio (N) é um importante elemento nas reações biológicas pois desempenha um importante papel na constituição das moléculas, proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas e hormônios, que são vitais aos seres vivos (BRAGA et al., 2005).

Quando o nitrogênio está ligado a componentes como aminoácidos e aminas, é conhecido como nitrogênio orgânico (VESILIND; MORGAN, 2013). Nos corpos hídricos, o nitrogênio pode ser encontrado na forma de nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ), nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão), amônia ( $\text{NH}_3$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é

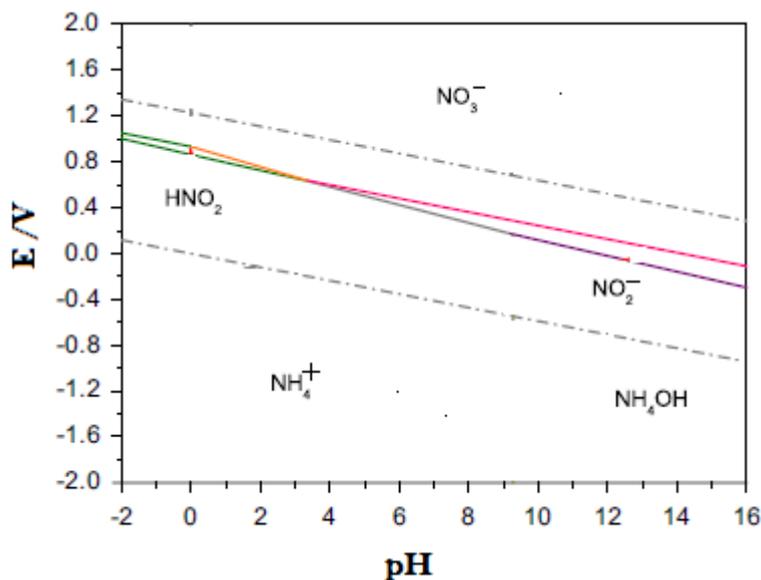
um ânion monovalente, e um dos contaminantes inorgânicos de maior preocupação em águas subterrâneas (BAIRD; CANN, 2011).

Tanto o íon nitrito como o nitrato atuam em reações de redução, com a obtenção, por exemplo, de nitrogênio, nitrito e íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), como pode ser visto nas equações 6 à 11.



O diagrama de Pourbaix para o nitrogênio (FIGURA 6) aponta que em baixos potenciais há a predominância do íon  $\text{NH}_4^+$ . Já em potenciais mais elevados há o domínio do íon nitrato.

Figura 6 - Diagrama de Pourbaix para o nitrogênio



Fonte: Adaptado pela autora a partir de Pourbaix (1963)

## 2.7 Reúso dos efluentes

Questões sobre a disponibilidade da água têm provocado discussões sobre a preservação ambiental, minimização do descarte de resíduos em corpos hídricos e possível reúso da água com base em uma perspectiva sustentável.

A demanda crescente de recursos hídricos e disponibilidade da água tem feito do reúso planejado um tema atual e de grande importância. Nesse contexto, deve-se considerar o reúso como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional de água e insumos, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios, além da minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

A reutilização de água pode ser direta ou indireta, decorrentes de ações planejadas ou não. O reúso direto planejado das águas ocorre quando os efluentes, após tratados, não são lançados no meio ambiente e sim aproveitados pela própria atividade que lhe deu origem (CETESB, 2015).

A Resolução nº 54 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) (BRASIL, 2005) dispõe sobre diretrizes, modalidades e critérios que regulamentem e estimulem a prática de reúso direto não potável de água em todo o território nacional.

Para fins dessa resolução, a água de reúso é água residuária que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização que abrange as seguintes modalidades:

I - reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;

II - reúso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;

III - reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;

IV - reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais;

V - reúso na aquicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

Já a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através da NBR n° 13.969 / 97 define as seguintes classificações e valores para águas residuárias, conforme o reúso (**TABELA 2**):

Classe 1 – Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, com possível aspiração de aerossóis pelo operador incluindo chafarizes;

Classe 2 – Lavagens de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes;

Classe 3 – Reúso nas descargas dos vasos sanitários;

Classe 4 – Reúso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual.

Tabela 2 - Padrão de qualidade das classes de reúso segundo a ABNT NBR n.º 13.969/97

PADRÕES DE QUALIDADE				
Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Cloro residual (mg L <sup>-1</sup> )	0,5 a 1,5	> 0,5	-	-
Coliforme fecal (-)	< 200	< 500	< 500	< 5000
Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	-	> 2,0
pH	6 à 8	-	-	-
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	200	-	-	-
Turbidez	< 5	< 5	< 10	-

Fonte: Adaptado pela autora a partir da ABNT NBR n° 13.969 / 97

No contexto industrial, é cada vez mais comum o descarte de substâncias com alto potencial poluente em corpos d'água. Assim, o tratamento dos efluentes industriais com vista ao reúso torna-se essencial como forma de ferramenta de gestão fundamental, para a sustentabilidade da produção industrial, não apenas no que diz respeito ao atendimento à legislação mas também à redução do consumo e dos custos de produção (BRIK et al., 2006).

A crise hídrica nos grandes centros urbanos e o alto custo de produção são fatores que indicam a importância da reutilização do efluente tratado. Atualmente há um grande interesse em processos alternativos de tratamento de efluentes industriais que utilizem tecnologias limpas que gerem o mínimo de agressão ambiental, sejam economicamente viáveis e permitam o reúso da água e dos resíduos produzidos no processo produtivo.

A preocupação com o desenvolvimento sustentável torna essencial que além da minimização do passivo ambiental, as empresas atinjam uma economia sustentável, criando métodos de reúso da água, mas também de reutilização dos insumos, proporcionando maior eficiência à cadeia produtiva, além da redução dos custos com a matéria-prima, desperdício e energia.

A criação de métodos de reutilização faz com que, além da redução da exploração dos recursos naturais, seja criada uma perspectiva economicamente viável às empresas. Dessa forma, vários estudos têm sido realizados com base na possibilidade de reutilização dos resíduos industriais (ARAÚJO et al., 2005; CASAGRANDE et al., 2008; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

Os efluentes oriundos do tingimento de gemas apresentam corantes orgânicos sintéticos tais como rodamina-B e cristal violeta (MACHADO et al., 2012), além de corantes inorgânicos que contêm íons nitrato, cianeto, amônio, cromo, ferro, entre outros (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007). Com base nesse contexto, o reúso do corpo d'água e reutilização dos íons metálicos como insumos são fatores importantes por conta da minimização dos custos produtivos e dos impactos ambientais.

### 3 ELETRODIÁLISE

A eletrodialise é um processo eletroquímico alternativo, que vem sendo aplicado industrialmente desde 1960. Sua primeira utilização foi na dessalinização da água do mar para produção de água potável (VALERDI-PÉREZ; IBÁÑEZ-MENGUAL, 2001).

Desde então, apresenta-se como uma atividade atrativa em diversos segmentos industriais como farmacêuticos, de alimentos, tratamento de efluentes, produção de água potável, processos agrícolas, entre outros (SCOTT, 1997; COSTA et al., 2002), por apresentar benefícios quando comparada aos processos tradicionais, já que não demanda mudança de fases, podendo funcionar de forma contínua, não requer adição de reagentes, além de minimizar a geração de resíduos poluentes ao meio ambiente (TAHAIKT et al., 2004; RODRIGUES et al., 2008).

O objetivo do presente capítulo é apresentar o processo de ED como um método eletroquímico, suas características e funcionalidades. Ainda, com base em algumas aplicações, como o tratamento de efluentes, pretende-se expor a ED como uma tecnologia limpa que pode ser descrita como um campo da eletroquímica ambiental, demonstrando a possibilidade de reúso dos íons presentes inicialmente no efluente e da água.

Inicialmente, apresenta-se a ED como um processo eletroquímico de separação de íons por membranas, detalhando o funcionamento de uma célula de ED, além de sua aplicabilidade no tratamento de efluentes.

Em seguida, aponta-se a importância das membranas íon seletivas no processo da ED, suas características e principais propriedades baseadas em uma eficiência satisfatória do processo.

Após, são descritos parâmetros de controle de um sistema de ED, capazes de assegurar seu uso de forma eficaz, tais como: a polarização por concentração, densidade de corrente limite, número de transporte, extração percentual, resistência elétrica do sistema e cronopotenciometria.

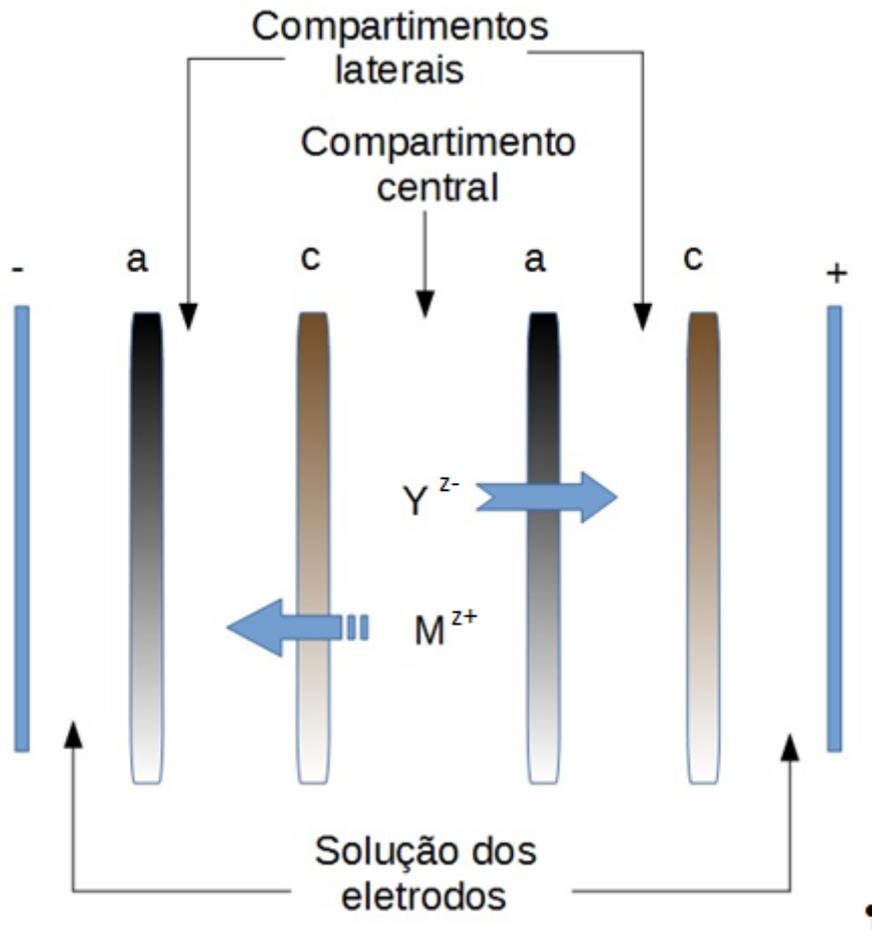
Por último, faz-se referências às condições limitadoras ao uso do processo de ED, relacionadas à composição e aspectos do efluente, além de mencionar-se alguns aspectos econômicos do processo.

### **3.1 Processo de eletrodialise**

No processo da ED ocorre o transporte de espécies iônicas através de membranas íon seletivas, aniônicas e catiônicas, sob a ação de um campo elétrico (BRETT; BRETT, 2005), em função da quantidade desses íons dissolvidos no meio, sem a necessidade da adição de reagentes químicos (TONGWEN, 2002).

A figura 7 representa uma célula de ED onde as membranas íon seletivas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), nas extremidades do experimento. Uma solução iônica é inserida nos compartimentos entre as membranas, onde os cátions ( $M^{Z+}$ ) migram em direção ao cátodo, atravessando a membrana catiônica e são retidos pela membrana aniônica. Os ânions ( $Y^{Z-}$ ), de forma contrária, migram em direção ao ânodo, atravessando apenas a membrana aniônica. Durante o processo, há um aumento na concentração de íons em compartimentos alternados (compartimento concentrado) e redução na concentração de íons nos demais compartimentos (compartimento diluído), com a formação de uma solução mais diluída que a inicial e outra mais concentrada (STRATHMANN, 2004).

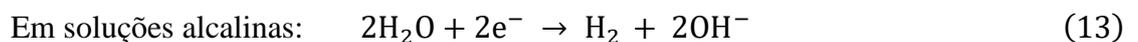
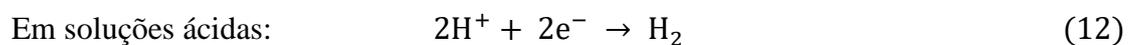
Figura 7 - Representação esquemática de uma célula de eletrodialise com transferência dos íons pelas membranas anódica (a) e catódica (c)



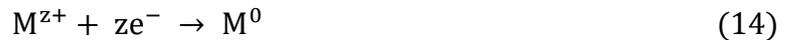
Fonte: Elaborado pela autora, a partir de Alcaraz et al. (2001)

Determinadas reações ocorrem nos eletrodos das células de ED (QUIN et al., 2004) que dependem da natureza e características da solução que está em contato com os eletrodos. Por conta disso, os compartimentos que ficam em contato com os eletrodos, chamados de compartimentos de eletrodos, geralmente são independentes e não ficam em contato com as soluções de trabalho, com o objetivo de minimizar os efeitos das reações que podem ocorrer no cátodo e no ânodo e interferir na eficiência do processo, de acordo com as equações 12 à 16.

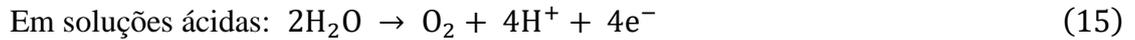
No cátodo, usualmente há a reação de formação de gás hidrogênio ( $H_2$ ).



Quando existem íons metálicos dissolvidos, ocorre a eletrodeposição do metal.



Já no ânodo, é comum ocorrer a reação de formação de gás oxigênio (O<sub>2</sub>).



Nos compartimentos de eletrodos, normalmente são utilizadas soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por apresentarem satisfatória condutividade elétrica, além de não formarem qualquer produto indesejável (LI; CALO, 1992; AUDINOS, 1983).

Entre as membranas são inseridos espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções possam circular. A esse conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos dá-se o nome de *stack*, onde numa escala industrial, um *stack* pode ser composto de 200 a 500 membranas aniônicas e catiônicas (SOLT, 1971; RAUTENBACH et al., 1988).

A migração dos íons metálicos na solução inicia-se com uma competição entre eles, a partir da aplicação de um campo elétrico, onde cada espécie iônica é responsável por parte da corrente total conduzida. Dessa forma, a remoção dos íons durante o processo ocorre devido às diferentes mobilidades e cargas iônicas, sendo que quanto menor for o raio iônico de dois íons com a mesma carga iônica, comparativamente, maior será a mobilidade do mesmo e, conseqüentemente, sua remoção. No caso da comparação entre as cargas iônicas, quanto maior for a carga, maior será a ação do campo elétrico e a remoção da espécie iônica (CHRISTA, 2007).

Por conta da sua eficiência, esta técnica vem sendo utilizada em diferentes tipos de águas residuais para a remoção de íons (VÁSQUEZ-GARZÓN et al., 2010; RODRIGUES et al., 2008) como, por exemplo, cádmio (MARDER; BERNARDES; FERREIRA, 2004), ferro (CIFUENTES et al., 2009), cromo (CHEN et al., 2009; NATARAJ; HOSAMANI; AMINABHAVI, 2007) e íon nitrato (MENKOUCHI SAHLI et al., 2008; INDUSEKHAR; TRIVEDI; SHAH, 1991; MENKOUCHI SAHLI et al., 2006; BOSKO et al., 2014), de forma isolada ou conjugada com outros tipos de tratamentos (WANG; ZHANG, 2010), o que demonstra uma economia de energia além do reúso da água e dos íons como insumos no processo produtivo.

Entre os parâmetros básicos de avaliação e controle de um sistema de ED estão a condutividade, a concentração e o pH da solução, a corrente elétrica e o potencial a ser aplicado no processo (AMADO, 2006). Além disso, é importante conhecer o comportamento eletroquímico das membranas e obedecer a algumas condições impostas pelos processos eletroquímicos, com o objetivo de garantir uma utilização eficiente e a viabilidade técnica do processo de ED (MARDER, 2007).

### 3.2 Membranas íon seletivas

As membranas utilizadas no processo de ED são compostas por resinas poliméricas de troca de íons na forma de filmes com cargas elétricas fixas e representam barreiras seletivas e permeáveis que separam duas fases, limitando total ou parcialmente o transporte das espécies químicas presentes nas fases (CHOI; KIM; MOON, 2001). Os poros são de tamanho molecular, de modo a não permitir um fluxo significativo de água. O fluxo dos íons através da membrana é favorecido pela variação de força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura (WANG et al., 2013).

Os polímeros apresentam ligações cruzadas com poros de dimensões a nível molecular, impossibilitando um relevante fluxo de água (AMADO, 2006). Na parte interna dos poros existem grupos funcionais que fornecem uma carga elétrica à matriz polimérica. Dessa forma, há uma interação eletrostática entre essas cargas que estão fixas e os íons que estão na solução. As membranas podem ser classificadas de acordo com a carga do íon da matriz (QUADRO 3).

Quadro 3 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise

<b>MEMBRANAS</b>			
<b>Tipo</b>	<b>Carga</b>	<b>Íons transportados</b>	<b>Íons retidos</b>
aniônica	positiva	ânions	cátions
catiônica	negativa	cátions	ânions

Fonte: Elaborada pela autora

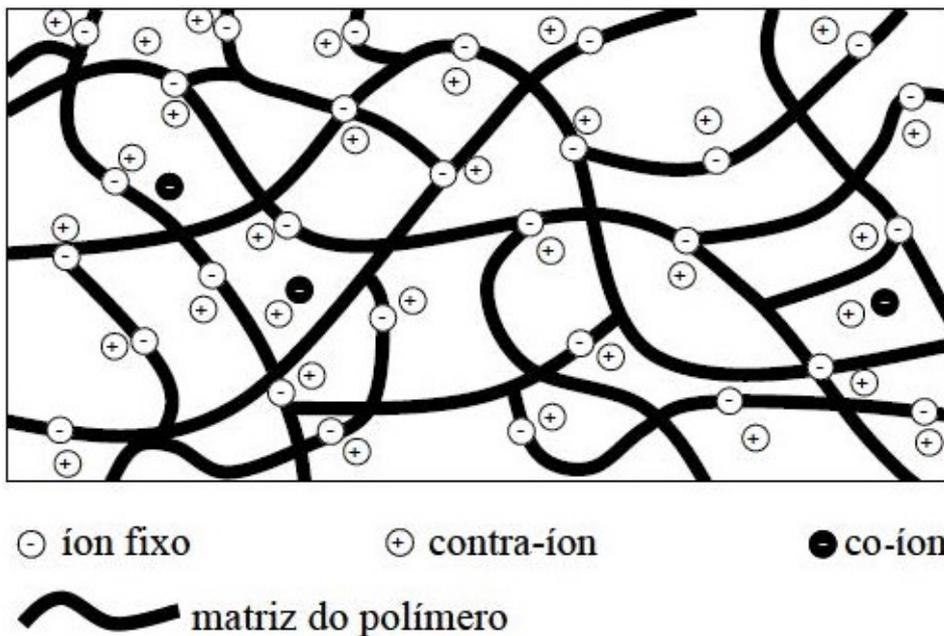
As membranas aniônicas contêm grupos funcionais positivamente carregados, tais como,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{RNH}_2^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}^+$ ,  $\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $\text{R}_3\text{P}^+$  e  $\text{R}_2\text{S}^+$ . Já as membranas catiônicas apresentam

grupos funcionais negativamente carregados, como por exemplo,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_3^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^-$ , fixos na matriz polimérica (MARDER, 2002).

A seletividade da membrana iônica está associada a sua capacidade de permeação iônica. Os grupos funcionais ligados a matriz polimérica encontram-se em equilíbrio elétrico com os íons móveis de carga contrária, que se encontram solvatados, chamados de contra-íons. A passagem de íons de carga elétrica idêntica aos grupos funcionais fixos, denominados coíons, é impedida devido à repulsão eletrostática (MARTÍ-CALATAYUD, 2014).

Assim, em uma membrana catiônica, há a permeação somente dos cátions. Os ânions ficam fixos na matriz polimérica (FIGURA 8) e estão em equilíbrio elétrico com os contra-íons, que são os cátions móveis, nos interstícios da membrana. Os coíons, que são os ânions móveis, são parcialmente excluídos da matriz polimérica devido a repulsão das cargas contrárias. Esse processo é denominado exclusão de Donnan (NOBLE; STERN, 1995), em homenagem aos estudos de F. S. Donnan, e é responsável pela seletividade das membranas.

Figura 8 - Representação esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica



Fonte: Müller (2013)

Na solução, a corrente elétrica é transportada por cátions e ânions. Contudo, devido à exclusão dos coíons na membrana catiônica, os cátions transportam toda a corrente elétrica através da membrana.

Já na membrana aniônica, há a permeação apenas dos ânions. As cargas positivas são fixas na matriz polimérica, com a exclusão dos cátions. Dessa forma, a corrente é transportada através da membrana pelos ânions.

As membranas de ED bipolares têm se destacado como uma ferramenta eficaz devido a sua capacidade de promover uma rápida dissociação das espécies químicas, podendo ser preparadas por laminação simultânea de membranas de troca iônica, sobrepondo uma membrana catiônica à outra aniônica (MADZINGAIDZO et al. 2002).

Segundo à exclusão de Donnan, há o surgimento de uma diferença de potencial elétrico entre a membrana e a solução denominado potencial de Donnan ( $E_D$ ). Não é possível realizar a medida direta desse potencial, embora o mesmo possa ser calculado, admitindo-se um equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução (SCOTT, 1995).

Embora não seja possível realizar a medida direta desse potencial, o mesmo pode ser calculado, admitindo-se um equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução, de acordo com a equação 17 (SCOTT, 1995).

$$E_D = E_m - E_s = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_s}{C_m} \quad (17)$$

Onde,

$E_m$  potencial elétrico na membrana;

$E_s$  potencial elétrico na solução;

$R$  constante universal dos gases;

$T$  temperatura absoluta;

$z_i$  carga do íon  $i$  (cátion ou ânion);

$F$  constante de Faraday;

$C_s$  concentração do íon na solução;

$C_m$  concentração do íon na membrana.

As propriedades das membranas íon seletivas estão relacionadas à matriz polimérica e à natureza e concentração dos íons fixos. A matriz polimérica caracteriza a estabilidade da membrana em níveis mecânico, químico e térmico. Dessa forma, são utilizados polímeros hidrofóbicos como poliestireno, polietileno e polisulfona. Entretanto, a introdução de íons aumenta a solubilidade dos polímeros em água. Com o objetivo de reduzir esses efeitos são realizadas ligações cruzadas na matriz polimérica. A quantidade dessas ligações define a estabilidade química e térmica, além de afetar a resistência elétrica e a seletividade da membrana. A natureza e concentração dos íons fixos determinam a permeseletividade e a resistência elétrica, embora possam também afetar de forma significativa as propriedades mecânicas da membrana. A otimização entre a estabilidade dimensional, seletividade e resistência elétrica pode ser obtida através da combinação entre o cruzamento das ligações e a concentração das cargas fixas (STRATHMANN, 2004).

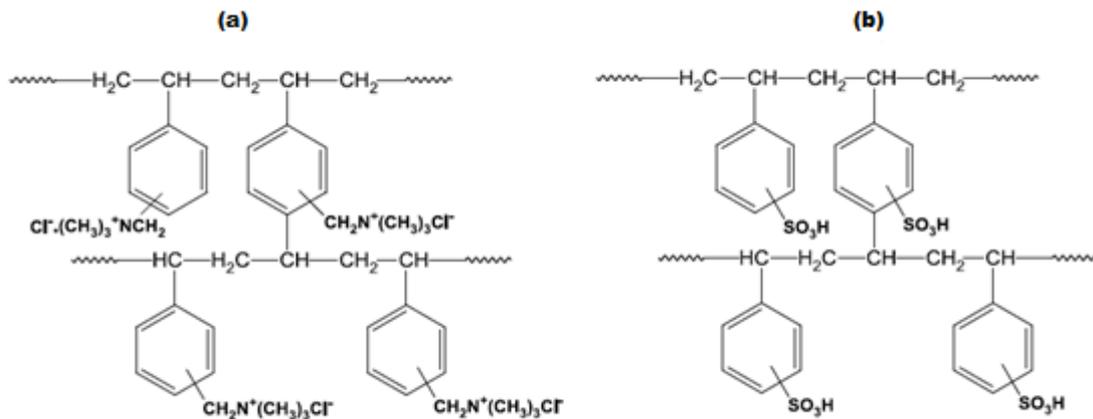
As principais propriedades almejadas para as membranas íon seletivas utilizadas em ED são a alta permeseletividade, baixa resistência elétrica, significativa resistência mecânica, térmica e química. A alta permeseletividade está relacionada ao comportamento da membrana na permeação significativa dos contra-íons, ao mesmo tempo em que se mantém impermeável aos coíons (SATA; FUNAKOSHI; AKAI, 1996).

A resistência elétrica da membrana está associada à diferença de potencial elétrico que é o fator responsável pelo transporte iônico através da membrana. Em um sistema ideal, com mínima resistência elétrica, há um menor consumo de energia e a resistência total do sistema é evidenciada pela contribuição do fluxo da solução diluída no interior do sistema, sem o aporte das membranas (MÜLLER, 2013).

A demanda da membrana em apresentar uma significativa resistência mecânica reside no fato da mesma estar submetida a determinados gradientes de pressão devido ao bombeamento das soluções e necessitar suportar essas condições de operação. Além disso, os inchamentos e deformações por conta da absorção de água devem ser mínimos (NAYLOR, 1996). A membrana também deve se manter praticamente inerte frente a variações de temperatura e condições químicas agressivas de operação, na faixa mais ampla de pH.

Uma das membranas mais conhecidas comercialmente e utilizada em técnicas eletroquímicas é a membrana comercial Selemion® AMV (aniônica) e comercial Selemion® CMV (catiônica) por conta de suas propriedades (TANAKA, 2013).

Figura 9 - Estrutura química das membranas Selemion: (a) AMV (aniônica) e (b) CMV (catiônica)



Fonte: Elaborada pela autora, a partir de Tanaka (2013)

### 3.3 Parâmetros de controle da eletrodialise

Alguns parâmetros são básicos no controle de um sistema de eletrodialise tais como: a corrente elétrica ou potencial aplicado, a condutividade elétrica, a concentração e o pH do eletrólito. No entanto, com o intuito de assegurar o uso eficiente do processo de eletrodialise, é necessário conhecer outras condições e parâmetros específicos dos processos eletroquímicos, tais como: a polarização por concentração, a densidade de corrente limite, o número de transporte, a extração percentual, a resistência elétrica do sistema e avaliação cronopotenciométrica.

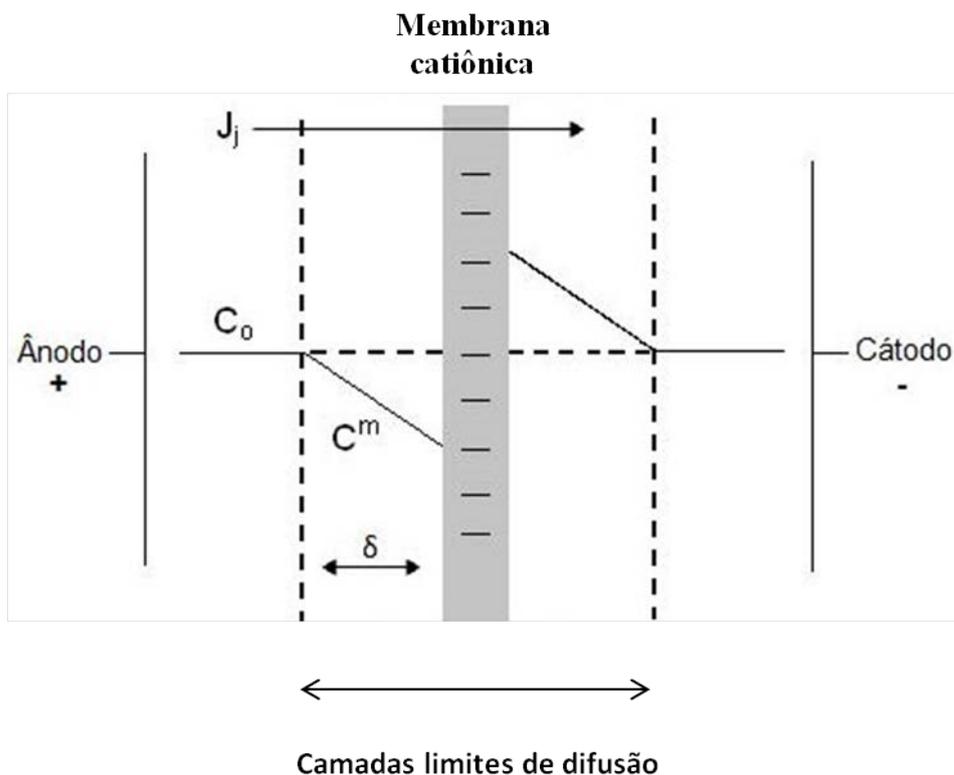
#### 3.3.1 Polarização por concentração e densidade de corrente limite

O fenômeno que ocorre quando uma corrente elétrica atravessa uma interface a uma densidade de corrente maior que a interface pode transmitir é denominado polarização (KORZENOWSKI, 2007). Em um processo de ED, a polarização na interface da membrana decorre da migração de íons através da membrana com uma velocidade maior que o transporte de íons do seio da solução até a membrana, com um acúmulo de íons na sua superfície.

A aplicação de altas densidades de correntes na técnica da ED é importante para a aquisição de um fluxo máximo de íons por unidade de área da membrana. Na membrana, a corrente elétrica é transportada por apenas um íon, cátion ou ânion, fator que depende da seletividade iônica da membrana, ou seja, devido a exclusão dos coíons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons. Já na solução, tanto cátions quanto ânions transportam a corrente elétrica. Assim, a velocidade do transporte dos íons no interior da membrana é maior que o transporte na solução (KROL et al., 1999).

A diferença na velocidade de transporte pode causar uma polarização na interface membrana-solução. Dessa forma, como pode ser observado na Figura 10, são formados gradientes de concentração em regiões adjacentes a membrana, denominadas camadas limites de difusão.

Figura 10 - Representação esquemática da polarização por concentração em uma membrana catiônica



Fonte: Elaborada pela autora a partir de Strathmann (1995)

Onde:

$J_j$  fluxo do contra-íon através da membrana;

- $C_0$  concentração do sal no seio da solução;
- $C_m$  concentração do sal na superfície da membrana;
- $\delta$  espessura da camada limite.

A polarização ocorre na camada limite formada na interface da membrana. Esse fenômeno não ocorre no seio da solução de uma célula de ED por conta do fluxo da solução. Caso seja aplicada uma corrente elétrica excessivamente alta, a concentração de íons na camada limite próxima à membrana tenderá a zero, uma vez que o transporte do íon no interior da membrana é maior que na solução. Já do outro lado da membrana, ocorrerá um acúmulo de íons pelo fato dos mesmos migrarem de forma mais eficiente que sua difusão para o seio da solução (BERNARDES et al., 2008).

O processo, nesse caso, passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada limite (TAKY, 1992) e o valor da densidade de corrente no qual a concentração dos íons na superfície da membrana, no lado diluído, atinge valores iguais a zero, é denominado de densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) e pode ser calculado através da equação 18 (NOBLE; STERN, 1995).

$$j_{lim} = \frac{C_0 D Z_j F}{\delta (t_i^m - t_i^s)} \quad (18)$$

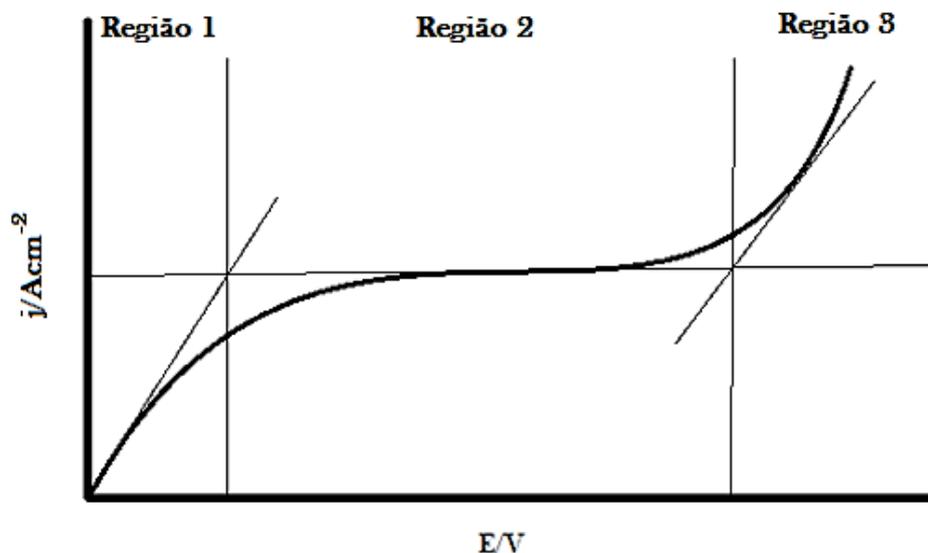
Onde,

- $C_0$  concentração do sal no seio da solução;
- $D$  coeficiente de difusão do sal na solução;
- $z_j$  carga do contra-íon;
- $F$  constante de Faraday;
- $\delta$  espessura da camada limite de difusão;
- $t_i^m$  número de transporte do contra-íon na membrana;
- $t_i^s$  número de transporte do contra-íon na solução.

Assim, se a densidade de corrente limite for excedida, haverá uma redução na eficiência do processo, devido a um aumento na resistência elétrica da solução. Além disso, podem ocorrer efeitos como a dissociação da água em íons  $H^+$  e  $OH^-$ , promovendo um acréscimo no consumo de energia além de alterações no pH da solução na superfície da membrana, que ocasionam depósitos de hidróxidos metálicos na superfície da membrana, chamados de *scaling* e ainda a degradação da membrana, caso não seja resistente a ambientes agressivos, ácido ou básico (SCOTT, 1995).

Graficamente, a determinação do valor da densidade de corrente limite pode ser realizada através de curvas de polarização ou curvas corrente-potencial, que relacionam a densidade de corrente aplicada ( $j$ ) com o potencial da membrana obtido ( $E$ ) (TANAKA, 2013), de acordo com a Figura 11, que apresenta três regiões distintas. A densidade de corrente limite será determinada através de retas traçadas tangentes às regiões ôhmica e de densidade de corrente limite na curva corrente-potencial.

Figura 11 - Curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva



Fonte: Elaborado pela autora a partir de Krol, Wesling e Strathmann (1999)

**Região 1** - Comportamento de um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução. Há uma variação próxima à ôhmica da densidade de corrente em relação ao potencial da membrana, onde a resistência do sistema pode ser atribuída ao transporte iônico no interior da membrana.

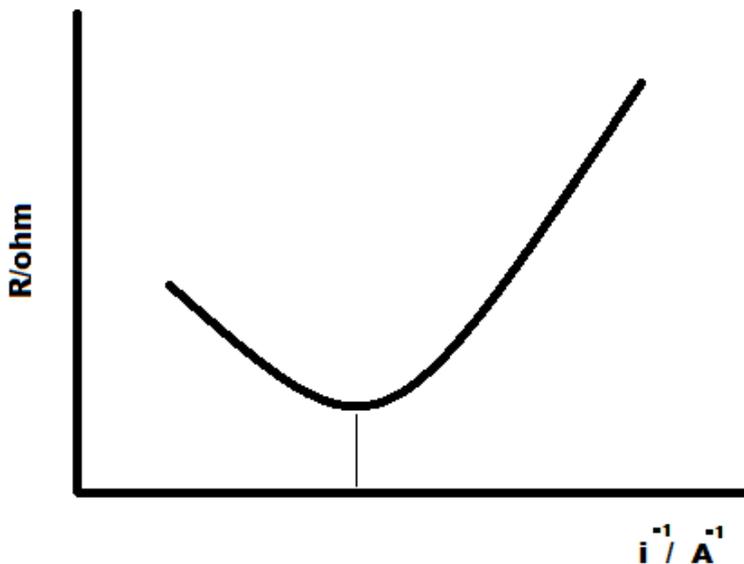
**Região 2** - A densidade de corrente varia com o potencial, dando origem a um patamar que corresponde à densidade de corrente limite, onde, com o aumento da densidade de

corrente, a polarização por concentração se torna mais evidente. A concentração das espécies que atravessam a membrana alcança valores próximos a zero na superfície da membrana ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão, ou seja, a concentração na camada limite do diluído diminui e conseqüentemente, a resistência aumenta.

Região 3 - Ocorre um novo acréscimo na densidade de corrente, superando o limite da corrente, possivelmente pela condução da corrente pelas espécies  $H^+$  e  $OH^-$  da dissociação da água ou pelo fenômeno de convecção (MISHCHUK, 1998).

Outro método gráfico utilizado na determinação da corrente limite, com resultados semelhantes ao método das curvas de polarização, foi estudado por Cowan e Brown (1959), e fundamenta-se na construção de uma curva  $R$  versus  $1/i$ . A curva apresenta-se de forma linear até o ponto em que inicia-se a polarização por concentração. Nesse ponto, o valor da corrente determinado pelo ponto de inflexão da curva é a corrente limite do sistema, como observado na figura 12.

Figura 12 - Determinação da corrente limite através da curva  $V$  versus  $i^{-1}$



Fonte: Adaptado pela autora a partir de Cowan e Brown (1959)

### 3.3.2 Número de transporte

O número de transporte ( $t_i$ ), representa a transferência iônica de diferenciados íons através das membranas. Esse valor pode ser calculado de acordo com a equação 19 (AOUAD et al., 1997):

$$t_i = \frac{z_i J_i F 1000}{j} \quad (19)$$

Onde,

$z_i$  valência de espécie  $i$ ;

$J_i$  fluxo da espécie  $i$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ );

$F$  constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ );

$j$  densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ).

O fluxo da espécie  $i$  ( $J_i$ ) pode ser determinado pela equação 20:

$$J_i = \frac{V (C_t - C_0)}{A t} \quad (20)$$

Onde,

$V$  volume do compartimento diluído (L);

$C_t$  concentração da espécie  $i$  no tempo  $t$  ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$C_0$  concentração inicial da espécie  $i$  ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$A$  área da membrana ( $\text{cm}^2$ );

$t$  tempo da amostragem (s).

Dessa forma, a taxa de transferência das espécies iônicas através da membrana, está relacionada à concentração de íons na solução, da mobilidade dos íons através da membrana, além de depender da concentração e carga da espécie iônica, condutividade iônica, tamanho da molécula, características da membrana, temperatura e pH do meio (BAKER, 1991).

### 3.3.3 Extração percentual

Um importante fator utilizado na avaliação da eficiência do processo de ED é a extração percentual ( $E\%$ ), que indica a quantidade percentual de determinada espécie iônica transportada do compartimento do diluído para o compartimento do concentrado nas condições do experimento. O cálculo da extração percentual é usualmente realizado através da equação 21 (JAMALUDDIN et al., 1995).

$$E\% = \frac{C_i^0 - C_i^t}{C_i^0} \times 100 \quad (21)$$

Onde,

$C_i^0$  concentração de íons na solução diluída no início do experimento ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_i^t$  concentração de íons na solução diluída no instante  $t$  do experimento ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.3.4 Resistência elétrica do sistema

A resistência elétrica do sistema ( $R_a$ ), é um parâmetro importante na avaliação da resistência elétrica de um sistema de ED e pode ser determinada através de sua resistência aparente, que é o somatório das resistências elétricas e engloba as resistências da membrana e da solução, representado na equação 22 (GERING; SCAMEHORN, 1988).

$$R_a = \frac{E A}{n j} \quad (22)$$

Onde,

$E$  diferença de potencial entre os dois eletrodos (V);

$A$  área efetiva da membrana ( $\text{cm}^2$ );

$n$  número de pares de membranas;

$j$  densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ).

A resistência da membrana depende da natureza do polímero, do processo utilizado em sua produção e da espessura da membrana. Além disso, quanto mais hidrofílica for a membrana, menor será sua resistência. Já a resistência da solução depende da composição e concentração dos eletrólitos, sendo inversamente proporcional à concentração da solução e ainda varia de acordo com a agitação do sistema com a temperatura e espessura dos compartimentos onde se encontram as soluções (MÜLLER, 2013).

### 3.3.5 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é um método eletroquímico de caracterização que permite o monitoramento dos diferentes fenômenos de transferência de massa que ocorrem na interface da membrana a partir da variação do potencial da membrana em função do tempo para uma determinada densidade de corrente aplicada (SISTAT; POURCELLY, 1997). A técnica fornece esclarecimentos sobre a transferência de íons através das membranas íon seletivas além da limitação desse transporte em virtude da polarização por concentração e a precipitação das espécies (IBANEZ et al., 2004).

As curvas cronopotenciométricas são obtidas a partir do registro da variação do potencial entre dois eletrodos dispostos próximos a superfície da membrana em função do tempo de aplicação de uma determinada densidade de corrente entre dois eletrodos dispostos nas extremidades de uma célula de ED, constituída por uma membrana íon seletiva que separa dois compartimentos que contenham soluções de igual concentração de um eletrólito (PISMENSKAIA et al., 2004).

Os tipos de curvas cronopotenciométricas dependem da densidade de corrente ( $j$ ) aplicada (MARDER et al., 2009). Essa relação pode demonstrar três tipos diferenciados de resposta (BUZZI, 2012).

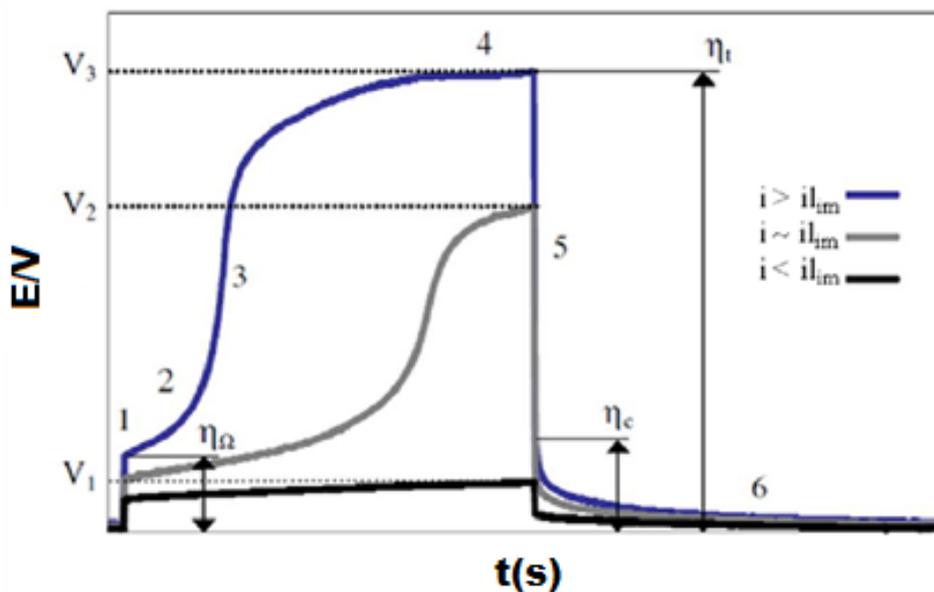
Em densidades de correntes inferiores à densidade de corrente limite ( $j < j_{lim}$ ), as curvas cronopotenciométricas são semelhantes ao pulso de corrente da diferença de potencial entre dois eletrodos dispostos próximos à superfície da membrana.

Para aplicações de densidades de corrente aproximadamente iguais à densidade de corrente limite ( $j \sim j_{lim}$ ), o tempo de transição do potencial ( $E_m$ ) é mais longo, com um alto incremento em função do esgotamento dos íons no compartimento diluído.

Já em densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite ( $j > j_{lim}$ ), a diferença de potencial aumenta em valor e em tempo necessário para que haja a redução no esgotamento dos íons na proximidade da superfície da membrana.

A Figura 13 apresenta uma curva cronopotenciométrica com regiões específicas (WILHELM et al., 2001).

Figura 13 - Curva cronopotenciométrica para diferentes densidades de corrente



Fonte: Elaborada pela autora a partir de Martí-Calatayud (2010)

Região 1 - É possível observar uma diferença de potencial imediata no instante em que se aplica o pulso de corrente, conhecido como sobrepotencial ôhmico ( $\eta_{\Omega}$ ). Este fato é devido à resistência ôhmica percebida pelo sistema que inclui solução e membrana.

Região 2 - O potencial entre os eletrodos pode sofrer um breve acréscimo após atingir o sobrepotencial ôhmico, em função de mínimos gradientes de concentração. Geralmente esta região atinge o potencial total de membrana, quando a densidade de corrente aplicada é inferior à corrente limite.

Região 3 - O esgotamento dos íons na camada próxima à superfície da membrana ocorre no compartimento anódico para membranas catiônicas, tal como no compartimento

catódico para membranas aniônicas. Quando a concentração do eletrólito na superfície da membrana for igual a zero, há um ligeiro incremento no potencial ( $E_m$ ). O instante em que ocorre esse incremento é chamado de tempo de transição ( $\tau$ ) e a diferença de potencial é determinada a partir do ponto de inflexão.

Região 4 - O valor estacionário da diferença de potencial ( $\eta_t$ ) é atingido após ser alcançado o ponto de inflexão na região 3. Esse valor é empregado na construção de curvas potencial-corrente. Nesta região ocorrem novos mecanismos de transferência de matéria, como o transporte de prótons e hidroxilas provenientes da dissociação da água. Além disso, esse valor também pode ser utilizado para a construção de curvas corrente-potencial.

Região 5 - Uma baixa de potencial imediata surge nesta região, resultado da interrupção da corrente.

Região 6 - Em determinados eventos, ocorre um sobrepotencial, chamado de potencial de concentração ( $\eta_c$ ), após a interrupção da corrente, devido à diferença de concentração gerada próximo à superfície da membrana, em decorrência da polarização por concentração.

### 3.3.6 Limitações à técnica da eletrodialise

Apesar de ser um método eletroquímico de alta eficiência no tratamento de efluentes, a aplicação do método da ED apresenta algumas condições relacionadas à composição e características do efluente, tais como precipitação de hidróxidos e sais pouco solúveis, presença de oxidantes fortes, temperatura, pH das soluções, quantidade de sólidos suspensos e presença de eletrólitos orgânicos com alta massa molecular (AUDINOS, 1992). Assim, algumas especificações como a polarização por concentração, o *fouling* e o *scaling* são inibidores na utilização do método da ED.

O *fouling* é uma das limitações mais marcantes no emprego da ED e é designado pela deposição de espécies sobre a superfície das membranas íon seletivas, causando obstrução nos poros da membrana, queda no fluxo de transporte dos íons e aumento na resistência e, conseqüentemente, a deterioração da membrana.

Geralmente esse depósito é de matéria orgânica em macromoléculas ou micro-organismos, processo designado como *biofouling*. Esse evento ocorre com maior frequência

em membranas aniônicas, já que grande parte dos materiais orgânicos estão carregados negativamente. Alguns cuidados podem ser tomados para evitar o *fouling* como, pré filtração, aplicação de eletrodos reversos, lavagem das membranas com ácidos e até o uso de membranas especiais (LEE, 2002).

O *scaling* está ligado a variações no pH da interface da membrana pela polarização por concentração (SCOTT, 1995) e representa a precipitação de sais pouco solúveis sobre a superfície da membrana, o que resulta na redução da área efetiva da membrana, comprometendo a permesseletividade da mesma e dessa forma, a resistividade do sistema aumentará de forma brusca. No caso da ED aplicada em tratamento de efluentes industriais, o fenômeno pode ocorrer pela deposição de metais. Caso o *scaling* ocorra na parte interna da membrana ou em ambientes agressivos, pode haver a sua degradação.

### 3.4 Aspectos econômicos

O processo de ED apresenta custos que resultam de fatores como o consumo de energia, a dimensão da célula, o tipo de membrana utilizada, entre outros. Cabe ressaltar que o método da ED apresenta um dos menores custos e consumos específicos de energia, sendo necessário desenvolver a otimização do processo. Além disso, é importante salientar que a membrana pode ser reutilizada, após limpeza, até que sua eficiência seja reduzida a um nível não mais economicamente viável.

Em termos energéticos, a eficiência do processo está relacionada a energia elétrica requerida na transferência dos íons através das membranas, de uma solução para a outra e a energia necessária ao bombeamento das soluções ao longo da unidade de ED (TUREK, 2002). Dessa forma, o consumo energético é o somatório da energia de remoção de íons ( $E_{ion}$ ), de bombeamento ( $E_{bomb}$ ) e as perdas do processo, de acordo com a equação 23.

$$E_{Total} = E_{bomb} + E_{ion} + perdas \quad (23)$$

A composição e concentração dos íons da solução estão relacionadas à corrente utilizada no processo, já que em soluções muito concentradas, a energia para a transferência dos íons é, geralmente, o fator determinante do custo total de energia (STRATHMANN, 1991).

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este capítulo tem a finalidade de atender aos objetivos deste estudo, que visa avaliar a eficiência da técnica de ED no tratamento de efluentes provenientes do setor de tingimento de gemas. Dessa forma, foi utilizada uma abordagem quantitativa através do levantamento e análise de dados, elencada em cinco etapas (FIGURA 14) que possibilitaram demonstrar a eficiência do processo e o reúso dos resíduos gerados.

Figura 14 - Etapas do desenvolvimento do trabalho



Fonte: Elaborado pela autora

A pesquisa experimental foi realizada no laboratório do Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos - NEMP da Univates. Os efluentes utilizados neste estudo foram provenientes da indústria beneficiadora de gemas, Ediane Santana ME (Gonsan Pedras) de Soledade/RS, que realiza o processo de tingimento de ágatas.

Os experimentos foram realizados em triplicata. As membranas íon seletivas utilizadas ficaram em equilíbrio na solução de trabalho por um período de 12 horas antes dos ensaios.

#### 4.1 Caracterização do efluente, soluções e análises

Os efluentes do tingimento de ágata são geralmente constituídos de corantes inorgânicos. O efluente estudado é um efluente real constituído de soluções de lavagem provenientes do pós-tingimento da mistura da coloração vermelha, azul e verde, com uma faixa de pH entre 2 e 3. (FIGURA 15). O Quadro 4 apresenta a composição química dessas colorações. Assim, em meio ácido estão presentes íons tais como ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e cianeto ( $\text{CN}^-$ ), cabendo ressaltar que as concentrações das substâncias químicas utilizadas não são constantes, variando a cada lote de amostras tingidas.

Figura 15 - Amostra do efluente antes do tratamento



Fonte: Da autora

Quadro 4 - Composição química do efluente estudado

Coloração do Efluente	Composição
Azul	ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
Verde	ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
Vermelho	ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), perclorato de ferro II ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ) e sucata de ferro

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Silva, Petter e Schneider (2007)

Em ensaios iniciais, a solução de cloreto de sódio (NaCl) foi utilizada como padrão, já que a mesma apresenta parâmetros conhecidos, como o número de transporte do íon sódio através da membrana SELEMION que, de acordo com AGC ENGINEERING, é maior que 0,96, o que representa, o que significa uma boa seletividade da membrana em relação ao íon (MARDER, 2007).

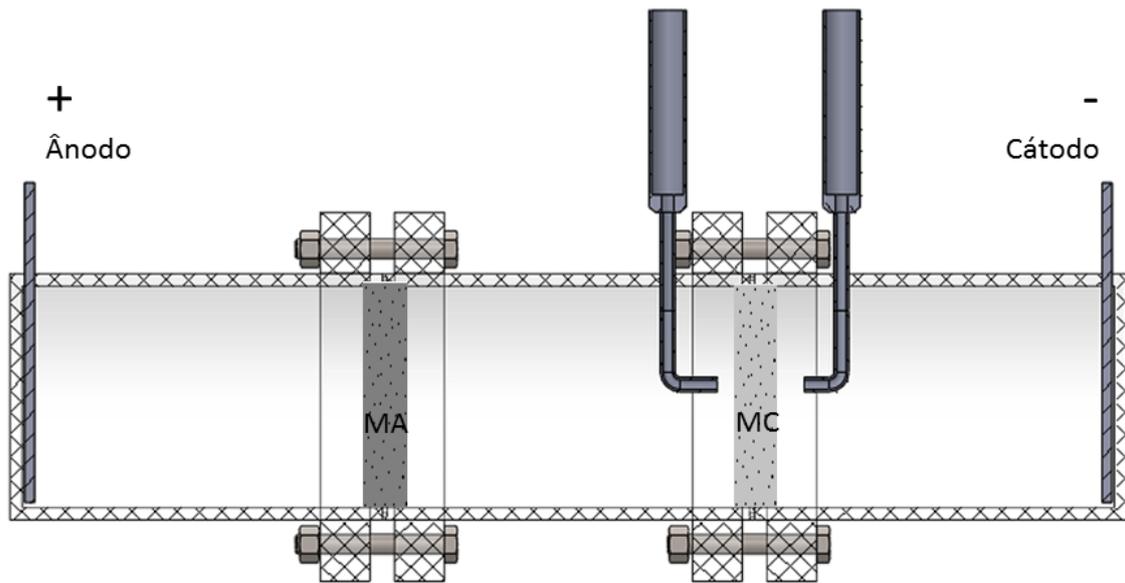
A solução de nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) foi utilizada por conta da adição de ácido nítrico e ferrocianeto de potássio no tingimento vermelho além de ferrocianeto de potássio no tingimento azul (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007). Nas avaliações cronopotenciométricas, foram utilizadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) como padrão e nitrato de ferro II (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) para avaliações dos íons ferro (Fe<sup>+2</sup>).

O efluente bruto e após ser submetido ao tratamento, em intervalos de tempo pré-determinados, foi avaliado através de análises de pH com o pHmetro 827 pH Lab da Metrohm, condutividade com o condutivímetro 856 Conductivity Module da Metrohm, carbono orgânico total pelo TOC-VCPH da Shimadzu, nitrogênio total pelo TNM-1 da Shimadzu, concentração de íons nitrato por meio da utilização do medidor de nitrato 781 pH/ion meter Metrohm e a concentração dos íons cromo e ferro por espectrometria de absorção atômica Perkin Elmer Analyst 100.

#### **4.2 Determinação da corrente limite**

Os ensaios para determinação da corrente limite foram realizados em uma célula eletroquímica de acrílico com 3 compartimentos (FIGURA 16) com capacidade total de 600 mL, sendo 200 mL por compartimento, separados por membranas Selemion® AMV e CMV, aniônica e catiônica respectivamente, com área efetiva de 8,90 cm<sup>2</sup>. Os compartimentos foram preenchidos com soluções de NaCl e KNO<sub>3</sub> separadamente, ambas com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 16 - Esquema da célula utilizada nos ensaios de determinação da corrente limite



Fonte: Da autora

Os experimentos foram desenvolvidos à temperatura ambiente, sem agitação e com o auxílio de quatro eletrodos, sendo dois eletrodos de referência de Ag/AgCl imersos em capilares de Luggin, dispostos próximos à superfície da membrana catiônica, além de um eletrodo de 70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub> DSA® como ânodo e um eletrodo de titânio De Nora como cátodo, ambos com área imersa de 12,5 cm<sup>2</sup> nas extremidades da célula.

Uma fonte de corrente constante ICEL PS-7000 (0-35 V, 0-3 A) foi utilizada para aplicação de incrementos sucessivos de corrente elétrica em intervalos de 2 minutos. Ao final de cada intervalo foram registrados dados de corrente aplicada e potencial do sistema e da membrana. A fonte de corrente foi desligada por 3 minutos para estabilização, voltando a ser ligada após esse intervalo, com um incremento de corrente em relação à anterior (BENVENUTI, 2012).

As medidas do potencial foram executadas com o auxílio de um multímetro MINIPA-ET-2081 que forneceu a medida da diferença de potencial entre as duas interfaces das membranas aniônica e catiônica do compartimento central. A eficiência da corrente foi avaliada através da construção de curvas de polarização, que relacionam a densidade de corrente aplicada ( $j$ ) com o potencial da membrana obtido ( $E$ ), além de curvas  $E$   $i^{-1}$  versus  $i^{-1}$ , de acordo com Cowan e Brown (1959).

Em seguida, utilizou-se a mesma célula para investigar a eficiência da ED na remoção de nitrogênio de uma solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , onde foram avaliadas duas condições diferenciadas: uma com base na limitação de corrente e outra em um valor acima do limite de corrente.

Dessa forma, a corrente aplicada no tratamento pela técnica da ED em todos os ensaios subsequentes, foi escolhida tendo em vista as avaliações da limitação de corrente do processo.

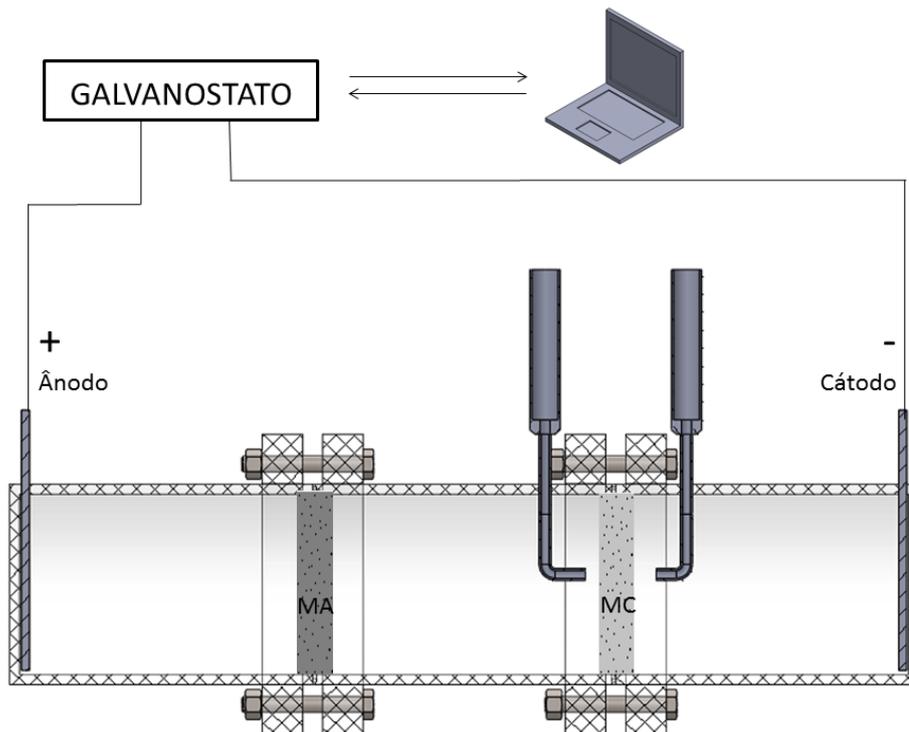
### 4.3 Ensaios cronopotenciométricos

Nos experimentos cronopotenciométricos foi utilizada uma célula eletroquímica de acrílico com 3 compartimentos com capacidade total aproximada de 150 mL, com 50 mL em cada compartimento, separados por membranas Selemion® AMV e CMV, aniônica e catiônica respectivamente, com área efetiva de  $0,785 \text{ cm}^2$ . Os compartimentos foram preenchidos com soluções de  $\text{NaCl}$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os ensaios foram desenvolvidos sem agitação, à temperatura ambiente, com o auxílio de quatro eletrodos, sendo dois eletrodos de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  imersos em capilares de Luggin, dispostos próximos à superfície da membrana catiônica, além de um eletrodo de  $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$  DSA® como ânodo e um eletrodo de titânio De Nora como cátodo, ambos com área efetiva de  $10,0 \text{ cm}^2$  nas extremidades da célula. Para o registro dos dados foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab/PGSTAT 128N da Autolab/ Eco Chemie, acoplado a um microcomputador. O esquema da célula utilizada durante os ensaios está apresentado na Figura 17.

No estudo do transporte de íons através da membrana íon-seletiva catiônica CMV, foi aplicado um pulso de corrente entre os dois eletrodos dispostos nas extremidades da célula. A medida da queda de potencial através da membrana foi medida com o auxílio dos capilares de Luggin. A resposta da queda de potencial para cada pulso de corrente foi registrada durante 2 minutos.

Figura 17 - Esquema da célula utilizada nos ensaios cronopotenciométricos



Fonte: Da autora

#### 4.4 Tratamento do efluente pela técnica de ED

Além da presença de matéria orgânica, o efluente em estudo apresenta alta concentração de íons metálicos potencialmente tóxicos. O tratamento do efluente pela técnica da ED visou a eficiência da remoção dos íons inicialmente presentes no efluente em função do tempo de tratamento.

Os experimentos de ED foram realizados em três etapas. Inicialmente, executou-se o ensaio no modo estático em uma célula em acrílico com 3 compartimentos com capacidade total de 6,0 L, sendo 2,0 L em cada compartimento.

Após, foram realizados ensaios em uma célula em acrílico com 5 compartimentos com capacidade total de 7 L, sendo 1,4 L por compartimento, em modo estático e posteriormente em fluxo (recirculação) em relação ao compartimento central da célula.

Nas duas células, os compartimentos eram separados por membranas Selemion® AMV e CMV, aniônica e catiônica respectivamente, com área efetiva de  $63,61 \text{ cm}^2$ . Os

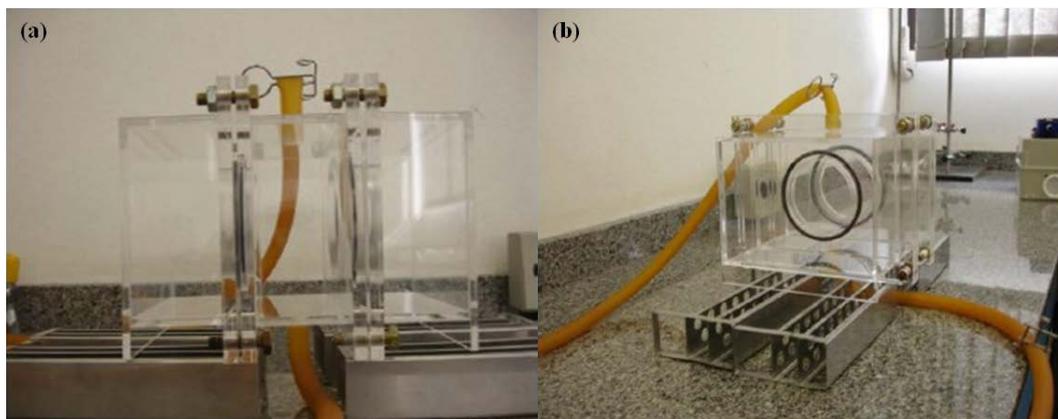
experimentos foram desenvolvidos à temperatura ambiente e com o auxílio de um eletrodo de  $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$  DSA® como ânodo e um eletrodo de titânio De Nora como cátodo, ambos com área de imersão de  $189\text{ cm}^2$ , nas extremidades da célula.

A corrente elétrica aplicada no sistema de ED foi de 2,2 A, com base em estudos prévios de corrente limite por meio de curvas de polarização, onde o potencial de célula era de 30 V. Para a aplicação de corrente no sistema foi utilizada uma fonte de corrente constante ICEL PS 7000 (0-35 V; 0-3 A).

No compartimento central foi inserido o efluente real a ser tratado e os compartimentos laterais foram preenchidos com uma solução eletrolítica de sulfato de sódio  $0,2\text{ mol L}^{-1}$  (BANASIAK; KRUTTSCHNITT; SCHÄFER, 2007), por questões de design e resistência elétrica da célula eletrodialítica (VERA et al., 2007). Nos ensaios em fluxo foi utilizada uma bomba peristáltica (AWG 5000 ABS Provitec), com vazão de  $100\text{ L h}^{-1}$  (CIFUENTES et al. 2009), com fluxo ascendente.

O tempo de tratamento aplicado ao efluente inserido na célula de 3 compartimentos (FIGURA 18) foi de 10 horas. As análises de pH e condutividade foram feitas *in situ* do tempo 0 a 10 horas. Também foram coletadas alíquotas nos mesmos intervalos de tempo para as demais análises como, nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e concentração de íons ferro.

Figura 18 - Célula de eletrodialise com 3 compartimentos com vista (a) frontal e (b) lateral



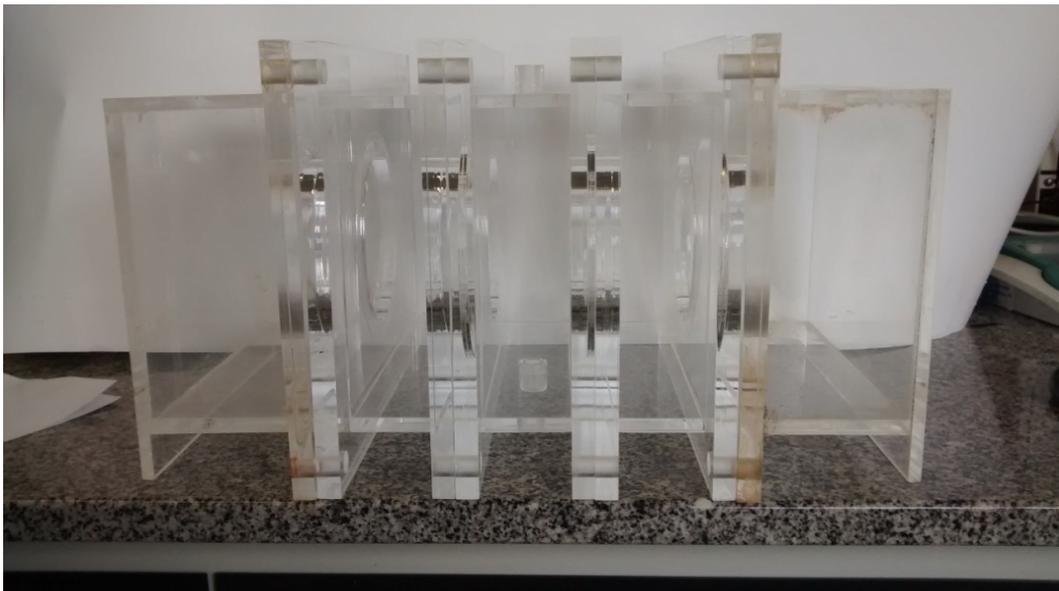
Fonte: Da autora

Na célula de 5 compartimentos (FIGURA 19), tanto no modo estático como em fluxo, o tempo de tratamento do efluente foi em um período de 6 horas. Pela medição da corrente em

função do tempo, verificou-se não ser necessário 10 horas de tratamento pois a corrente estava tendendo a zero.

As análises de pH e condutividade foram feitas in situ no tempo 0 a 6 horas. Para as demais análises, foram coletadas alíquotas de hora em hora. Dentre os parâmetros analisados, tem-se o nitrogênio total, a concentração de íons nitrato e a concentração dos íons cromo.

Figura 19 - Célula de eletrodialise com 5 compartimentos



Fonte: Da autora

Os resultados obtidos são expressos em termos de redução percentual de íons ferro para a célula de 3 compartimentos e redução percentual de íons nitrato e cromo para a célula de 5 compartimentos. O cálculo da extração percentual (E%) será realizado através da equação 21 descrita por Jamaluddin et al. (1995).

$$E\% = \frac{c_i^0 - c_i^t}{c_i^0} \times 100 \quad (21)$$

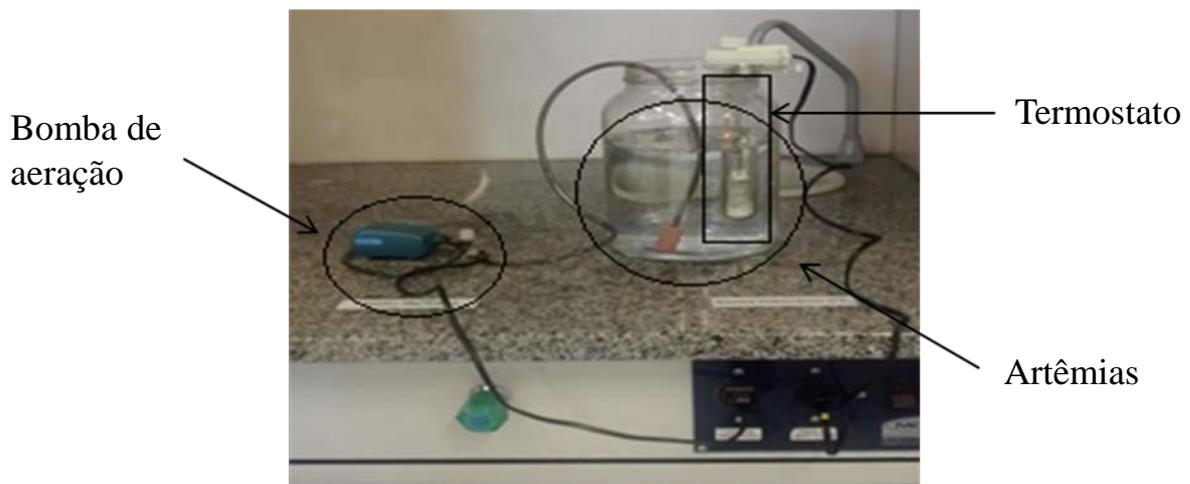
#### 4.5 Análise da toxicidade do efluente

Os ensaios de toxicidade foram realizados com dois organismos teste, sendo uma avaliação frente a *Artemia salina*, e a outra em termos da fitotoxicidade utilizando-se sementes de *Lactuca sativa*. A avaliação em diferentes níveis tróficos segue orientações de resoluções ambientais vigentes (CONAMA 430, 2011).

A *Artemia salina* é um microcrustáceo da ordem da *Anostraca*, que habita águas salgadas (CALOW, 1993). Essa espécie marinha é geralmente utilizada como alimento para peixes e vem sendo utilizada como bioindicador em análises experimentais preliminares de toxicidade geral (ABEL, 1989), já que o teste é simples, rápido e barato (LUNA et al., 2005).

Os ensaios de toxicidade frente a *Artemia salina* do efluente bruto e pós-tratamento foram realizados através da adaptação da metodologia de Meyer et al. (1982). Uma solução salina foi preparada com água recém destilada e sal marinho na concentração de  $27 \text{ g L}^{-1}$  para a eclosão dos ovos da *Artemia salina*. O pH foi ajustado com bicarbonato de sódio até um valor de 8. Os ovos foram inseridos em um recipiente com a solução e o conjunto permaneceu sob aeração e sob agitação por uma bomba de aeração da IEX, temperatura controlada entre 26 e 28 °C por um termostato submerso da IEX, e iluminação artificial por um período de 24 horas (FIGURA 20). Em seguida, foram adicionados 3 mg de fermento para pão já diluídos em 5 mL da solução salina.

Figura 20 - Ensaio de eclosão dos ovos da *Artemia salina*



Fonte: Da autora

Após a mistura, 10 náuplios de *Artemia salina* foram transferidos com pipeta de Pasteur para tubos de ensaio contendo 2 mL do efluente bruto e tratado em diluições de 10, 20, 50, 80 e 100 % (v / v). O teste foi acompanhado de um controle negativo, somente com a solução salina e um controle positivo, uma solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) nas concentrações de 1000, 500, 250, 125, 50 e 10  $\text{mg L}^{-1}$ . Os tubos foram mantidos sob temperatura controlada entre 26 e 28 °C e proteção da luz (FIGURA 21). O número de sobreviventes foi verificado após 24 horas e a partir dos resultados foi determinada a

concentração letal  $CL_{50}$  que corresponde à concentração da amostra responsável pela letalidade em 50% dos organismos expostos. O ensaio foi realizado em triplicata.

Figura 21 - Ensaio de toxicidade com a *Artemia salina*



Fonte: Da autora

A *Lactuca sativa* é uma planta herbácea, pertencente à família das *Cichoriaceae*, conhecida como alface (SONNENBERG, 1985). Os ensaios da fitotoxicidade foram avaliados pela taxa de germinação das sementes de *Lactuca sativa* (GARCIA et al., 2009).

Inicialmente foram colocadas 10 sementes de *Lactuca sativa* em placas de Petri forradas com papel filtro. Para o efluente bruto e o tratado, foi feito o ajuste de pH para 7 e os efluentes foram avaliados em sua forma bruta antes e após o tratamento, ou seja, 100%, e na forma diluída (10%), ambos em v/v. Outras concentrações não foram avaliadas para este organismo-teste, pois análises preliminares demonstraram que em todas as concentrações testadas, a letalidade permaneceu acima de 50% em função da alta fitotoxicidade do efluente. Para o controle negativo foi utilizada água deionizada e para o controle positivo foi utilizado o ácido bórico a 5% em m/v. Adicionou-se 5 mL de solução em cada placa (FIGURA 22). Em seguida, as placas foram cobertas e vedadas com parafilme a fim de evitar uma possível evaporação. Após, foram colocadas em estufa com controle de temperatura em 25 °C, sem foto-período. O experimento foi realizado em triplicata. Ao final de cinco dias de exposição, foi avaliada a taxa de crescimento das sementes de cada placa pelo tamanho da raiz e do caule em cm.

Figura 22 - Ensaio de fitotoxicidade com a *Lactuca sativa*



Fonte: Da autora

#### 4.6 Reúso do efluente tratado

Após a aplicação do tratamento do efluente pela técnica da ED, a solução obtida no compartimento anódico no tratamento estático foi utilizada em estudos de tingimento de ágatas visando a possibilidade do reúso dos íons após sua recuperação.

Para a reutilização da solução, foi adicionado ao meio, sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Esta adição faz-se necessária em função do procedimento para tingimento de gemas com soluções que contenha íons cromo (BRUM; SILVA, 2010).

O tingimento seguiu as seguintes etapas: imersão inicial de seis gemas com formato circular e um furo no centro, diâmetro médio de 3 cm e espessura média de 0,5 cm, em solução aquosa contendo ácido crômico e sulfato de amônio (FIGURA 23), em pH ácido. Para isso, foi utilizado um volume de 1 litro de uma solução do compartimento anódico contendo 388 mg de cromo e adicionado 948,2 mg de sal contendo íon amônio.

As gemas permaneceram imersas nesta solução por 15 dias. Após, foi realizada lavagem com água deionizada, e em seguida o tratamento térmico em mufla, a 220 °C, por 48 horas. A última etapa foi a lavagem final com água deionizada.

Figura 23 - Imersão das gemas para tingimento



Fonte: Da autora

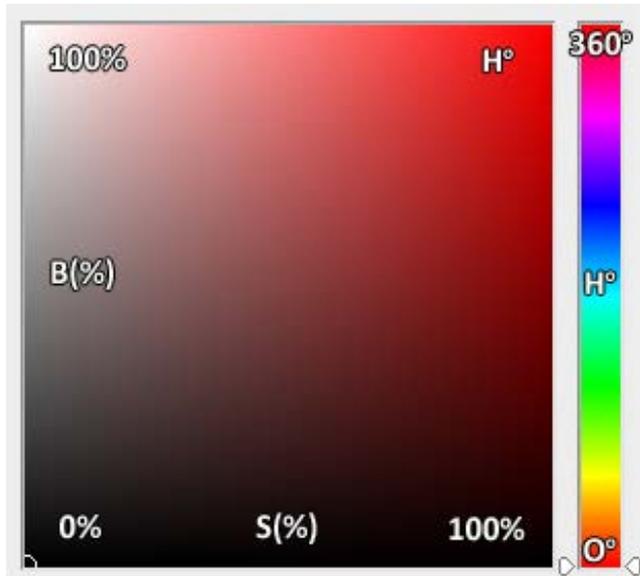
Após o processo de tingimento, a avaliação da coloração antes e após o processo de imersão seguido do tratamento térmico, procedeu-se a análise quantitativa da alteração de coloração nas amostras, segundo a metodologia proposta por Motoki, Vargas e Peixoto (2006), que se baseia na geração de imagens de alta resolução das gemas por *scanner* da marca HP, modelo scanjet 8250, seguida de avaliação por *software* Adobe Photoshop® no modelo *true color*, e na sua avaliação a partir do padrão cromático HSB (Hue, Saturation and Brightness).

Quatro pontos de cada amostra foram previamente selecionados antes e após o tingimento das gemas. Após, foram geradas imagens das gemas além da avaliação dos pontos de acordo com o padrão HSB.

O parâmetro H (hue) representa a tonalidade de cor, como vermelho, amarelo, branco e azul, relacionado ao comprimento de onda, expresso em grau, de 0 a 360°. O parâmetro S (saturation) representa a nitidez e quantidade de cor presente na amostra e varia de 0% (branco) a 100% (totalmente colorido). Já o parâmetro B (brightness) representa a quantidade de luz refletida de uma fonte emissora e pode variar de zero (preto) a 100% que seria o máximo de reflexão da cor (MOTOKI et al., 2006).

Para uma melhor compreensão dos padrão HSB, a Figura 24 apresenta vista parcial da tela da ferramenta “Seletor de Cores” do programa Adobe Photoshop®, sendo indicados os padrões de evolução de cada um dos parâmetros H, S e B.

Figura 24 - Indicação dos parâmetros (H, S e B) no software Adobe Photoshop®



Fonte: Greve (2013)

Uma caixa de seleção de matiz pode ser observada à direita da figura, variando de (0°) a (360°) em vermelho, perpassando por tonalidades amareladas, esverdeadas, azuladas e róseas de acordo com a variação entre as duas extremidades. Já na caixa maior graduações de brilho B (%) na lateral esquerda e de saturação S (%) na base, podem ser visualizadas. Essas graduações definem, de acordo com a sua variação isolada ou conjunta, a intensidade da coloração branca e a pureza da matiz, que se encontra no canto superior direito (GREVE, 2013).

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos de acordo com a metodologia proposta e traz uma discussão que envolve a avaliação da técnica da ED no tratamento dos efluentes gerados pelo tingimento de gemas. Inicialmente são apresentados os resultados referentes à determinação da corrente limite para o sistema, além de parâmetros cronopotenciométricos do processo da ED.

Em seguida, são expostos os resultados e realizada a avaliação do tratamento do efluente pela ED, proposto em três etapas: ensaio estático na célula com três compartimentos, além do ensaio estático e em fluxo na célula com cinco compartimentos, a partir de análises de parâmetros como condutividade, pH, nitrogênio total e concentração de íons.

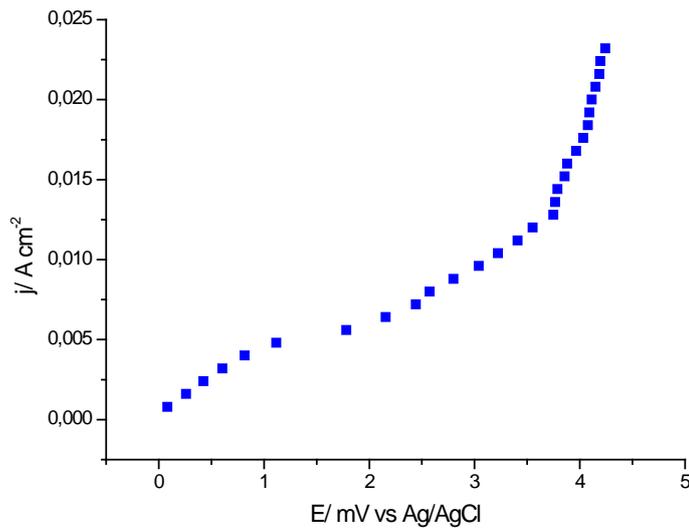
Após, são efetuadas análises dos ensaios de toxicidade do efluente antes e após o tratamento, frente aos dois organismos-teste propostos, a *Artemia salina* e sementes de *Lactuca sativa*.

Finalmente, é avaliada a possibilidade de reúso da solução recuperada pela técnica da ED como insumos em novo tingimento de gemas, com base na minimização dos custos produtivos e dos impactos ambientais.

## 5.1 Determinação da corrente limite

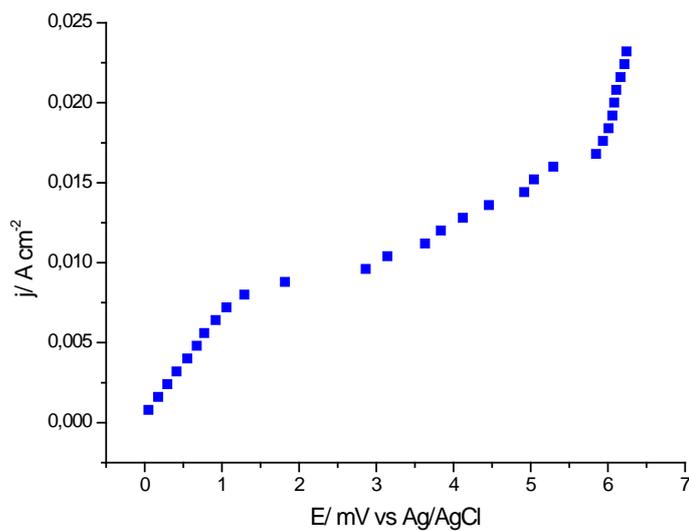
As correntes limites foram determinadas para as soluções de NaCl e KNO<sub>3</sub>, ambas com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a partir de curvas de polarização (GRÁFICOS 1 e 2), que relacionam a densidade de corrente aplicada (j) com o potencial da membrana obtido (E).

Gráfico 1- Curva corrente-potencial para a solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



Fonte: Da autora

Gráfico 2 - Curva corrente-potencial para a solução de KNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>



Fonte: Da autora

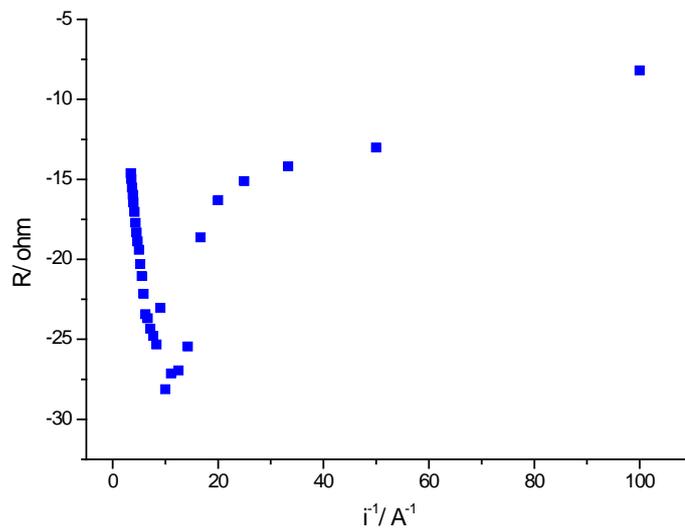
As curvas corrente-potencial das duas soluções apresentam um resultado típico com três regiões características, onde a primeira região, de correntes baixas apresenta um comportamento ôhmico do sistema solução/membrana observado pela relação linear entre a densidade de corrente e potencial, na qual a resistência do sistema pode ser atribuída ao equilíbrio no transporte iônico entre a membrana e a solução.

A segunda região se apresenta como uma região de difusão com uma variação na inclinação da curva, ocasionada por um aumento na resistência da membrana, além de valores da densidade de corrente limite.

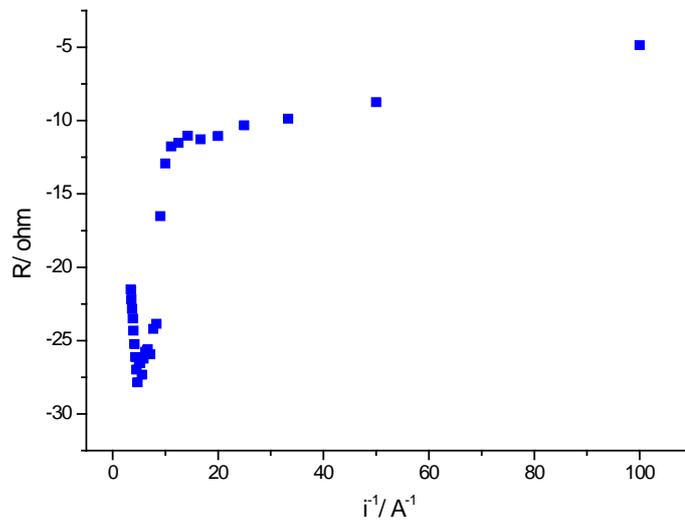
Na terceira região, ocorre um incremento na densidade de corrente, ultrapassando o limite da corrente, onde o transporte dos íons é manifestado por acréscimos do potencial, pelo fenômeno de convecção ou ainda pela condução da corrente pelas espécies  $H^+$  e  $OH^-$  provenientes da dissociação da água (MISHCHUK, 1998).

Ainda foram construídas curvas  $R$  versus  $i^{-1}$ , segundo Cowan e Brown (1959), para a confirmação da corrente limite do processo (GRÁFICOS 3 e 4).

Gráfico 3 - Curva  $R$  versus  $i^{-1}$  para a solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Da autora

Gráfico 4 - Curva R versus  $i^{-1}$  para a solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 

Fonte: Da autora

Através dos ensaios, foi possível determinar a corrente limite para os sistema contendo a solução de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtendo-se um valor de  $0,10 \text{ A}$  e uma densidade de corrente igual a  $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Também foram avaliados os resultados para a solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , onde a corrente limite determinada foi de  $0,17 \text{ A}$  e uma densidade de corrente de  $13,6 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Segundo Strathmann (2004), para ser eficaz, a técnica da eletrodialise deve ser operada com correntes inferiores à corrente limite. No presente caso, com correntes inferiores a  $0,17 \text{ A}$ , com uma tolerância de  $80\%$  e, por isso, foi utilizado o valor de  $0,15 \text{ A}$  no ensaio subsequente.

### 5.1.1 Avaliação da corrente limite e extração percentual de nitrogênio

Para avaliar a eficiência da corrente determinada, foi realizado um ensaio de eletrodialise com a solução de  $\text{KNO}_3$ , em duas condições diferenciadas: no valor determinado com base na limitação da corrente ( $0,15 \text{ A}$ ) e em valor acima do limite de corrente ( $0,70 \text{ A}$ ).

Os ensaios de extração no compartimento central da célula em termos do Nitrogênio Total (NT), forneceram dados para a análise do desempenho da técnica de ED. A Tabela 3 apresenta os resultados nas duas condições avaliadas.

Tabela 3 - Remoção de Nitrogênio pelo tratamento de ED

Tempo (min)	NT (mg L <sup>-1</sup> )	
	Medidas no valor da corrente limite	Medidas acima do valor da corrente limite
	(0,15 A)	(0,70 A)
0	92,2	92,2
30	45,9	86,9
60	32,3	78,8

Fonte: Da autora

A partir desses dados, é possível observar uma redução de 14,5% no teor de nitrogênio com aplicação de uma corrente de 0,7 A, bem acima do valor da corrente limite do sistema. Já com o valor da corrente limite, 0,15 A, houve um incremento na eficiência do processo, com uma extração de 65,0% no teor de nitrogênio. Esse fato confirma a importância da determinação da corrente limite do processo.

## 5.2 Ensaios cronopotenciométricos

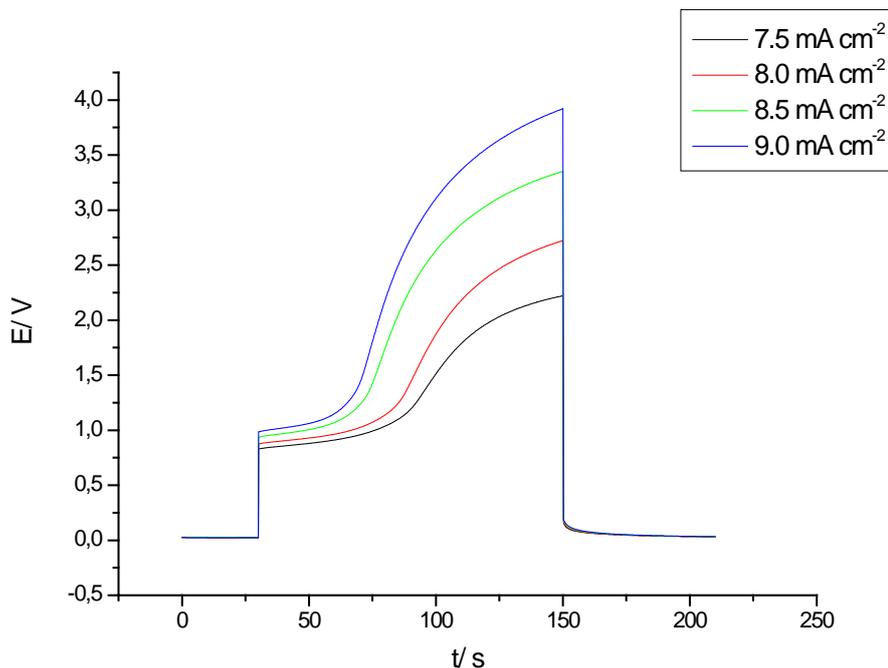
A cronopotenciometria é um fenômeno que identifica a limitação dos fenômenos de transferência de massa causados pela polarização por concentração. Com a aplicação de um pulso de corrente, há um incremento no potencial ocasionado pela diminuição significativa da concentração dos contra-íons na superfície da membrana em relação à concentração da solução no compartimento. Dessa forma, a densidade de corrente do sistema pode ser estudada e o ponto de inflexão para cada pulso de corrente é conhecido como tempo de transição,  $\tau$ .

Com a aplicação de um pulso de corrente, houve um incremento no potencial ocasionado pela diminuição significativa da concentração dos contra-íons na superfície da membrana em relação à concentração da solução no compartimento. Assim, o ponto de

inflexão para cada pulso de corrente é conhecido como tempo de transição,  $\tau$  e a densidade de corrente limite do sistema foi alcançada.

Ensaio foram realizados em relação a passagem de íons pela membrana catiônica pelo método cronopotenciométrico com soluções de NaCl  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  como padrão e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , para o estudo do transporte dos íons ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ). O Gráfico 5 apresenta as curvas potenciométricas para as soluções de NaCl  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ .

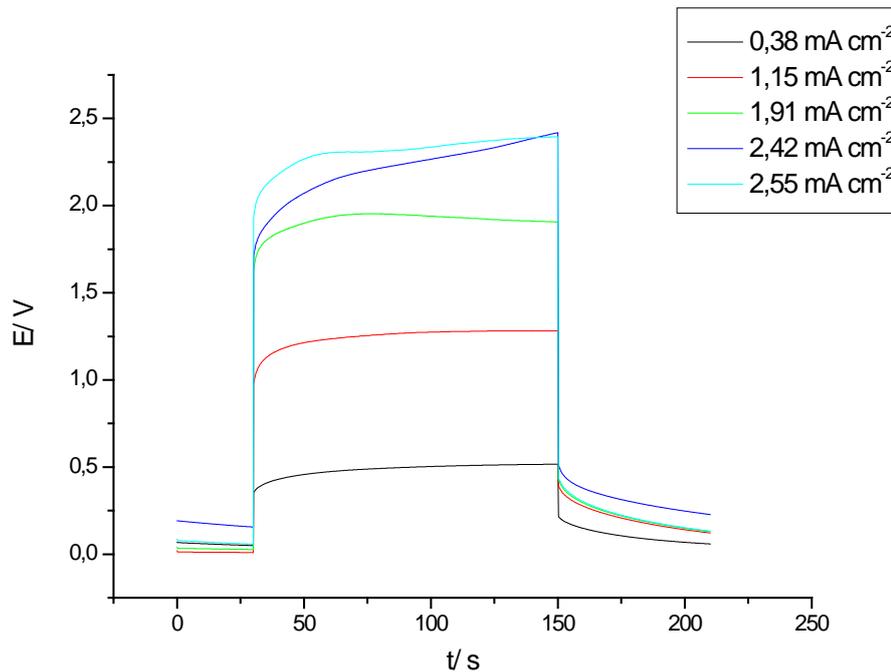
Gráfico 5 - Curvas cronopotenciométricas para a solução de NaCl  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Da autora

A partir das curvas cronopotenciométricas da solução de NaCl, é possível observar que o incremento no potencial é crescente, apresentando um aumento contínuo até o fim do pulso. Estudos realizados com íon sódio apresentaram resultados semelhantes (BUZZI, 2012).

Já os ensaios cronopotenciométricos, realizados com soluções de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram um comportamento diferenciado. O Gráfico 6 apresenta a construção das curvas a partir da variação do potencial da membrana íon seletiva em função do tempo para uma determinada densidade de corrente aplicada. Os dados obtidos foram empregados na obtenção de informações sobre o transporte dos íons através da membrana (IBANEZ; STAMATIALIS; WESLLING, 2004).

Gráfico 6 - Cronopotenciograma para a solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ 

Fonte: Da autora

O comportamento do sistema corresponde a um padrão ôhmico (PISMENSKAIA et al., 2004), ou seja, há um incremento rápido no potencial, associado à resistência ôhmica do conjunto solução/membrana.

Em baixos valores de corrente ( $0,38$  e  $1,15 \text{ mA cm}^{-2}$ ), não há um aumento significativo no potencial durante os 150 segundos de aplicação de pulso, mas, em valores possivelmente próximos a corrente limite, surge um incremento no potencial devido a uma diminuição na concentração de íons ferro no compartimento central, ou que também pode ser interpretado como um aumento na resistência da membrana devido a precipitados formados na sua superfície (BUZZI, 2012). Também é possível observar que a baixos valores de corrente, em tempos maiores do que  $\tau$ , o potencial permanece praticamente constante até o fim do pulso.

De acordo com estudos realizados (CHEKIOUA; DELIMI, 2015), a formação dos precipitados pode ser originada em função de variações locais do pH, como por exemplo, na interface membrana/solução pela ocorrência da dissociação da água em íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , o qual leva ao aumento do pH na superfície da membrana e possível formação de hidróxido de ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) como pode ser visto no diagrama de Pourbaix para o ferro.

### 5.3 Tratamento do efluente pela técnica de ED

A técnica da ED foi aplicada inicialmente em modo estático na célula de três compartimentos para estabelecer parâmetros de tratamento do efluente pela técnica para o estudo na célula com 5 compartimentos. Após, foram executados ensaios em células de cinco compartimentos em modo estático e posteriormente em fluxo (recirculação) em relação ao compartimento central da célula.

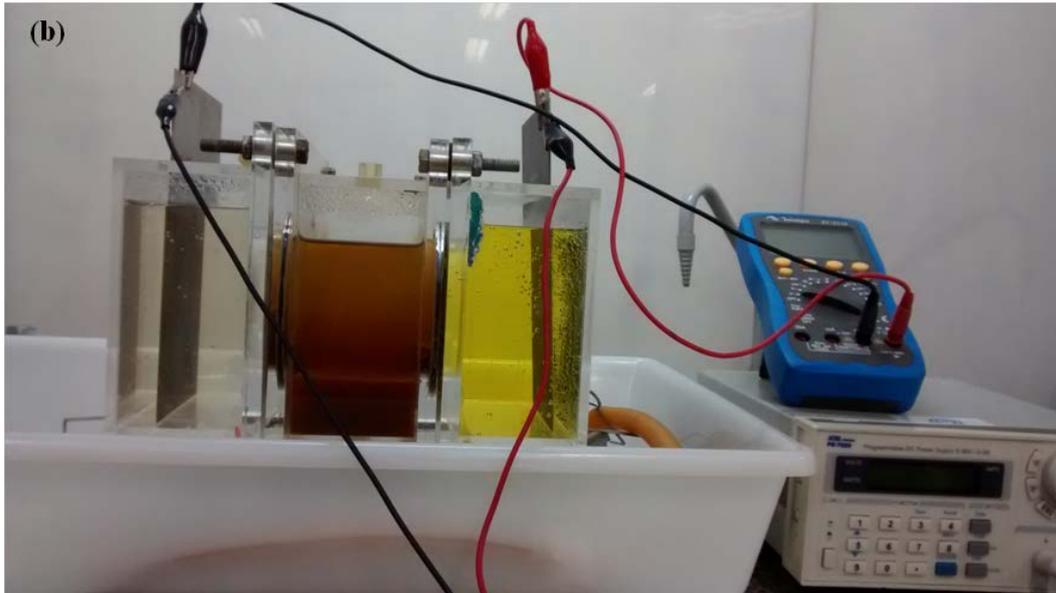
#### 5.3.1 Tratamento em célula de três compartimentos

A técnica de eletrodiálise foi aplicada por 10 horas em efluentes provenientes do processo de tingimento de ágatas. A figura 25 apresenta a célula de ED utilizada nos experimentos antes do tratamento estático (a) e pós tratamento (b).

Antes do tratamento ser iniciado, foram realizadas medidas de pH, condutividade, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) do efluente bruto. A corrente aplicada no sistema de ED foi escolhida com base na determinação da corrente limite da solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 25 - Célula de ED com três compartimentos antes do tratamento (a) e pós-tratamento (b)





Fonte: Da autora

A Tabela 4 apresenta os resultados do tratamento referentes ao pH, condutividade, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) em função do tempo de aplicação de 10 horas, referentes ao compartimento central da célula de eletrodialise.

Tabela 4 - Valores de pH, condutividade, carbono orgânico total e nitrogênio total para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático

<b>Tempo (horas)</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>COT (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>NT (mg L<sup>-1</sup>)</b>
0	1,7	3,1	129,3	462,6
1	1,8	2,0	88,8	466,3
2	1,9	1,9	64,4	195,4
3	2,0	1,7	58,8	167,5
5	2,2	1,3	41,4	106,3
6	2,2	1,3	55,1	98,7
7	2,3	1,1	40,8	66,7
10	2,3	1,0	30,6	61,3

Fonte: Da autora

De acordo com os resultados obtidos é possível observar que houve um aumento no pH do efluente, embora inexpressivo, já que o mesmo ainda se encontra em uma faixa de alta acidez.

O aumento ocorre em função das reações decorrentes dos compartimentos (QUIN et al., 2004), formação de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) no compartimento catódico e de íons  $\text{H}^+$  provenientes da oxidação da água, no compartimento anódico, que conferem às soluções catódica e anódica, um pH alcalino e ácido, respectivamente.

A transferência iônica das espécies presentes no efluente para os outros compartimentos leva ao aumento do pH do compartimento central, embora ainda se mantenha ácido. Dessa forma, há a necessidade de adequação do pH aos parâmetros legais para o descarte após o tratamento, de acordo com as orientações de resoluções ambientais vigentes (CONAMA, 2011).

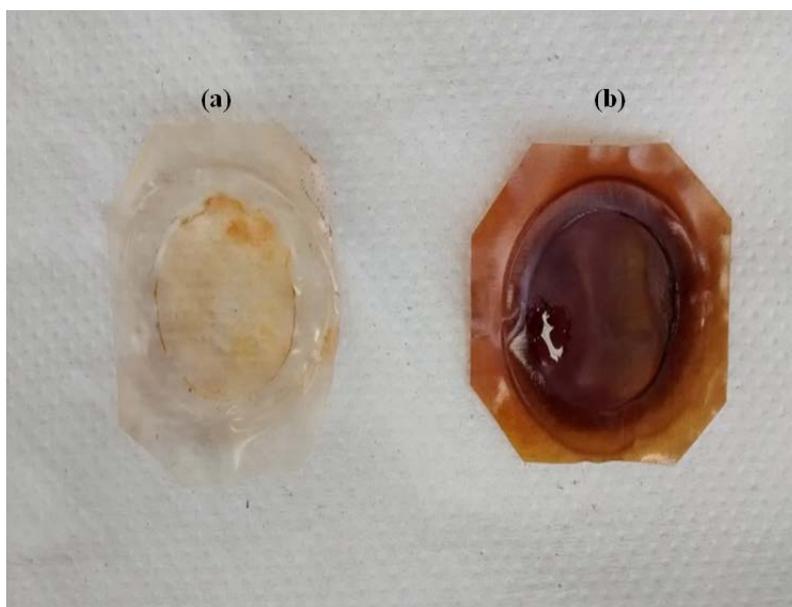
A efetiva redução de 67,7% % na condutividade do efluente durante o processo indica a remoção dos íons metálicos do efluente. Assim, é possível comprovar a diluição da solução do compartimento central e concentração das soluções dos compartimentos laterais pela transferência de íons através das membranas íon seletivas.

Também houve uma significativa redução de 86,7 % no NT, que pode ser explicado, possivelmente pela remoção dos íons nitrato, além dos íons amônio e cianeto do efluente durante o tratamento.

Em relação ao COT, os resultados estão de acordo com os esperados, com uma redução de 76,3 %, já que o maior problema no que se refere ao tratamento por ED seria o *fouling*, caracterizado pelo depósito de matéria orgânica sobre a superfície da membrana, provocando a redução da capacidade de difusão dos íons através da membrana (DERMENTZIS, 2010).

A formação de um precipitado na superfície da membrana catiônica pode ser observado na Figura 26, onde à esquerda encontra-se uma membrana aniônica e à direita, uma membrana catiônica.

Figura 26 - Membranas aniônica (a) e catiônica (b), após tratamento do efluente por eletrodialise



Fonte: Da autora

A remoção de íons ferro (II) presentes no efluente durante o tratamento também foi avaliada, de acordo com a Tabela 5. A partir dos resultados obtidos, é possível observar que a concentração de ferro total decai com o tempo de tratamento, confirmando a transferência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  através da membrana catiônica.

Tabela 5 - Concentração de ferro total no efluente durante o tratamento de ED

<b>Tempo (horas)</b>	<b>Concentração de ferro total (mg L<sup>-1</sup>)</b>
0	1.242,0
1	917,0
6	277,0
10	135,0

Fonte: Da autora

Os resultados indicam uma expressiva redução na concentração de ferro total do efluente bruto de 89,1 % em um intervalo de 10 horas de tratamento, onde, comparado aos resultados de estudos anteriores (MOURAD; DORRA; BÉCHIR, 2013), observa-se a eficiência do processo aplicado.

De acordo com estudos anteriores (TAKY; POURCELLY; ELMIDAOU, 1996; CHEKIOUA; DELIMI, 2015), a análise da redução na concentração de ferro no compartimento central da célula e do precipitado formado, possivelmente de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , na superfície da membrana catiônica podem ser interpretados como um aumento na resistência da membrana que pode acarretar na redução progressiva na eficiência do processo.

Assim, esse fato sugere a necessidade de uma célula com 5 compartimentos. Dessa forma, os compartimentos em contato com os eletrodos, chamados de compartimentos de eletrodos, geralmente são independentes e não ficam em contato com as soluções de trabalho, com o objetivo de minimizar os efeitos das reações que podem ocorrer no cátodo e no ânodo e interferir na eficiência do processo. Além disso, sugere-se ensaios comparativos em modo estático e em fluxo no sentido de reduzir a formação dos precipitados na superfície da membrana.

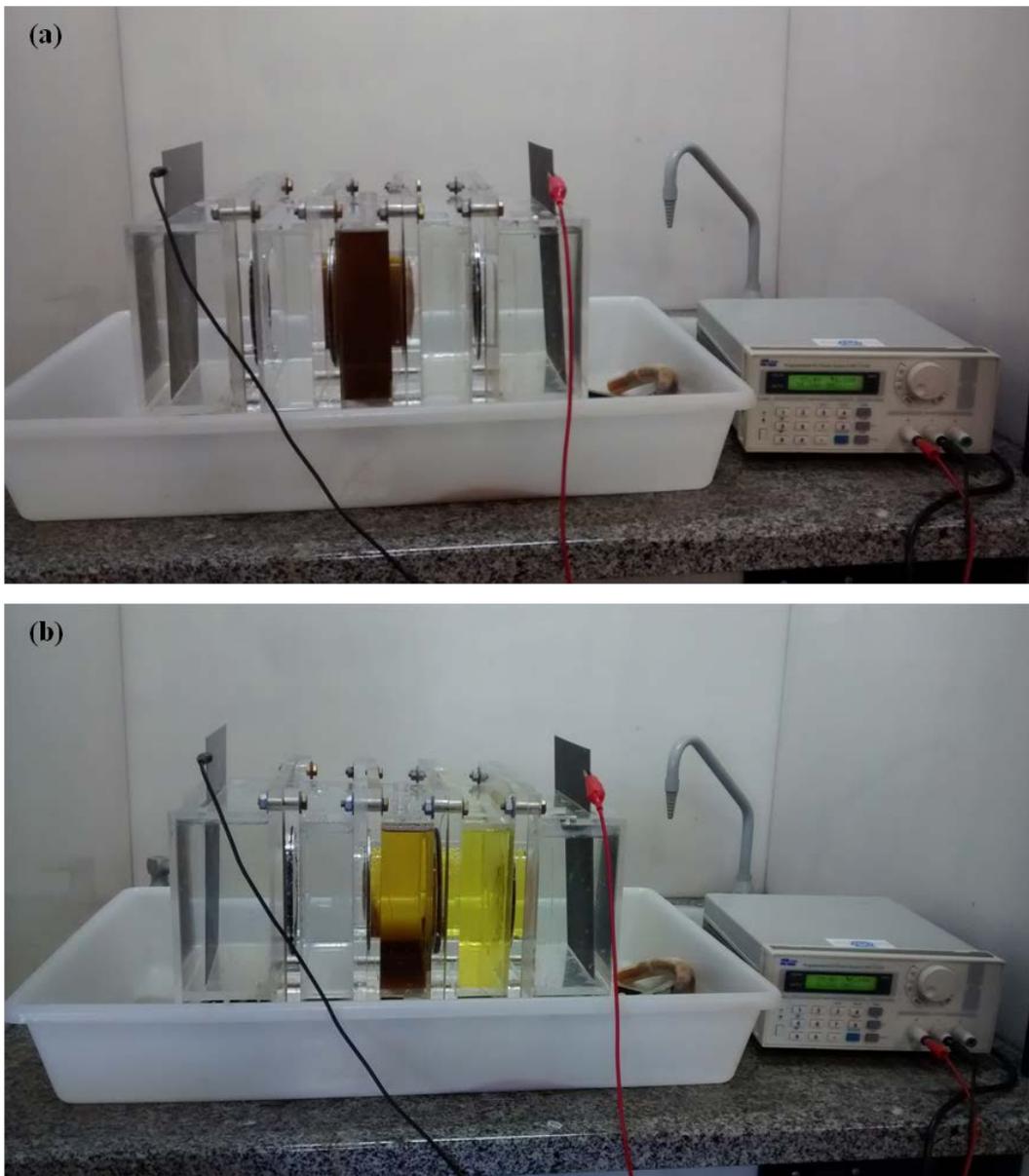
### 5.3.2 Tratamento estático e em fluxo em célula de cinco compartimentos

Os ensaios de tratamento dos efluentes provenientes do processo de tingimento de ágatas em célula com 5 compartimentos foram realizados em um intervalo de 6 horas em função da resposta da corrente estabelecida no processo, provavelmente devido à formação de precipitados na superfície da membrana.

Diferenças apresentadas em termos de concentração iniciais dos íons presentes no efluente podem ser relativas a diferentes lotes de efluentes estudados, mesmo sendo realizada coleta composta de efluentes, sendo que estas variações são esperadas em estudos que envolvem efluentes reais.

A Figura 27 apresenta a célula de ED contendo o efluente utilizada nos experimentos antes do tratamento estático (a) e pós tratamento (b). Os parâmetros condutividade, nitrogênio total (NT), concentração de nitrato e cromo foram avaliados no efluente bruto e em função do tempo de aplicação da técnica da eletrodialise. A corrente aplicada no sistema de ED foi escolhida com base na determinação da corrente limite.

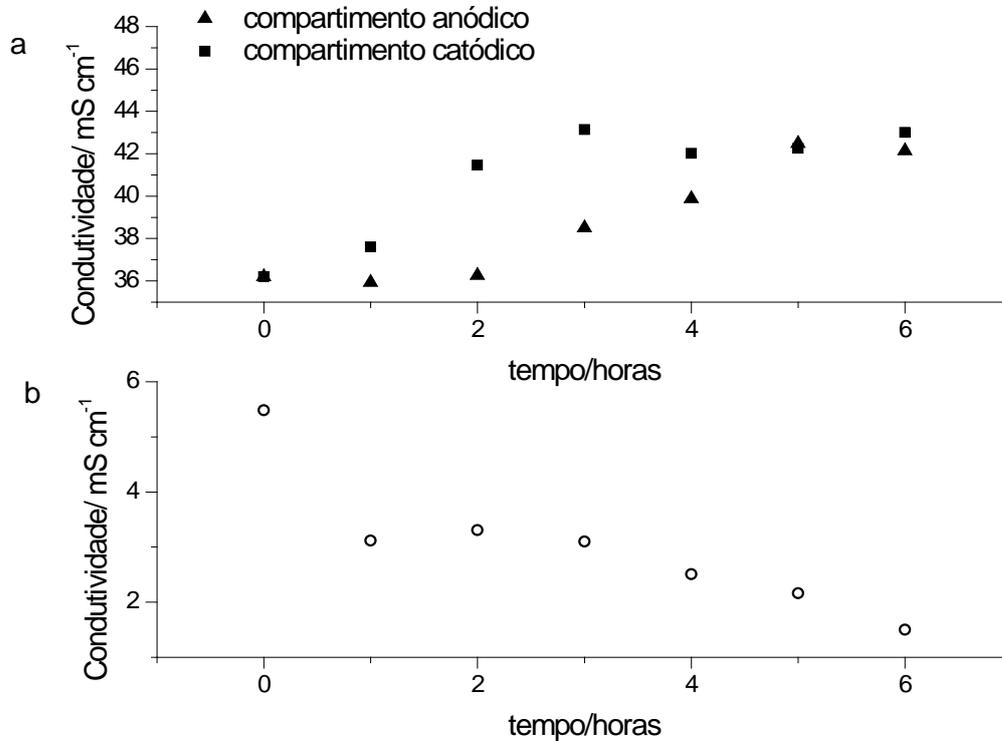
Figura 27 - Célula de ED com cinco compartimentos em modo estático antes do tratamento (a) e pós-tratamento (b)



Fonte: Da autora

O Gráfico 7 aponta os resultados relativos ao experimento de ED estático, em termos de condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) para os efluentes do compartimento central (b) e dos compartimentos anódico e catódico (a), em função do tempo do tratamento de eletrodiálise.

Gráfico 7 - Valores de condutividade para os efluentes de tingimento de gemas durante o experimento de eletrodialise no modo estático, nos compartimentos anódico e catódico da célula de eletrodialise (a) e central (b)



Fonte: Da autora

Em relação aos resultados apresentados no Gráfico 7, verifica-se que a condutividade relativa ao compartimento central do efluente antes do tratamento tende a diminuir, sendo que inicialmente o efluente apresenta condutividade de  $5,5 \text{ mS cm}^{-1}$  e após 6 horas de tratamento a condutividade é igual a  $1,5 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Nos compartimentos laterais, catódico e anódico respectivamente, no tempo inicial a condutividade é de  $36,2 \text{ mS cm}^{-1}$  para ambos compartimentos, e após 6 horas a condutividade é de  $43,3$  e  $43,0 \text{ mS cm}^{-1}$ , apresentando, portanto, valores crescentes em função do tempo de tratamento.

Para o tratamento em fluxo, conforme célula de ED apresentada na Figura 28, o comportamento do sistema foi semelhante em termos de variação de condutividade, o que demonstra a eficiência do processo.

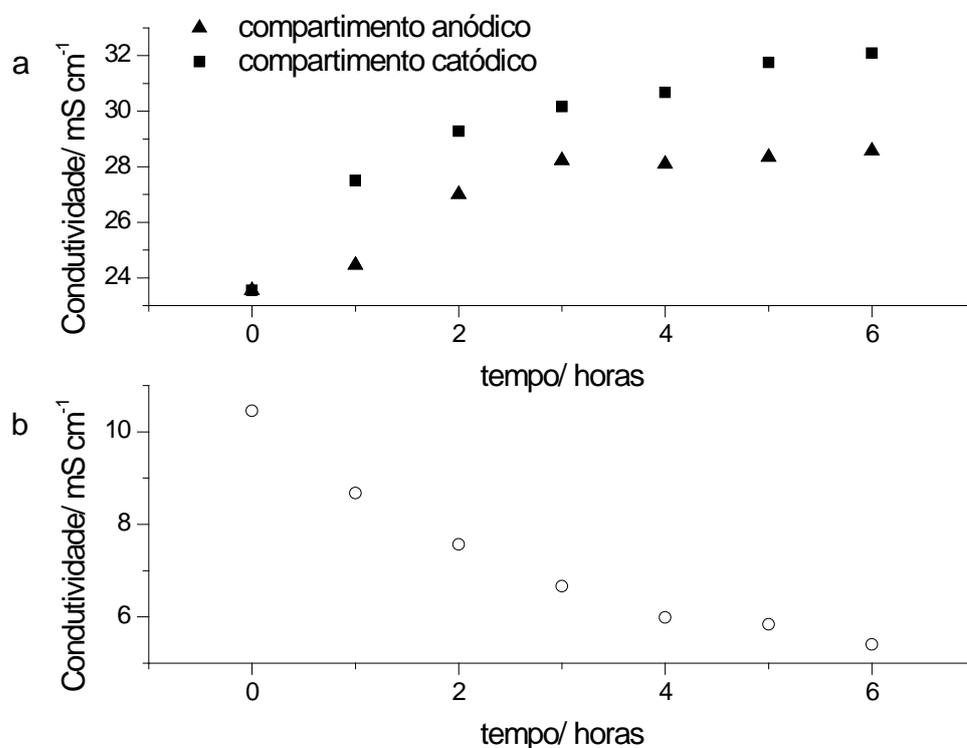
Figura 28 - Célula de ED com cinco compartimentos em fluxo antes do tratamento



Fonte: Da autora

No tratamento em fluxo ocorreu o decréscimo de condutividade no compartimento central. Já nos compartimentos laterais, no anódico, o incremento de condutividade foi de  $5,1 \text{ mS cm}^{-1}$ , e no catódico houve o incremento de  $8,5 \text{ mS cm}^{-1}$ , de acordo com o Gráfico 8, que apresenta os resultados relativos ao experimento de ED em fluxo, em termos de condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) para os efluentes do compartimento central (b) e dos compartimentos anódico e catódico (a), em função do tempo do tratamento de eletrodiálise.

Gráfico 8 - Valores de condutividade para os efluentes de tingimento de gemas durante o experimento de eletrodialise em fluxo, nos compartimentos anódico e catódico da célula de eletrodialise (a) e central (b)



Fonte: Da autora

A Tabela 6 ainda apresenta os valores médios da condutividade (mS cm<sup>-1</sup>) relativos ao experimento de ED no modo estático e em fluxo em função do tempo do tratamento.

Tabela 6 - Valores de condutividade para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático e em fluxo

Tempo (horas)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )		
	Compartimento catódico	Compartimento Central	Compartimento anódico
Aplicação da ED em célula estática			
0	36,2 ± 0	5,5 ± 0	36,2 ± 0
6	43,3 ± 0	1,5 ± 0,5	43,0 ± 0
Aplicação da ED em célula em fluxo			
0	23,5 ± 0	10,4 ± 0	23,5 ± 0
6	32,1 ± 2,5	5,4 ± 0,8	28,6 ± 0,5

Fonte: Da autora

Os resultados apontam uma expressiva redução na condutividade relativa ao efluente bruto. No modo estático, houve a redução de 72,6 % e no tratamento em fluxo, 48,3 %. Esse comportamento demonstra a passagem dos íons pelas membranas íon-seletivas, de forma progressiva, durante o processo de ED.

As concentrações de nitrogênio e íons cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$ , também foram avaliadas nos diferentes compartimentos, em função do tempo, na célula de eletrodialise. Na Tabela 7 são apresentados os valores de NT,  $\text{NO}_3^-$  e íons cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ) nos compartimentos central, anódico e catódico da célula de eletrodialise para experimentos realizados em modo estático e em fluxo.

Tabela 7 - Valores de nitrogênio total (NT), íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ) para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático e em fluxo

Tempo (horas)	Parâmetro ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Compartimento catódico	Compartimento Central	Compartimento anódico
Aplicação da ED em célula estática				
0	NT	$0,0 \pm 0,0$	$373,8 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
6		$23,0 \pm 1,0$	$0,0 \pm 0,0$	$10,7 \pm 1,5$
0	nitrato	$5,7 \pm 0,0$	$500,0 \pm 0,0$	$5,7 \pm 0,0$
6		$0,1 \pm 0,1$	$10,2 \pm 1,6$	$31,5 \pm 0,5$
0	cromo	$0,0 \pm 0,0$	$541,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
6		$0,0 \pm 0,0$	$55,0 \pm 1,4$	$197,0 \pm 1,3$
Aplicação da ED em célula em fluxo				
0	NT	$0,0 \pm 0,0$	$347,3 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
6		$73,4 \pm 1,9$	$86,1 \pm 2,5$	$62,7 \pm 1,7$
0	$\text{NO}_3^-$	$2,4 \pm 0,0$	$500,0 \pm 0,0$	$2,4 \pm 0,0$
6		$1,7 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,4$	$233,3 \pm 0,8$
0	cromo	$0,0 \pm 0,0$	$541,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
6		$12,7 \pm 0,4$	$37,0 \pm 0,8$	$223,6 \pm 1,9$

Fonte: Da autora

Por meio da avaliação dos resultados da Tabela 7, nos três compartimentos avaliados, central e laterais, após 6 horas de tratamento por eletrodialise, espera-se que ocorra, no compartimento central, a diminuição da concentração de NT e nitratos.

Os resultados obtidos nos ensaios de modo estático demonstraram que houve redução de NT de 373,8 mg L<sup>-1</sup> para 0 mg L<sup>-1</sup> e, em termos de concentração de íon nitrato, houve um decréscimo de 500,0 mg L<sup>-1</sup> para 10,2 mg L<sup>-1</sup>. Assim, os resultados indicam uma significativa extração de 100 % na concentração de NT e 98% de nitrato do efluente bruto em um intervalo de 6 horas de tratamento.

No compartimento anódico era esperado um aumento da concentração de íons nitrato. Observou-se que, com a aplicação do tratamento neste compartimento, houve o aumento para 31,5 mg L<sup>-1</sup> de nitrato e 10,7 mg L<sup>-1</sup> em termos de concentração de nitrogênio.

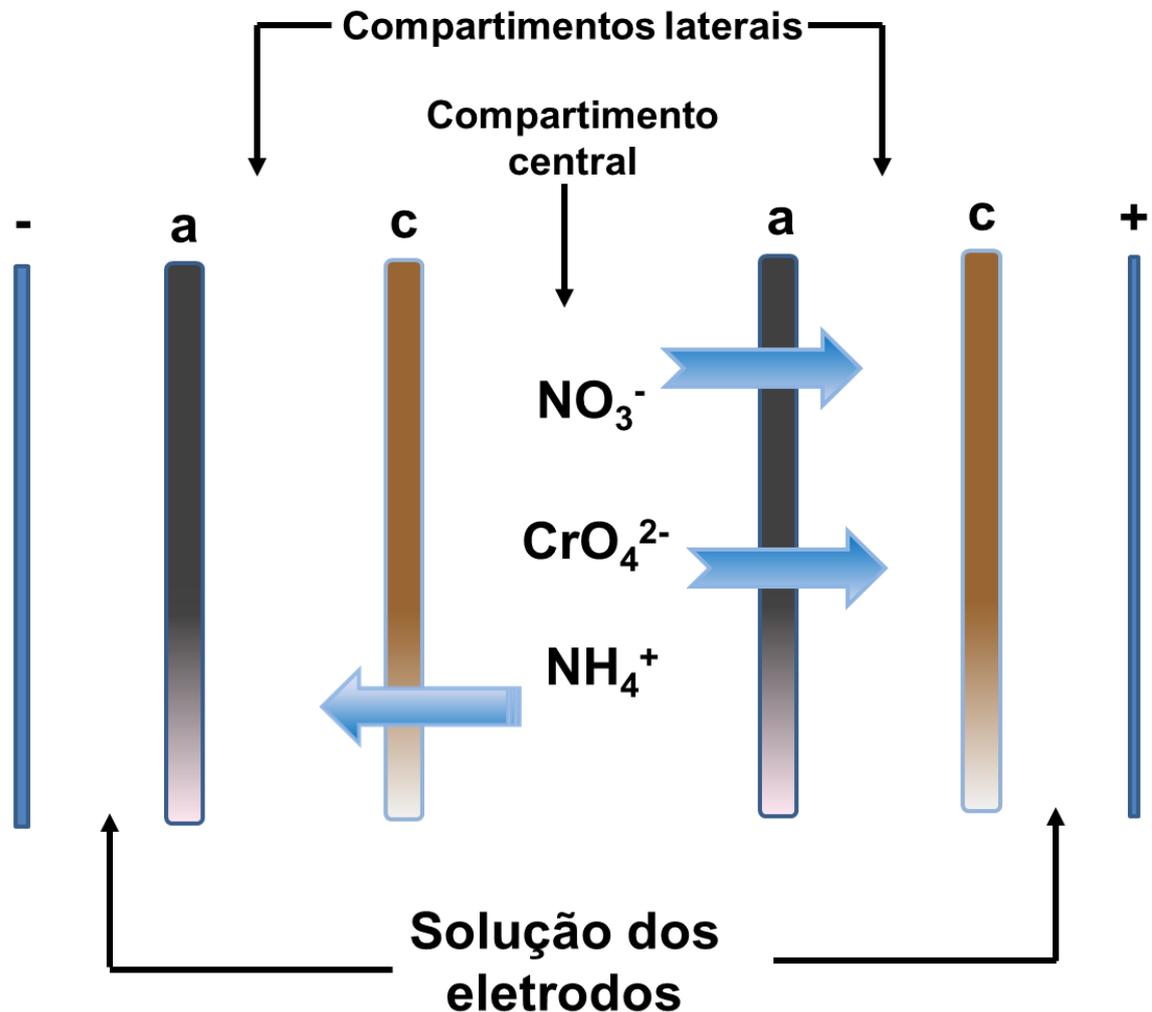
Já no compartimento catódico, houve um aumento na concentração de nitrogênio passando para 23,0 mg L<sup>-1</sup>. Dessa forma, ao final do tratamento, obteve-se, em termos de recuperação e concentração nos compartimentos laterais, 54,5 mg L<sup>-1</sup> referentes a concentração de espécies de nitrogênio

Em relação aos experimentos em fluxo, os resultados alcançados indicaram uma redução de NT de 347,3 mg L<sup>-1</sup> para 86,1 mg L<sup>-1</sup>. Quanto à concentração de íons nitrato, houve um decréscimo de 500,0 mg L<sup>-1</sup> para 9,6 mg L<sup>-1</sup>.

No compartimento anódico, observou-se um aumento de 233,3 mg L<sup>-1</sup> de íons nitrato e 62,7 mg L<sup>-1</sup> em termos de concentração de nitrogênio com o emprego do tratamento. Já no compartimento catódico, houve um acréscimo de 73,4 mg L<sup>-1</sup> na concentração de nitrogênio e 12,7 mg L<sup>-1</sup> de íons cromo, possivelmente o Cr<sup>3+</sup>.

Dessa forma, ao final do tratamento, houve a recuperação de 304,3 mg L<sup>-1</sup> de espécies de nitrogênio, e 223,6 mg L<sup>-1</sup> de íons cromo hexavalente. Os resultados obtidos com o tratamento são concordantes com a representação apresentada na Figura 29, onde pode ser observada, de forma esquemática, a migração de íons pelas membranas ânion e cátion seletivas.

Figura 29 - Esquema da célula de ED e da passagem de íons pelas membranas anódica (a) e catódica (c), no sistema estudado



Fonte: Da autora

Os resultados encontrados, quando comparados com estudos anteriores (MENKOUCHI, 2006; SCHOEMAN, 2009), demonstram que o percentual de redução obtido para o íon nitrato está de acordo com o tempo de tratamento utilizado.

Em relação ao comportamento dos valores de pH nos compartimentos da célula durante a realização do tratamento de ED, de acordo com a Tabela 8, verifica-se que o compartimento central embora apresente um acréscimo no valor do pH, tende a manter o meio ácido, sendo necessário, portanto, adequar seu valor entre 5 e 9 para descarte de acordo com as normas vigentes.

Tabela 8 - Valores de pH para os efluentes de tingimento de gemas antes e após tratamento de eletrodialise estático e em fluxo

pH			
Tempo (horas)	Compartimento catódico	Compartimento Central	Compartimento anódico
Aplicação da ED em célula estática			
0	5	3	5
1	4	3	11
2	3	3	12
3	3	3	12
4	2	3	12
5	2	4	12
6	2	4	13
Aplicação da ED em célula em fluxo			
0	5	3	5
1	4	3	10
2	2	3	11
3	2	3	11
4	2	3	12
5	2	3	12
6	2	4	13

Fonte: Da autora

O compartimento catódico, tende ao decréscimo do valor de pH, em função da passagem dos prótons presentes inicialmente no compartimento central, sendo que no início do tratamento, o pH da solução de sulfato de sódio utilizada como solução dos compartimentos laterais era igual a 5,0.

No compartimento anódico, há a tendência ao incremento do pH, em função especialmente das espécies de cromo que migram para este compartimento no decorrer do experimento, na forma de íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), de acordo com o diagrama de solubilidade para o cromo.

Em relação à remoção dos íons cromo hexavalente presentes no efluente, houve uma expressiva redução percentual, na ordem de 89,8%, quando avaliado o compartimento central

da célula no tratamento no modo estático. Já no modo em fluxo, no compartimento central, houve a significativa remoção de 93,2 % dos íons cromo hexavalente presentes no efluente bruto.

Quando comparados a estudos anteriores (HSU; CHEN; CHEN, 2011; MOURA et al., 2012), observa-se a consonância dos resultados obtidos, verificando-se portanto, a eficiência do processo aplicado, onde o percentual de remoção de cromo é extremamente dependente das condições experimentais utilizadas quando da aplicação da técnica de ED.

Dessa forma, a partir dos resultados obtidos, para os experimentos de ED em modo estático, verifica-se que houve a remoção em termos de íons nitrato e cromo hexavalente, na avaliação relativa ao compartimento central.

Cabe ressaltar que deve ser considerada a formação de precipitado neste compartimento durante o experimento de ED. Além da formação de precipitados, há também a decantação de materiais particulados ao fundo da célula no mesmo compartimento.

A formação do precipitado insolúvel, que pode ser removido posteriormente por separação física, promove diferenças no somatório total do sistema, em termos de concentração de íons nitrato e cromo, quando comparados os valores iniciais e após 6 horas de tratamento, dos compartimentos central, anódico e catódico.

A decantação de materiais particulados ao fundo da célula no compartimento central também pode ocasionar a variação do somatório de concentrações. Além disso, deve ser considerado que o efluente antes do tratamento, durante sua estocagem após a coleta na indústria, igualmente apresenta pequena decantação de particulados.

Esse fato pode ser explicado pela presença de concentrações de matéria orgânica ( $COT \approx 130,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) no efluente proveniente das etapas de corte e lapidação das gemas, com a utilização de óleo diesel marítimo como lubrificante, etapas estas que são realizadas previamente ao processo de tingimento (PSHENICHNYI, 2011).

Ainda, a ocorrência destes fenômenos durante a ED pode estar vinculada ao fato de que quando há o contato de soluções que contém ácido crômico com as membranas aniônicas, as mesmas podem ser gradualmente preenchidas com íons policromato (do tipo  $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ ), que são oxianions com estrutura de tamanho maior resultante de ligações entre íons  $\text{HCrO}_4^-$

tetraédricos. Este preenchimento diminui a mobilidade, aumenta a resistência da célula, podendo inclusive alterar a permissividade da membrana (VALLEJO et al., 2000; DE KOROSV; ZEIGERSON, 1968; JIN et al., 2016).

Cabe salientar que, apesar da manutenção do pH ácido, há a tendência de aumento do pH no compartimento central, de pH = 3,0 para pH = 4,0, pela migração de íons durante a ED, o que pode favorecer a precipitação e/ou complexação dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  presentes no efluente (JIN et al., 2016; MANDICH, 1997; MEDINA; TOREM; MESQUITA, 2005).

Adicionalmente, no efluente em estudo, a concentração inicial de íons ferro na amostra do efluente estudado era de  $124 \text{ mg L}^{-1}$ , que igualmente podem participar da formação de precipitados, considerando que apesar do pH ácido, a formação destes precipitados pode ser originada em função de variações locais do pH, como por exemplo, na interface membrana/solução (CHEKIOUA; DELIMI, 2015).

A formação destes precipitados constitui-se em uma limitação da aplicação do tratamento de eletrodialise (BANNOUD, 1993), que pode ser minimizada com alterações de *layout* da célula e condições de realização dos experimentos (FENG; WU; CHEN, 2007; DERMENTZIS, 2010). Além disso, a agitação do sistema pode minimizar esses efeitos (BRAUNS et al., 2012, CIFUENTES et al., 2009).

Também foi possível verificar que, para esta condição experimental, ou seja, com recirculação, o fenômeno de precipitação é minimizada, bem como a decantação. Estes resultados superiores em termos de eficiência de remoção podem estar relacionados com o incremento de íons transportados devido à turbulência local na interface solução/membrana (CIFUENTES et al., 2009).

#### **5.4 Ensaios de toxicidade do efluente antes e após a aplicação de eletrodialise**

A toxicidade do efluente antes e após o tratamento foi avaliada em meio a dois organismos teste. Inicialmente avaliou-se a toxicidade frente a *Artemia salina*, e posteriormente a fitotoxicidade foi avaliada utilizando-se sementes de *Lactuca sativa*. A avaliação em diferentes níveis tróficos segue orientações de resoluções ambientais vigentes (CONAMA, 430).

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de toxicidade aguda utilizando como organismo teste a *Artemia salina*. Os resultados foram comparados em termos de percentual de mortalidade (SOUZA; FORGIARINI; SOUZA, 2007) da *Artemia salina* para o efluente bruto e tratado (após 6 h de ED).

Tabela 9 - Toxicidade aguda com *Artemia salina* (microcrustáceo), após 24 h de incubação em diferentes concentrações de efluente, antes e após ED estática e em fluxo

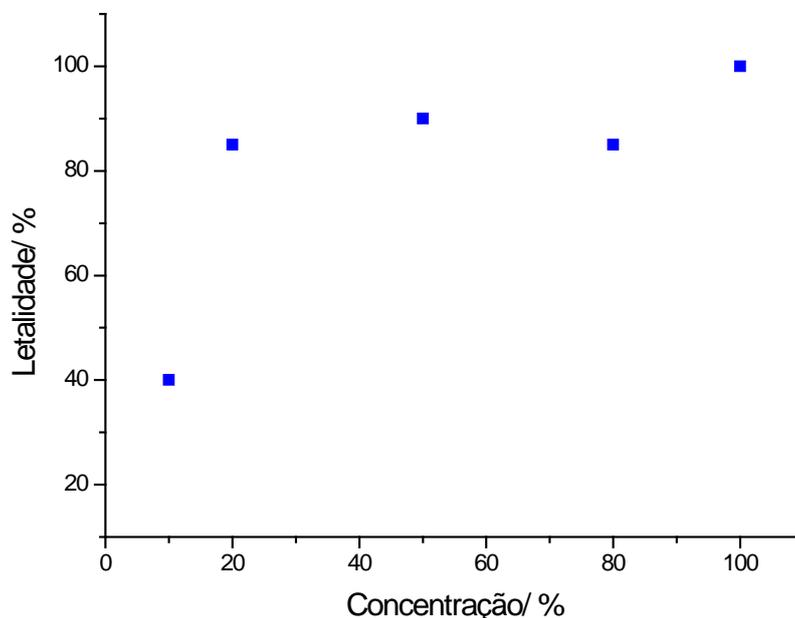
Concentração do Efluente (%)	Percentual de letalidade no Efluente Bruto (%)	Percentual de letalidade no Efluente Tratado após ED estática (%)	Percentual de letalidade no Efluente Tratado após ED em fluxo (%)
100	100,0 ± 0,0	100,0 ± 0,0	43,0 ± 4,1
80	100,0 ± 0,0	85,0 ± 5,0	36,0 ± 2,8
50	100,0 ± 0,0	90,0 ± 0,0	0 ± 0,0
20	93,3 ± 4,7	85,0 ± 15,0	0 ± 0,0
10	96,6 ± 4,7	40,0 ± 16,3	0 ± 0,0

Fonte: Da autora

Avaliando-se a Tabela 9, pode-se verificar que o efluente bruto, nas diferentes concentrações avaliadas, apresentou toxicidade aguda em níveis elevados frente a *Artemia salina*.

Já a toxicidade do efluente após tratamento no modo estático também pode ser avaliada pela Concentração Letal (LC<sub>50</sub>), de acordo com o Gráfico 9.

Gráfico 9 - Concentração Letal (LC<sub>50</sub>) em relação a *Artemia salina* para o efluente após o tratamento estático



Fonte: Da autora

Dessa forma, o efluente após ser submetido ao tratamento de eletrodialise em sistema estático teve sua toxicidade diminuída. A Concentração Letal (LC<sub>50</sub>) em relação a *Artemia salina* para o efluente tratado é de LC<sub>50</sub> = 17%.

No tratamento em fluxo, os resultados foram ainda mais interessantes em termos de redução de toxicidade após ED, onde, em todas as concentrações analisadas, de acordo com a Tabela 9, a letalidade ficou abaixo de 50%.

Resultados obtidos em efluentes contendo cromo (ARIAS-BARREIRO et al., 2010) indicaram elevado LC<sub>50</sub> com efeitos prejudiciais em diferentes organismos. Esses resultados confirmam os obtidos no presente estudo, já que os efluentes tratados por ED em fluxo foram menos tóxicos, provavelmente em função dos valores de concentração menores em termos de íons cromo após aplicação do tratamento.

Em relação à avaliação de fitotoxicidade, os efluentes bruto e tratado pela ED no modo estático apresentaram alta toxicidade em função da completa letalidade promovida nas sementes de *Lactuca sativa*.

Quando estes são diluídos a 10%, verifica-se que há uma tendência de diminuição do percentual de letalidade após a aplicação da técnica de ED em modo estático, porém cabe salientar que mesmo apresentando redução na toxicidade, o efluente após tratamento ainda apresenta fitotoxicidade elevada, demonstrando a importância de avaliação da toxicidade em mais de um nível trófico.

O efluente bruto apresentou percentual de letalidade de 100,0%. Da mesma forma, o efluente tratado em modo estático e em fluxo sem diluição também apresentaram percentual de letalidade de 100,0%.

Já o efluente bruto a 10% apresentou 93,4% de letalidade, o que demonstra uma alta fitotoxicidade mesmo com alta diluição. Em relação ao efluente após o tratamento no modo estático e diluído a 10%, o percentual de letalidade foi de 86%, enquanto que para o efluente tratado em fluxo na concentração de 10% obteve um percentual de letalidade de 84,8%.

Nesse contexto, percebe-se que há uma tendência de diminuição na toxicidade após o tratamento, mas a mesma ainda se encontra numa faixa bastante elevada, dificultando o descarte nos corpos hídricos, o que reforça a proposta de reúso do efluente.

Estudos demonstraram que há um significativo aumento da mortalidade das sementes de *Lactuca sativa* na presença de cromo (NAAZ; PANDEY, 2010). Além disso, o alongamento da raiz foi a medida mais sensível em termos de inibição.

## **5.5 Reúso das soluções contendo íons recuperados por ED**

Os processos de tingimento de ágatas permitem que as peças geralmente acinzentadas do material gemológico sejam coloridas através de processos térmicos e químicos, agregando valor ao material natural.

Contudo, os efluentes gerados geram riscos ao meio ambiente. Por conta disso, torna-se necessário minimizar esses resíduos, maximizando o reúso da água, dos insumos e a produção mais limpa.

Com base no disposto, a água tratada do compartimento central pode ser incorporada ao banho de lavagem, consistindo na segunda etapa do processo de tingimento de gemas, ou ainda adicionada ao tanque de lavagem após tratamento térmico das gemas tingidas.

Já as soluções recuperadas nos compartimentos laterais podem ser reutilizadas como insumo no tingimento de novas peças de ágata, demonstrando assim a minimização de consumo e custos do processo.

De acordo com a metodologia apresentada, verificou-se a possibilidade de tingimento de 6 amostras de ágatas com solução proveniente do compartimento anódico após aplicação da técnica de ED.

Para quantificação, foram realizadas análises de quatro pontos das faces das seis peças com a coloração natural e após o tingimento com a solução de reúso pelo modelo proposto pela geração de imagens de alta resolução, no modelo *true color* e sua análise a partir do padrão HSB.

As análises referentes aos parâmetros foram apresentadas inicialmente em termos visuais. Cada amostra, apresenta quatro figuras referentes aos pontos antes do tingimento e quatro figuras referentes aos pontos após o tingimento. Os apêndices A à L (a), (b), (c) e (d) apresentam o modelo utilizado para 4 pontos das amostras das seis amostras de ágatas tingidas e não tingidas.

A partir dos resultados, observou-se uma mudança mais significativa na coloração de algumas amostras. As amostras 3, 4 e 6 apresentaram os melhores resultados, chegando, de acordo com a caixa de seleção de matiz, a colorações mais amareladas, refletindo um tingimento mais efetivo.

A fim de quantificar esses resultados, foram construídas tabelas comparativas com os quatro pontos analisados de cada amostra. Os resultados das análises dos parâmetros  $H(^{\circ})$ ,  $S(\%)$  e  $B(\%)$  dos quatro pontos das faces das seis amostras de ágatas na coloração natural e tingida estão apresentados nas Tabelas 10, 11, 12, 13, 14 e 15.

Tabela 10 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 1 não tingida e tingida

<b>Amostra 1</b>				
<b>Médias</b>	<b>Pontos</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gema não tingida</b>				
H (°)	148	148	148	148
S(%)	17	16	161	16
B(%)	29	29	29	29
<b>Gema tingida</b>				
H (°)	150	131	134	161
S(%)	11	10	11	13
B(%)	53	48	48	54

Fonte: Da autora

Tabela 11 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 2 não tingida e tingida

<b>Amostra 2</b>				
<b>Médias</b>	<b>Pontos</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gema não tingida</b>				
H (°)	166	137	166	166
S(%)	15	11	15	15
B(%)	40	44	40	40
<b>Gema tingida</b>				
H (°)	158	156	157	190
S(%)	12	11	11	19
B(%)	53	53	55	70

Fonte: Da autora

Tabela 12 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 3 não tingida e tingida

<b>Amostra 3</b>				
<b>Médias</b>	<b>Pontos</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gema não tingida</b>				
H (°)	189	189	189	189
S(%)	25	25	25	25
B(%)	53	53	53	53
<b>Gema tingida</b>				
H (°)	56	52	58	56
S(%)	23	27	21	24
B(%)	60	64	67	44

Fonte: Da autora

Tabela 13 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 4 não tingida e tingida

<b>Amostra 4</b>				
<b>Médias</b>	<b>Pontos</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gema não tingida</b>				
H (°)	74	75	75	96
S(%)	23	19	19	19
B(%)	51	58	58	52
<b>Gema tingida</b>				
H (°)	39	39	39	39
S(%)	57	56	56	56
B(%)	47	54	54	54

Fonte: Da autora

Tabela 14 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 5 não tingida e tingida

<b>Amostra 5</b>				
<b>Médias</b>	<b>Pontos</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gema não tingida</b>				
H (°)	169	169	169	169
S(%)	9	9	9	9
B(%)	70	70	70	70
<b>Gema tingida</b>				
H (°)	103	62	92	92
S(%)	10	18	13	13
B(%)	41	34	32	32

Fonte: Da autora

Tabela 15 - Variação dos parâmetros H(°), S(%) e B(%) na amostra 6 não tingida e tingida

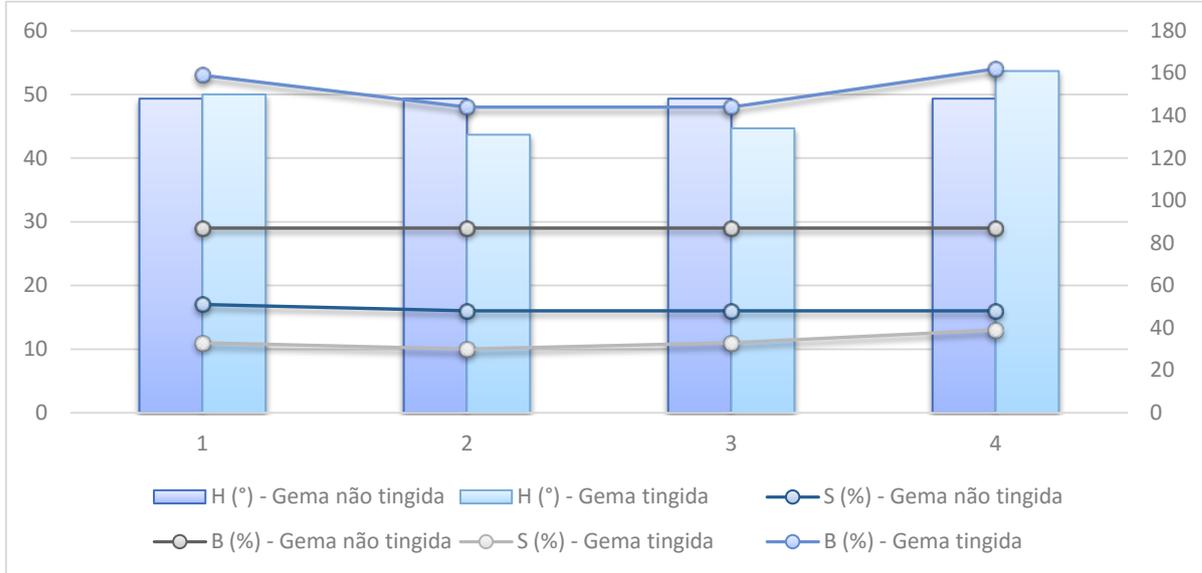
<b>Amostra 6</b>				
<b>Médias</b>	<b>Pontos</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gema não tingida</b>				
H (°)	183	183	178	178
S(%)	17	17	18	18
B(%)	49	49	38	38
<b>Gema tingida</b>				
H (°)	48	48	48	48
S(%)	33	33	33	45
B(%)	67	67	67	61

Fonte: Da autora

Os resultados demonstram que os pontos de uma mesma amostra nem sempre apresentam os mesmos valores para os parâmetros H, S e B, o que pode explicar a heterogeneidade na coloração das gemas tanto em seu estado natural quanto após o tingimento.

Os Gráficos 10, 11, 12, 13, 14 e 15 apresentam uma melhor visualização da relação e variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) das ágatas naturais e tingidas, relativas aos quatro pontos das amostras.

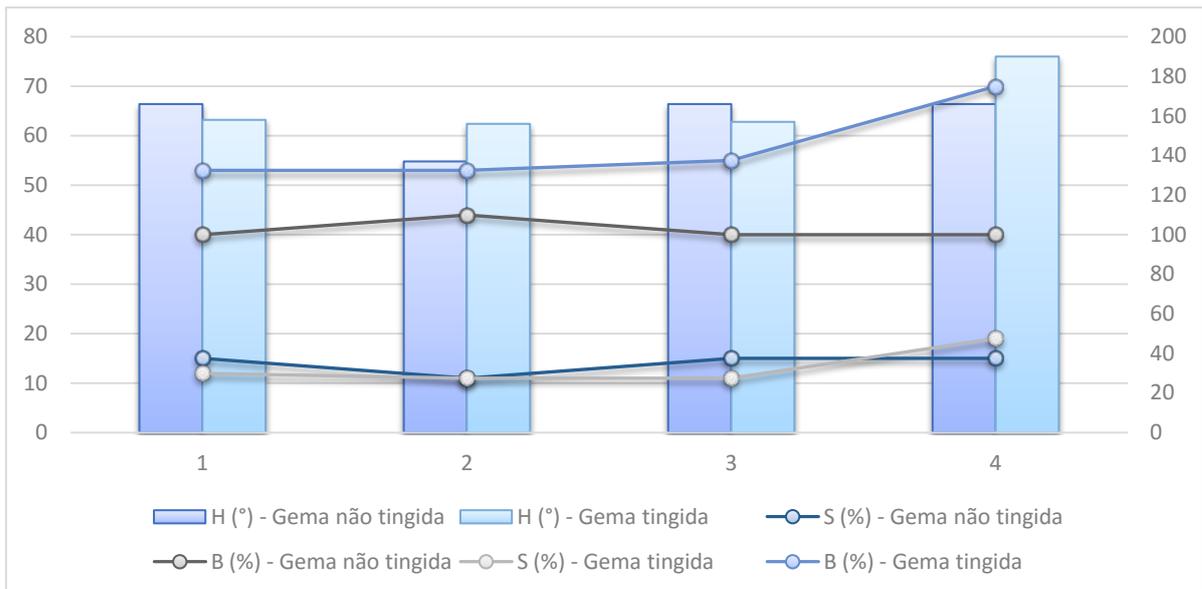
Gráfico 10 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 1 não tingida e tingida



Fonte: Da autora

A amostra 1 apresenta pequena alteração nos parâmetros H e S, onde apenas o parâmetro B apresentou uma maior variação do brilho da amostra após o tingimento.

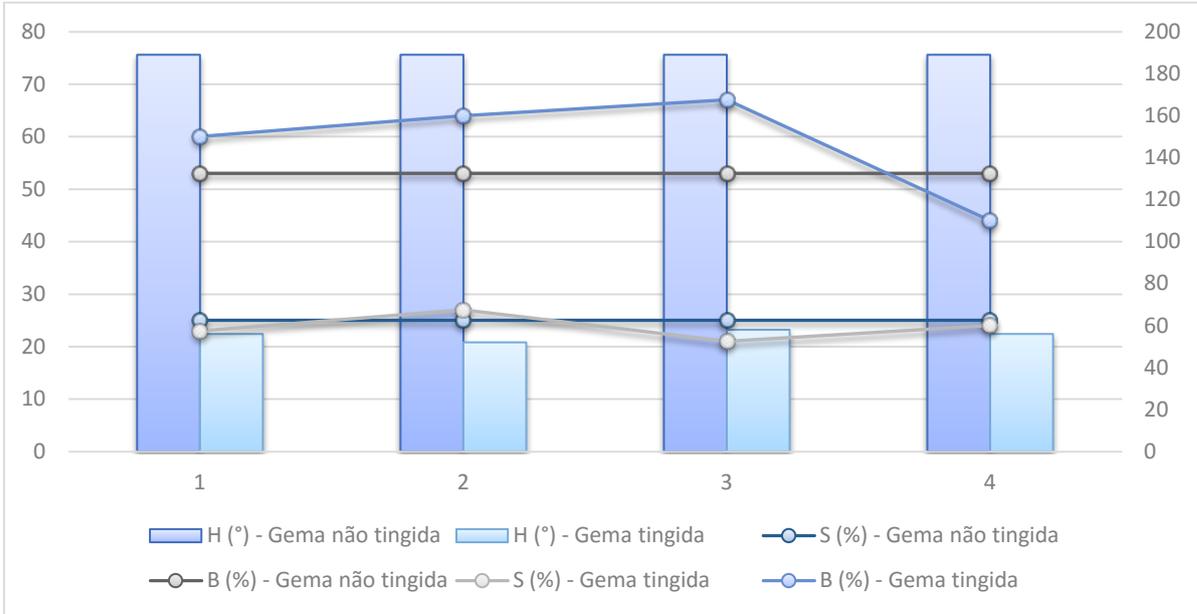
Gráfico 11 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 2 não tingida e tingida



Fonte: Da autora

A amostra 2 apresenta resultados mais significativos que a amostra 1 mas ainda não significativos quanto aos parâmetros de cor e saturação, H e S, após o tingimento.

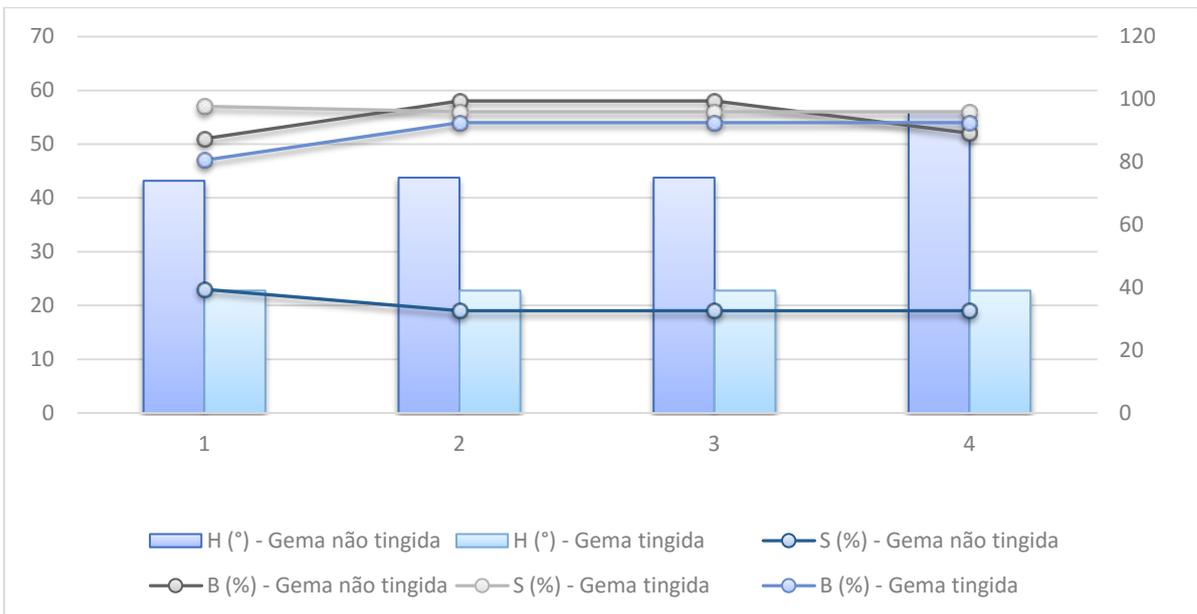
Gráfico 12 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 3 não tingida e tingida



Fonte: Da autora

A amostra 3 já apresenta melhores resultados quanto ao tingimento. Percebe-se que os quatro pontos sofreram variações em termos dos parâmetros H e B, embora a saturação (S) ainda tenha ficado comprometida.

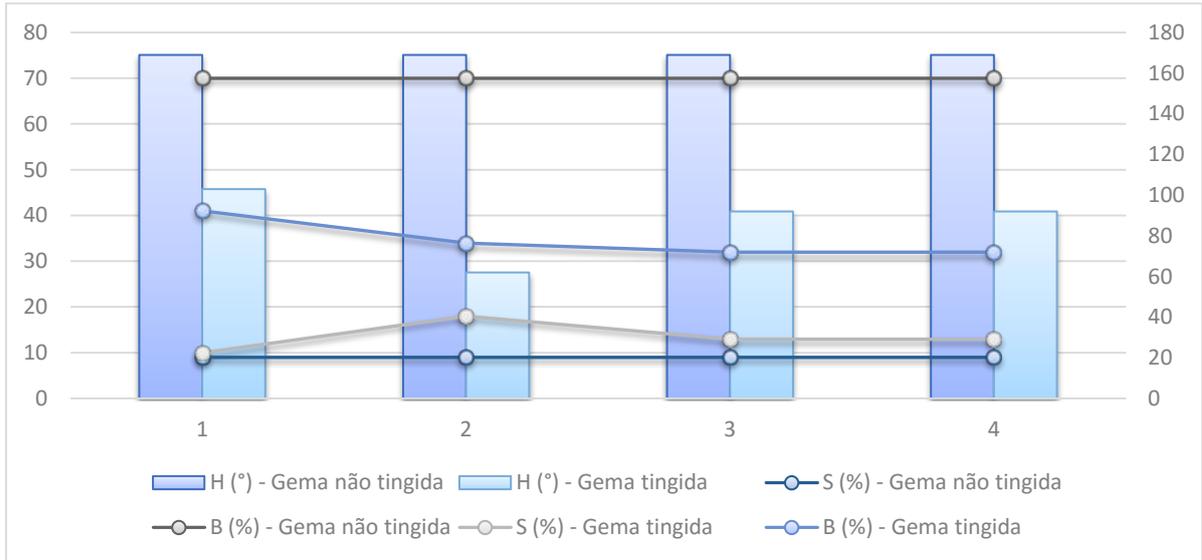
Gráfico 13 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 4 não tingida e tingida



Fonte: Da autora

A amostra 4 apresentou bons resultados quanto aos parâmetros H e S, com notória variação na saturação, embora o parâmetro B não tenha apresentado significativa alteração antes e após o tingimento.

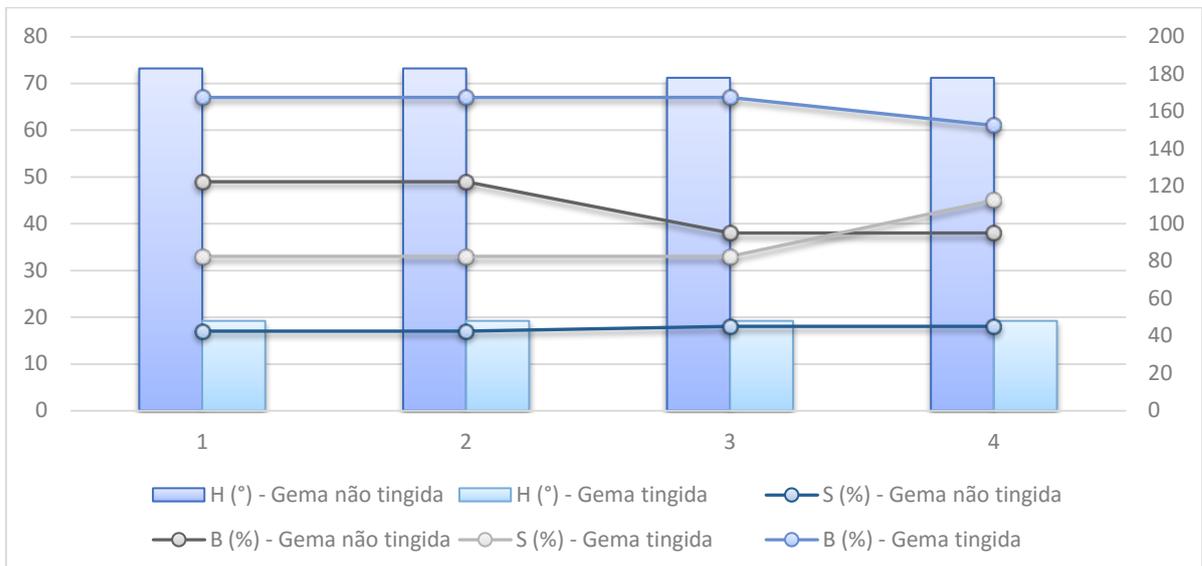
Gráfico 14 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 5 não tingida e tingida



Fonte: Da autora

Embora tenha apresentado variações do padrão H, a amostra 5 não obteve resultados visuais satisfatórios, talvez devido a variação negativa de B e a inexpressiva variação de saturação.

Gráfico 15 - Variação dos padrões H(°), S(%) e B(%) na amostra 6 não tingida e tingida



Fonte: Da autora

A amostra 6 apresentou resultados satisfatórios em relação aos três parâmetros, com significativa variação. Esses resultados são traduzidos na caixa de seleção de matiz, que passou da coloração azulada a uma tonalidade de amarelo fechado.

De acordo com os resultados obtidos, as amostras com melhores efeitos após o tingimento apresentaram significativa redução do parâmetro H(°) quando comparados com os padrões das amostras na coloração natural.

A análise dos parâmetros S(%) e B(%) apresentou, na maioria dos casos, uma variação positiva após o tingimento, sem no entanto, haver uma proporção entre eles. A Tabela 16 apresenta as médias e desvio-padrão dos resultados das amostras em relação aos parâmetros H, S e B.

Tabela 16 - Médias dos padrões H(°), S(%) e B(%) nos quatro pontos das amostras, na coloração natural e após o processo de tingimento

<b>Amostras</b>						
	<b>Média 1</b>	<b>Média 2</b>	<b>Média 3</b>	<b>Média 4</b>	<b>Média 5</b>	<b>Média 6</b>
<b>Não Tingida</b>						
<b>H (°)</b>	148,0 ± 0,0	158,7 ± 14,5	189,0 ± 0,0	80,0 ± 10,7	169,0 ± 0,0	180,5 ± 2,8
<b>S (%)</b>	16,2 ± 0,5	14,0 ± 2,0	25,0 ± 0,0	19,2 ± 2,8	9,0 ± 0,0	17,5 ± 0,6
<b>B (%)</b>	29,0 ± 0,0	41,0 ± 2,0	53,0 ± 0,0	54,7 ± 3,7	70,0 ± 0,0	43,5 ± 6,3
<b>Tingida</b>						
<b>H (°)</b>	144,0 ± 14,1	165,2 ± 16,5	55,5 ± 2,5	39,0 ± 0,0	87,2 ± 17,6	46,7 ± 2,5
<b>S (%)</b>	11,2 ± 1,2	13,2 ± 3,8	23,7 ± 2,5	56,2 ± 0,5	13,5 ± 3,3	36,0 ± 6,0
<b>B (%)</b>	50,7 ± 3,2	57,7 ± 8,2	58,7 ± 10,2	52,2 ± 3,5	34,7 ± 4,3	65,5 ± 3,0

Fonte: Da autora

Os resultados apresentados sugerem diferenças nos padrões H, S e B entre os quatro pontos selecionados das amostras, o que levou a um expressivo desvio padrão. Isso pode ser devido à distinta composição e heterogeneidade das ágatas, já que em alguns casos, o desvio padrão é alto na própria amostra natural, sendo esta uma característica presente nestas amostras. A figura 30 apresenta o aspecto visual das amostras de ágata após o tingimento.

Figura 30 - Amostras de ágatas após o tingimento

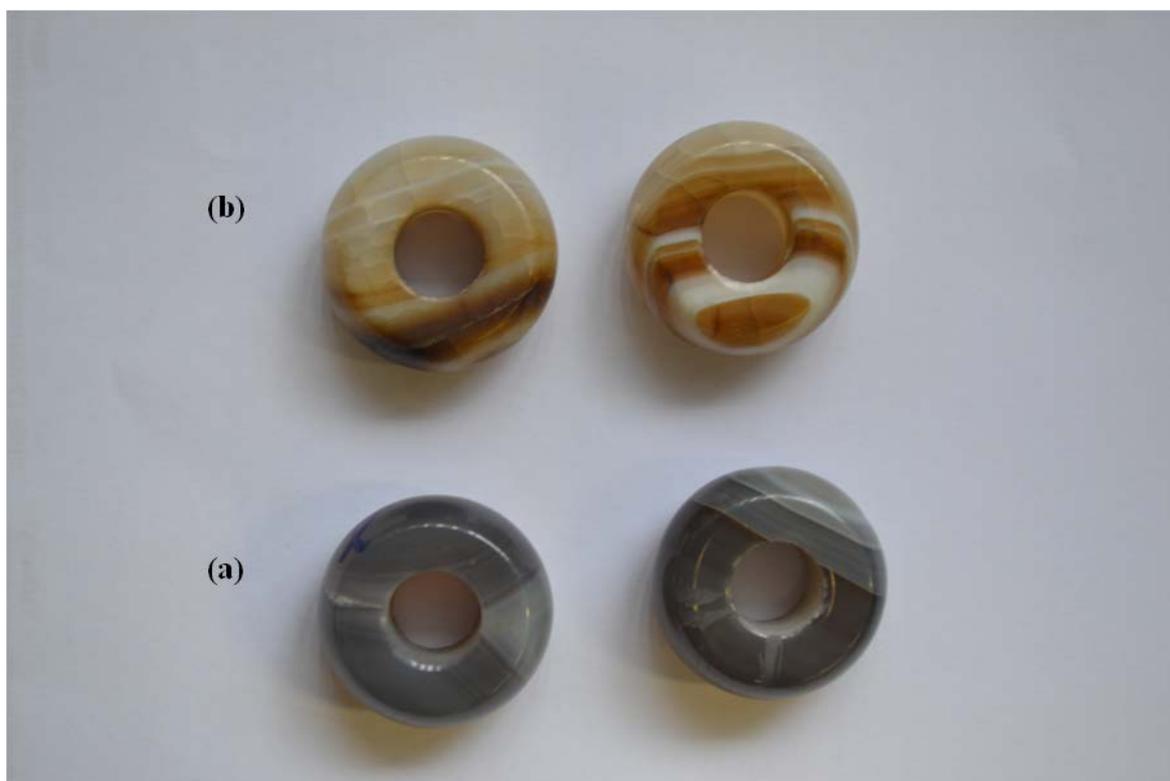


Fonte: Da autora

Dessa forma, observa-se que as ágatas após terem sido submetidas ao processo de tingimento em soluções recuperadas pela técnica de ED apresentaram tons amarelados (MOTOKI, 2006), enquanto que as não tingidas apresentaram, pela avaliação, tons cinza azulado, característicos de ágata no estado bruto (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007).

Na Figura 31 podem ser avaliadas imagens do aspecto visual das ágatas antes e após tingimento utilizando soluções contendo majoritariamente íons cromo recuperados pela técnica de ED.

Figura 31 - Imagens das ágatas antes (a) e após tingimento (b) com solução recuperada pela técnica de eletrodialise



Fonte: Da autora

Já a avaliação por meio da geração de imagens de alta resolução, no modelo *true color*, e sua análise a partir do padrão HSB permitiu verificar que as gemas após terem sido submetidas ao processo de tingimento em soluções recuperadas pela técnica de ED apresentaram tons entre azul e amarelo (MOTOKI, 2006), enquanto que as não tingidas apresentaram, pela avaliação, tons esverdeados, característicos da ágata no estado bruto (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007), indicando assim, a viabilidade de aplicação deste processo.

Cabe ressaltar que, por este setor produtivo se configurar como um setor vinculado à economia criativa, o mesmo segue tendências de mercado vinculadas ao processo de criação, sendo que as colorações e tonalidades podem sofrer alterações de uma coleção para outra, exigindo a possibilidade de minimização de impactos ambientais, sendo adequada a possibilidade de produção em ciclo fechado.

Ainda é importante destacar que a incorporação de práticas que permitam o reúso de água e insumos se torna cada vez mais necessária. Diversos estudos têm sido publicados apresentando resultados de aplicação de técnicas avançadas de tratamento de efluentes, mas

poucos discutem e apresentam alternativas de reúso (ZANELLA, 2010), sendo esta uma medida altamente desejável, buscando diminuir o consumo de água e insumos e reduzir os custos de produção.

Por fim, devido a sua eficácia, o tratamento por eletrodialise surge como uma prática que possibilita o reúso de água e insumos, fator cada vez mais importante, não só para a adequação às resoluções da legislação, como também para reduzir o seu consumo e custos de produção (DERMENTZIS, 2010).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca constante pelo desenvolvimento econômico têm estimulado um aumento na produção e no consumo além de implicar na capacidade do meio ambiente em reter os descartes dessa produção, causando a degradação ambiental. Entretanto, as questões ambientais tornaram-se tema de discussões devido à preocupação com a crescente poluição e possível esgotamento dos recursos naturais não renováveis.

O conceito de desenvolvimento sustentável estabelece alternativas de um desenvolvimento aliado à preservação do meio ambiente, de forma a garantir as necessidades e os recursos naturais da geração atual, mas sem comprometer a qualidade de vida das futuras gerações, segundo a Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) (1991).

Em uma nova perspectiva econômica mundial, o ritmo veloz das mudanças que ocorrem no meio ambiente faz com que seja necessária uma maior consciência por parte das empresas em relação à necessidade de efetivação de métodos de exploração dos recursos, desenvolvimento tecnológico e gestão das inúmeras questões que afetam a sua competitividade.

Embora o desenvolvimento do setor industrial, na maioria das vezes esteja relacionado ao consumo dos recursos naturais, é possível criar estratégias que ao menos minimizem a degradação ambiental. Dessa forma, a preservação do meio ambiente nas atividades ligadas à produção passa a ser um fator de grande importância que faz com que as empresas repensem suas estratégias em um cenário cada vez mais integrado em uma postura ambiental mais consciente.

O aumento do número de indústrias tem motivado o crescente descarte de substâncias poluentes em corpos hídricos. Com base nesse contexto, o presente estudo fundamentou-se pela preocupação com o descarte de efluentes industriais em corpos d'água sem tratamento adequado, que é uma relevante questão ambiental devido aos possíveis danos causados pelo seu provável poder de poluição.

O estado do Rio Grande do Sul (RS) destaca-se como um dos maiores centros de produção, extração e beneficiamento de ágatas (HARTMANN, 2010). Na maioria das vezes, ágatas são produzidas por processos de tingimento com corantes e obtenção de várias colorações como azul, verde e vermelha (BRUM, 2010), causando relevantes volumes de efluentes líquidos contendo íons metálicos além de alta carga orgânica, manifestando por isso, uma preocupação ambiental. Dessa forma, percebe-se a necessidade de tratamento desses efluentes antes do descarte nos corpos d'água com o intuito de reduzir seus impactos ambientais.

Os processos convencionais de tratamento dos efluentes, além de utilizarem consideráveis quantidades de produtos químicos, podem originar ainda um grande volume de resíduos com determinada toxicidade. Os processos alternativos de tratamento dos efluentes que gerem o mínimo de agressão ao meio ambiente, sejam economicamente viáveis e permitam o reúso da água e de insumos têm sido considerados como uma possibilidade dentro de uma perspectiva sustentável.

Nesse sentido, o objetivo da presente tese que propôs avaliar a técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes do sistema de tingimento de gemas do Rio Grande do Sul como uma tecnologia limpa, foi alcançado. Os quatro objetivos específicos que foram estipulados para que essa avaliação fosse eficaz, foram atendidos.

Inicialmente determinou-se a corrente limite do processo de eletrodialise através de curvas de polarização e do método Cowan e Brown (1959), utilizando-se soluções de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os ensaios subsequentes foram operados com uma tolerância de 80% desse valor, por conta da eficiência da técnica.

Após, foram realizados ensaios cronopotenciométricos com uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , onde foi indicado que em valores próximos a corrente limite, surge um incremento no potencial referente a uma diminuição na concentração de ferro total no compartimento central. Além disso, houve possivelmente um aumento na resistência da

membrana catiônica devido a um precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formado na superfície da mesma, o que reduz a eficiência do processo.

Em seguida, avaliou-se a eficiência de extração dos íons em função do tempo de tratamento em células estáticas e em fluxo, em sistemas com 3 e 5 compartimentos que era o segundo objetivo específico da tese.

Com a finalidade de determinar parâmetros de eficiência do processo, iniciou-se o tratamento em uma célula com 3 compartimentos. Após 10 horas de tratamento observou-se uma redução na condutividade do compartimento central, o que indicou a remoção dos íons metálicos do efluente pela passagem através membranas íon seletivas. Além disso, houve a remoção de nitrogênio total, nitrato e íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) no efluente bruto do compartimento central, o que demonstrou a eficiência da técnica.

A formação de um precipitado na superfície da membrana catiônica foi interpretado como um incremento na resistência da membrana, resultando, possivelmente, na minimização da eficiência do processo.

Dessa forma, os tratamentos subsequentes foram realizados em uma célula com 5 compartimentos, com o objetivo de minimizar os efeitos de eventos e reações que possam reduzir eficiência do processo. Os ensaios também foram realizados no modo estático e em fluxo em um tempo de tratamento de 6 horas, no sentido de avaliar os parâmetros que interferem no processo.

Os resultados obtidos no modo estático demonstraram a diminuição da condutividade relativa ao compartimento central do efluente antes do tratamento. Já nos compartimentos laterais, catódico e anódico, os valores foram crescentes em função do tempo de tratamento.

Em termos de remoção de nitrogênio total, íons nitrato e cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ), verificou-se a remoção dos mesmos no compartimento central e recuperação nos compartimentos laterais. Também foi considerada a formação de precipitado e a decantação de materiais particulados ao fundo da célula, proveniente das etapas de corte e lapidação das gemas neste compartimento durante o tratamento de eletrodialise.

Cabe ressaltar que a formação desses precipitados estabelece uma limitação da aplicação do tratamento de eletrodialise que pode ser minimizada com alterações de *layout* da célula, condições de realização dos experimentos e agitação do sistema.

Já os resultados para os ensaios em fluxo apontaram uma redução na condutividade do compartimento central e aumento na condutividade dos compartimentos laterais, o que demonstrou a passagem dos íons pelas membranas íon seletivas durante o processo de eletrodialise. Em relação ao nitrogênio total e íons nitrato, verificou-se a remoção dos mesmos no compartimento central e recuperação nos compartimentos laterais. Ainda houve uma expressiva redução percentual de íons cromo, demonstrando que a remoção de cromo é extremamente dependente das condições experimentais utilizadas quando da aplicação da técnica de eletrodialise.

O comportamento dos valores de pH nos compartimentos da célula durante a realização do tratamento de eletrodialise em todos os ensaios, teve as mesmas características, onde no compartimento central, embora houvesse um acréscimo no valor do pH, o meio manteve-se ácido, sendo necessário, portanto, adequar seu valor entre 5 e 9 para descarte, de acordo com as normas vigentes.

Nesse sentido, o estudo demonstrou a possibilidade da utilização da técnica de eletrodialise como um tratamento de efluentes contendo íons metálicos nas indústrias de gemas, principalmente no tingimento de ágatas.

O terceiro objetivo que era analisar a toxicidade do efluente estudado antes e após a aplicação do tratamento de eletrodialise foi analisado com base em dois organismo-teste, a *Artemia salina* que é um microcrustáceo que habita águas salgadas e a alface *Lactuca sativa*.

A avaliação em diferentes níveis tróficos seguiu orientações de resoluções ambientais vigentes (CONAMA, 430). Os resultados foram comparados em termos de percentual de mortalidade para o efluente bruto e tratado após 6 horas de eletrodialise.

Em relação aos ensaios frente à *Artemia salina*, verificou-se que o efluente bruto, nas diferentes concentrações avaliadas, apresentou toxicidade aguda em níveis elevados. Após ser submetido ao tratamento de eletrodialise em sistema estático, a toxicidade do efluente foi atenuada e a Concentração Letal (LC<sub>50</sub>) para o efluente tratado apresentou uma significativa redução. Já no tratamento em fluxo, os resultados apresentaram uma eficiente diminuição na toxicidade após o tratamento, onde, em todas as concentrações analisadas a LC<sub>50</sub> ficou abaixo de 50%.

Na avaliação de fitotoxicidade frente a *Lactuca sativa*, os efluentes bruto e tratado após o tratamento de eletrodialise em modo estático apresentaram alta toxicidade em função da completa letalidade das sementes. Na diluição a 10%, verificou-se uma tendência a diminuição do percentual de letalidade após a aplicação da técnica, porém o efluente ainda apresentou fitotoxicidade elevada.

Esses dados reforçam a proposta de reúso no processo de tingimento de ágatas ao invés de um descarte nos corpos hídricos, dentro de uma perspectiva ambientalmente sustentável.

Finalmente, investigou-se a possibilidade de reúso da água e íons após o processo de tratamento do efluente no tingimento de ágatas, que foi o quarto e último objetivo. A solução recuperada no compartimento anódico após a aplicação da técnica de eletrodialise foi reutilizada para o tingimento de novas peças de ágata. Após, foi realizada a avaliação por meio da geração de imagens de alta resolução, no modelo *true color*, e sua análise a partir do padrão HSB.

Os resultados obtidos demonstraram diferenças nos padrões H, S e B entre os quatro pontos selecionados de cada amostra, o que pode ser devido à composição diferenciada e heterogeneidade das ágatas, já que em alguns casos, o desvio padrão foi alto na própria amostra natural.

As ágatas após terem sido submetidas ao processo de tingimento em soluções recuperadas pela técnica de eletrodialise apresentaram tons amarelados na análise visual, enquanto que as não tingidas apresentaram, pela avaliação, tons cinza azulado, característicos da ágata no estado bruto.

A avaliação por meio do padrão HSB permitiu verificar que as ágatas após o processo de tingimento na solução recuperada pela técnica de eletrodialise apresentaram tons entre azul e amarelo, enquanto que as não tingidas apresentaram tons esverdeados, característicos da ágata no estado natural, o que aponta a viabilidade de aplicação do processo de eletrodialise. Assim, as colorações e tonalidades podem sofrer alterações entre as coleções, o que aponta a possibilidade de produção em ciclo fechado.

A introdução de tecnologias limpas no processo produtivo concede benefícios ambientais às empresas, devido ao uso mais eficaz de insumos e minimização na geração de

resíduos, além de benefícios econômicos, em virtude da redução da compra de matérias primas, pela reutilização das mesmas.

Dessa forma, a busca por um desenvolvimento econômico mas também sustentável, exigirá das empresas a adoção de tecnologias limpas que permitam melhor utilização de recursos e ainda, um controle ambiental mais eficiente. Nesse sentido, a incorporação de práticas que permitam o reúso de água e insumos se torna cada vez mais necessária.

Por fim, o tratamento de efluentes no setor de gemas por eletrodialise demonstra ser uma prática que possibilita o reúso de água e reutilização de insumos, fatores de grande importância por conta da redução dos custos de produção e dos impactos ambientais.

## 7 CONCLUSÃO

O presente estudo, que propôs avaliar a técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes do sistema de tingimento de gemas do Rio Grande do Sul como uma tecnologia limpa, atingiu seus objetivos.

A corrente limite do processo de eletrodialise, determinada através de curvas de polarização e do método Cowan e Brown (1959) para as soluções de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , apresentou um valor de  $0,10 \text{ A}$ , com uma densidade de corrente igual a  $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$  para a solução de NaCl. Já a solução de  $\text{KNO}_3$  indicou um valor de corrente limite  $0,17 \text{ A}$ , em uma densidade de corrente de  $13,6 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Nos ensaios cronopotenciométricos com uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , foi indicado que em valores próximos a corrente limite houve possivelmente um aumento na resistência da membrana catiônica devido a um precipitado, possivelmente de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , formado na superfície da mesma, o que reduz a eficiência do processo.

O tratamento de ED foi iniciado em uma célula estática com 3 compartimentos. Após 10 horas de tratamento houve um aumento no pH do compartimento central, embora ainda tenha se mantido ácido, além da redução de  $67,7\%$  da condutividade,  $86,7\%$  do NT,  $76,3\%$  do COT e  $89,1\%$  do ferro total, indicando a transferência de íons do efluente através membranas íon seletivas.

Os ensaios na célula com 5 compartimentos demonstraram um aumento no pH do compartimento central, embora o mesmo ainda tenha se mantido ácido. No modo estático, houve redução no compartimento central de  $72,6\%$  da condutividade,  $100\%$  na concentração

de NT, 98% de íons nitrato e 89,8% de íons cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ). Nos compartimentos laterais, catódico e anódico, os valores foram crescentes em função do tempo de tratamento.

Já nos ensaios em fluxo, os resultados em relação ao compartimento central apontaram uma diminuição de 48,3 % da condutividade, 75,2% na concentração de NT, 98,1% de íons nitrato e 98,1% de íons cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ). Concluiu-se que a remoção de cromo é dependente das condições experimentais utilizadas durante a aplicação da técnica de eletrodialise.

Nesse contexto, o estudo demonstrou a validade da utilização da técnica de eletrodialise em um tratamento de efluentes contendo íons metálicos nas indústrias de tingimento de ágatas.

Quantos aos ensaios de toxicidade após o tratamento da eletrodialise, em relação à *Artemia salina*, houve redução na toxicidade no modo estático, sendo que a  $\text{LC}_{50}$  resultou em 17%. No tratamento em fluxo, em todas as concentrações analisadas, a letalidade ficou abaixo de 50%.

Em relação aos ensaios de fitotoxicidade frente a *Lactuca sativa*, o efluente bruto apresentou percentual de letalidade de 100,0%, assim como o efluente tratado em modo estático e em fluxo sem diluição.

O efluente bruto a 10% apresentou 93,4% de letalidade, apontando uma alta fitotoxicidade mesmo com alta diluição. Quanto ao efluente após o tratamento no modo estático e diluído a 10%, o percentual de letalidade foi de 86%, enquanto que para o efluente tratado em fluxo na mesma concentração, o percentual de letalidade de 84,8%, o que dificulta o descarte nos corpos hídricos e reforça a proposta de reúso do efluente.

Assim, concluiu-se que nos efluentes tratados pela técnica de eletrodialise e diluídos a 10%, o percentual de letalidade apresenta redução embora ainda aponte uma fitotoxicidade elevada, necessitando da avaliação de mais de um nível trófico antes do descarte do efluente nos corpos hídricos, o que reforça a proposta de reúso do efluente.

Por fim, a avaliação dos ensaios de reúso da solução recuperada no compartimento anódico após a aplicação da técnica de eletrodialise para o tingimento de amostras de ágata através da geração de imagens de alta resolução e sua análise a partir do padrão HSB

demonstrou alteração na coloração das ágatas, não só pelo método como também pela análise visual, o que confirma a possibilidade do reúso do eluente.

Dessa forma, o tratamento de efluentes no setor de gemas através da técnica de eletrodialise desponta como uma atividade que viabiliza o reúso de água e reutilização de insumos, fator cada vez mais importante, não só para a adequação às resoluções da legislação, como também para minimizar o seu consumo, além dos custos de produção em uma perspectiva ambientalmente correta e sustentável.

## REFERÊNCIAS

- ABEL, P.D. **Water pollution Biology**. Ellis Horwood Ltd, Publishers. Chichester, 1989.
- AHMED, S.; CHUGHTAI, S.; KEANE, M. A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. **Separation and Purification Technology**. v. 13, 57 – 64, 1998.
- ALCARAZ, A.; FRIEDRICH, G.; WILHELM, A.; MATTHIAS, W.; PATRICIO, R. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. **Journal of electroanalytical chemistry**. v. 513, p. 36-44, 2001.
- AMADO, Franco D. R. **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais**. 2006.124 p. Tese (Doutorado). Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- AOUAD, F.; LINDHEIMER, A.; GAVACH, C. Transport properties of electro dialysis membranes in the presence of  $Zn^{+2}$  complexes with  $Cl^-$ . **Journal of Membrane Science**. v. 123, p. 207-223, 1997.
- ARAÚJO, F. D.; LEITE, J. P.; ARAÚJO, A. C.; INGUNZA, M. P. Caracterização de matérias-primas para reuso de lodo de ete em produtos. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental II-323**. UFRN - 2005.
- ARIAS-BARREIRO, C. R.; NISHIZAKI, H.; OKUBO, K.; AOYAMA, I.; MORI, I. C. Ecotoxicological characterization of tannery wastewater in Dhaka, Bangladesh. **Journal of Environmental Biology**. v. 31, 471-475, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **ABNT NBR ISO 14031**: gestão ambiental, avaliação do desempenho ambiental, diretrizes. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- AUDINOS, R. Liquid waste concentration by electro dialysis. In: LI, N.N.; CALO, J.M. **Separation and purification technology**. Marcel Dekker. v. 8, p. 229-301, 1992.

AZAPAGIC, A. . Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 6, p. 639-662, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652603000751>>. Acesso em 05 fev. 2015.

AZAPAGIC, A.; PERDAN, S. Indicators of sustainable development for industry: a General Framework. Institution of Chemical Engineers. **Trans IChemE**, v. 78, part B, p. 243-261, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582000708834>>. Acesso em: 29 out. 2013.

AZBARA, N.; YONARB, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, **Chemosphere**. v. 55, p. 35–43, 2004.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAKER, R. W. **Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions**. William Andrew Publishing/Noyes, 1991.

BANASIAK, L. J.; KRUTTSCHNITT, T. W.; SCHÄFER, A. I.; Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration. **Desalination**. v. 205, p. 38, 2007.

BANNOUD, A. The electrochemical way of removing the hardness of water **Desalination**, v. 93, p. 545, 1993.

BARRETO, Sandra de Brito; BITTAR, Sheila Maria Bretas. The gemstone deposits of Brazil: occurrences, production and economic impact. **Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana**. v. 62, n. 1, p. 123-140, 2010. Disponível em: <<http://scielo.unam.mx/pdf/bsgm/v62n1/v62n1a8.pdf>>. Acesso em 28 fev. 2014.

BARROS, A. L.; PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; SCHNEIDER, I. A. H. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process **Minerals Engineering**, v. 19, p. 87-90, 2006.

BATISTI, V. S.; TASCH, A. L. O Arranjo Produtivo Local (APL) gaúcho de gemas e joias: estruturas produtiva e comercial, arranjos institucional e educacional e relações interorganizacionais. **Ensaio FEE**, Porto Alegre, v. 33, n. 2, p. 513-538, nov. 2012.

BEDIN, Marcos Felipe Maule. **Remoção da fração líquida (óleo e água) presente no resíduo da serragem de ágatas por prensagem**. 2014. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: < <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/105008> >. Acesso em: 05 fev 2015.

BENITO, Y.; RUIZ, M. L. Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater. **Desalination**. v. 142, p. 229 – 234, 2002.

BENVENUTI, Tatiane. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processo de eletrodeposição de níquel**. Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de materiais Porto alegre.UFRGS. RS. 2012.

BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R.; BISCHOFF, M. R.; FERREIRA, C. A.; ZOPPAS, J. F. Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane. **Desalination**. v. 227(1-3), p. 241-252, 2008.

BOETCHER, M. L. **Cromo: aspectos toxicológicos e ocupacionais**. 2008. Trabalho de conclusão de curso. Ciências Farmacêuticas, FEEVALE, Novo Hamburgo, 2008.

BOSKO, M. L.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z.; MIRÓ, E. E.; BERNARDES, A. M. Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis, **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 276-284, 2014.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 313 p.

BRANCO, Pércio M.; GIL, Claudio A. A. **Mapa Gemológico do Rio Grande do Sul**. 2 ed. Porto Alegre: CPRM, 2002. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/recmin/pedrainforme5.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - MMA. **Agenda 21**. Conferencia das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 1992. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. CNRH. Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005. Disponível em: <<http://www.cnrh.gov.br>>. Acesso em 20 jan 2014.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente - MMA. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2010. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/253/\\_publicacao/253\\_publicacao02022012041757.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf)>. Acesso em: 04 out. 2013.

\_\_\_\_\_. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC. Secretaria de Comércio Exterior – SECEX. **Base de dados ALICE-Web**, 2015. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 26 jan. 2016.

BRAUNS, E.; BOSSAER, J.; TOYE, S. S.; MIJNENDONCKX, K.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B. A study of electrodialysis operating with mixed flow mode Original Research Article. **Separation and purification technology**. v. 08, p. 356–365. 2012.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria O. **Electrochemistry**: principles, methods and applications. Oxford: Oxford University Press, 2005.

BRIK, M.; SCHOEBERL, P.; CHAMAM, B.; BRAUN, R.; FUCHS, W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**. v. 41, p. 1751, 2006.

BRUM, I. A. S., SILVA, R. A. Sistemas de tingimentos de Gemas. **Tecnologia para o Setor de Gemas, Joias e Mineração**. Porto Alegre, p. 302-310, 2010.

BRUXEL, F.R; OLIVEIRA, E. C.; STULP, S.; MULLER, C. S.; ETCHEPARE, H. D. Estudo da adição de resíduo (lodo) de gemas na massa cerâmica vermelha. **Cerâmica**. São Paulo, v. 58, n. 346, p. 211-215, abr./jun. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v58n346/v58n346a11.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

BUZZI, Daniella Cardoso. **Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico**. 2012. 137 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CALOW, P. **Marine and Estuarine Invertebrate Toxicity Tests** In: Hoffman, D.; Rattner, B.; Burton, A. & Carns, J. Handbook in Ecotoxicology. Blackwell Scientific Publication. v. 1, 1993.

CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: Processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 34-37, 2008.

CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS (CNTL). **Implementação de Programas de Produção mais Limpa**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI-RS/UNIDO/UNEP, 2003.

CHÁCON, J.M.; LEAL, M.A.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E.R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 144-150, 2006.

CHAPLA, T. E.; CAMPOS, J. B. Allelopathic evidence in exotic guava (*Psidium guajava* L.) **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 1359-1362, 2010.

CHEMIN, Beatris F. **Manual da Univates para trabalhos acadêmicos**: planejamento, elaboração e apresentação. 2. ed. Lajeado: Univates, 2012. E-book. Disponível em: <[www.univates.br](http://www.univates.br)>. Acesso em: 06 fev. 2014.

CHEKIOUA, A.; DELIMI, R. Purification of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of Pickling Bath Contaminated by Fe(II) Ions Using Electrodialysis Process. **Energy Procedia**, v.74, p.1418-1433, 2015.

CHEN, S. S.; LI, C. W.; HSU, H. D.; LEE, P.C.; CHANG, Y. M.; YANG, C. H. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electro dialysis processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 30, p. 161-163, 2009.

CHRISTA, K. Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas iônicas. UFRGS. Tese. Porto Alegre, 2007. 206 p.

CHOI, J. H.; KIM, S. H; MOON, S. H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effects of membrane heterogeneity on transport properties. **Journal Colloid Interface Science**. v. 241, p. 120, 2001.

CIFUENTES, L.; GARCÍA, I.; ARRIAGADA, P.; CASAS, J. M. The use of electro dialysis for metal separation and water recovery from  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}$  solutions. **Separation and Purification Technology**. v.68, 105-108, 2009.

CMMAD. COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO **Nosso futuro comum**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1991.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, Manfred. **Beneficiamento de Pedras Preciosas no Vale do Taquari – Diagnóstico e modelo para análise e redução de perdas nos processos produtivos**. 2007. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - UFRGS. Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13438/000639462.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2014.

COSTA, R. F. D.; KLEIN, C. W.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Evaluation of the Electro dialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 13, p. 540-547, 2002.

COWAN, D.A.; BROWN, J.H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 51, n.12, p.1445-1448, 1959.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKa, P. Biosorption of heavy metals: An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159, 2008.

DE KOROSY, F.; ZEIGERSON, E.; Interaction of permselective membranes and their counter-ions. **Desalination**, v. 5, p.185, 1968.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agroindustriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DERMENTZIS, K. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization **Journal of Hazardous Materials**. v. 173, p. 647-652. 2010.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2008.

DOMÍNGUES, J. R.; BELTRÁN, J., RODRÍGUEZ, O., (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v. 101, p. 389- 395.

DZIEWINSKI, J.; MARCZAK, S.; NUTTALL, E.; PURDY, G.; SMITH, W.; TAYLOR, J.; ZHOU, C. Developing and testing electrochemical methods for treating metal salts, cyanides and organic compounds in waste streams. **Waste Management** 18 257 – 263. 1998.

FENG, X. WU, Z. CHEN, X. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water. **Separation and Purification Technology**. v. 57, p. 257, 2007.

GARCIA, J.C.; SIMIONATO, J.I.; ALMEIDA, V.C.; PALÁCIO, S.M.; ROSSI, F.L.; SCHNEIDER, M.V.; SOUZA N.E.; Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 20, p. 1589-1597. 2009.

GERING, K. L., SCAMEHORN, J. F. Use of electro dialysis to remove heavy metals from water. **Separation Science and Technology**. v. 23, p. 2231-2267, 1988.

GONZÁLEZ, Pablo del Río. Analysing the Factors Influencing Clean Technology Adoption: A Study of the Spanish Pulp and Paper Industry. **Business Strategy and the Environmen**. v. 14, p. 20–37, 2005. Disponível em: <<http://web.a.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=3&sid=6af4c4e3-e2ed-421e-8882-7015c84460ae%40sessionmgr4002&hid=4201>>. Acesso em: 12 jun. 2015.

GREVE, Gustavo. **Ecodesign em processos: (re)utilização de efluentes do processo de tingimento de ágata para coloração artificial do basalto carijó**. Curso de pós-graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

HARTMANN, C. C. **Avaliação de um efluente industrial através de ensaios ecotoxicológicos e análises físicas e químicas**. 2004. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Instituto de Biociências, Curso de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<http://www.ecologia.ufrgs.br/ecotox/pdf/Cintia%20Hartmann%202004.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2014.

HARTMANN, L. A. **Minerais estratégicos do sul do Brasil: geologia de geodos de ametista e ágata**. In: Léo Afraneo Hartmann; Juliano Tonezer da Silva. (Org.). **Tecnologias para o setor de Gemas, Joias e Mineração**. Tecnologias para o setor de Gemas, Joias e Mineração. 1ed.Porto Alegre: IGEO/UFRGS, v. 1, p. 30-39, 2010.

HILSON, G. Barriers to implementing Cleaner Technologies and Cleaner Production (CP) practices in the mining industry: a case study of the Americas. **Minerals Engineering**, v. 13, n.7, p. 699-717, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687500000558>>. Acesso em: 30 ago. 2014.

HSU, H.T.; CHEN, S.S.; CHEN, Y-S. Removal of chromium (VI) and naphthalenesulfonate from textile wastewater by photocatalysis combining ionic exchange membrane processes. **Separation and Purification Technology**. v. 80, p. 663. 2011.

IBANEZ, R.; STAMATIALIS, D. F.; WESLLING, M. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 239, p. 119-128, 2004.

INDUSEKHAR, V. K.; TRIVEDI, G. S.; SHAH, B. G. Removal of nitrate by electroddialysis. **Desalination**, v. 84, p. 213,1991.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS (IBGM). **O setor em grandes números: situação atual e perspectivas do mercado interno e externo**. Disponível em: <<http://www.ibgm.com.br>>. Acesso em: 28 fev. 2014.

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A.; Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 956-964, 2007.

JAMALUDDIN, A. K. M. et al. Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electroddialysis, **Journal AIChE**, 41 (5), p. 1194-1203, 1995.

JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. **Chemical Engineering Journal** 85. 137 – 146. 2002.

JIN, W.; DU, H.; ZHENG, S.; ZHANG, Y. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr (VI). A review. **Electrochimica. Acta**. v. 191, p. 1044-1055. 2016.

JUANG, R.S.; SHIAU, R. C. Metal Removal from aqueous solutions using chitosanenhanced membrane filtration. **Journal of Membrane Science** v. 165. p. 159 – 167, 2000.

KEMP, R.; VOLPI, M. The diffusion of clean technologies: a review with suggestions for future diffusion analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 14-21, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965260700203X>>. Acesso em: 05 fev. 2014.

KIPERSTOK, Asher. Tecnologias limpas: porque não fazer já o que certamente virá amanhã. **Revista TecBahia**, v. 14, n. 2, 1999. Disponível em: <[http://www.teclim.ufba.br/site/material\\_online/publicacoes/pub\\_art69.pdf](http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/publicacoes/pub_art69.pdf)>. Acesso em: 05 fev. 2014.

KLISHENKO, R.; KORNILOVICH, B.; CHEBOTARYOVA, R.; LINKOV, V. Purification of galvanic sewage from metals by electroddialysis. **Desalination**. v.126, p. 159 – 162, 1999.

KNECHT, T. Coloração artificial de ágatas. **Revista da Associação Brasileira de Gemologia**, v. 7, p. 1-9, 1957.

KORZENOWSKI, C. **Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito na incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas**. 2007. 230 p. Tese (Doutorado) - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KROL, J. J.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H. Concentration polarization with monopolar ion-exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. **Journal of Membrane Science**. v. 162, p. 145-154, 1999.

LAYRARGUES, Philippe Pomier. Sistemas de gerenciamento ambiental, tecnologia limpa e consumidor verde: a delicada relação empresa-meio ambiente no ecocapitalismo. **Revista de Administração de Empresas**. São Paulo, v. 40, n. 2, p. 80-88, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rae/v40n2/v40n2a09.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2015.

LEE, H. J. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electro dialysis. **Journal of Membrane Science**. v. 203, p. 115-126, 2002.

LI, N. N.; CALO, J. M. Separation and Purification Technology. New York: Marcel **Dekker Inc.**, 1992. 310 p.

LUNA J.S. et al. A study of the larvicidal and molluscicidal activities of some medicinal plants from northeast Brazil. **Journal Ethnopharmacol**. v. 97, n. 2, p. 199-206, 2005.

MACHADO, E. L.; DAMBROS, V. S.; KIST, L. T.; LOBO, E. A. A.; TEDESCO, S. B.; MORO, C. C. Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing Rhodamine B in the agate industry. *Water, Air, & Soil Pollution*. v. 223, 1753-1764. 2012.

MACHADO, V. R.; STÜLP, S.; Avaliação do processo de oxidação em fluxo de efluente sintético proveniente do tingimento de gemas contendo o corante rodamina b **Rev. Destaques Acadêmicos** Vol. 2, p.39-47, 2010.

\_\_\_\_\_. Avaliação de um sistema oxidativo avançado aplicado na degradação do corante orgânico Rodamina-B. **Revista Jovens Pesquisadores**. Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p. 67-77, 2013. Disponível em: <<http://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/3579>>. Acesso em: 23 abr. 2015.

MADZINGAIDZO, L., DANNER, H., BRAUN, R. (2002). Process development and optimization of lactic acid purification using electro dialysis. **Journal of Biotechnology**. V. 96, p. 223-239.

MANDICH, N. V. Chemistry and Theory of Chromium Deposition - Part I: Chemistry. **Plating and Surface Finishing**. v. 84, n. 5, p. 108. 1997.

MARDER, Luciano. **Emprego da técnica de eletrodiálise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto**. 2002, 159 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

MARDER, L.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 247, 2004.

MARDER, Luciano. **Estudo de transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica através da cronopotenciometria**. 2007, 159 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MARDER, Luciano; ORTEGA NAVARRO, Emma M.; PÉREZ-HERRANZ, Valentín; BERNARDES, Andréa Moura ; ZOPPAS-FERREIRA, J. Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane. **Desalination**. v. 249, p. 348-352, 2009.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C. **Determinación de las propiedades de transporte del Ni<sup>+2</sup> a través de una membrana de intercambio catiónico. Influencia de la concentración de ácido crómico y sulfato de níquel presentes en los baños de lavado de industrias de cromado.** 2010. 113p. Dissertação (Mestrado) - Máster oficial em Seguridad Industrial y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2010.

\_\_\_\_\_. **Study of the transport of heavy metal ions through cation-exchange membranes applied to the treatment of industrial effluents.** Universitat Politècnica de València. 2014. València. 265 p. tese

MEDINA, B. Y.; TOREM, M. L.; MESQUITA, L. M. S.; Miner. Eng. 2005, 18, 225.  
MENKOUCHI SAHLI, M. A.; TAHAIKT, M.; ACHARY, I.; TAKY, M.; ELHANOUNI, F.; HAFSI, M.; ELMGHARI, M. ELMIDAOU, A. Technical optimisation of nitrate removal from ground water by electrodialysis using a pilot plant, **Desalination**, v. 167, p. 359-360, 2004.

MENKOUCHI SAHLI, M. A.; TAHAIKT, M.; ACHARY, I.; TAKY, M.; ELHANOUNI, F.; HAFSI, M.; ELMGHARI, M.; ELMIDAOU, A. Technical optimization of nitrate removal for groundwater by ED using a pilot plant. **Desalination**, v. 189, p. 200-208, 2006.

MENKOUCHI SAHLI, M. A.; ANNOUAR, S.; MOUNTADAR, M.; SOUFIANE, A.; ELMIDAOU, A. Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis. **Desalination**, V. 227, P. 327-333, 2008.

MEZZARI, I.A.; (2002). **Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Dissertação de Mestrado. UFSC.

MEYER B.N.; FERRIGNI N.R.; PUTNAM L.B.; JACOBSEN L.B.; NICHOLS D.E.; McLAUGHLIN J.L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Jornal of Medicinal Plants Research**. v. 45, p. 31-34, 1982.

MISHCHUK, N. A. Perspectives of the electrodialysis intensification. **Desalination**. v. 117, p. 283-296, 1998.

MOHAMMAD, A. W.; OTHAMAN, R.; HILAL, N. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. **Desalination** 168. 241 – 252. 2004.

MONSER, L.; ADHOM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. **Separation and Purification Technology** v. 26, p. 137 – 146, 2002.

MOURA, R. C. A.; BERTUOL, D. A.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. R.; **International Journal of Chemical Engineering**. 2012, doi:10.1155/2012/179312.

MOURAD, Ben Sik Ali; DORRA, Jellouli; BÉCHIR, Hamrouni. Iron removal from brackish water by electrodialysis. **Environmental Technology**. v. 34. n. 17. 2013.

MOTOKI, Akihisa; ZUCO, Lóris L.; VARGAS, Thais; SICHEL, Susanna E.; NEVES, José L. P.; AIRES, José R. Especificação digital de cores com o auxílio de scanner e computador e classificação quantitativa de rocha ornamentais com objetivo de controle de qualidade de alta precisão por meio de parâmetros de cores físicas. In: II Simpósio Brasileiro de Geofísica SBGf, 2006, Natal. **Anais do II Simpósio Brasileiro de Geofísica SBGf**. 2006.

MÜLLER, Franciélli. **Membranas poliméricas íon-seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise**. UFRGS, Porto Alegre, 2013. 105 p.

NAAZ, S.; PANDEY, S. N.; **Journal. Environmental Biology**., 31, 273. 2010.

NATARAJ, S. K.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Potential application of an electrodialysis pilot plants containing íon-exchange membranes in chromium removal. **Desalination**, V. 217, p. 181-190, 2007.

NAYLOR, T. D. Polymer membranes-materials, structures and separation performance, **Rapra Technology Ltd.**, v. 8, 5, 1996.

NOBLE, R. D.; STERN, A. S. Membrane separation technology - principles and applications. **Elsevier Science**. p. 213-277. 1995.

PADILHA, M. L.; FERREIRA, L. G.; PHILIPPI JR., A.; MALHEIROS, T. F. Prática ambiental em indústrias têxteis do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v.1, p. 38-44, 2009.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR., F. G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p. 330-337, 2009.

PANOSSIAN, Z. **Manual de corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, IPT, São Paulo, V.1, p. 48-90, 1993.

PISMENSKAIA, N.; SISTAT, P.; HUGUET, P.; NIKONENKO, V.; POURCELLY, G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 228, p. 65-76, 2004.

PIZZOLATO, T.M., CARISSIMI, E., MACHADO, E.L. SCHNEIDER, I.A.H. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul. **International Journal of Mineral Processing**, v.65, p.203-211, 2002.

POULIOS I; AETOPOULOU I. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions. **Environmental Technology**. v. 20. p 479-487. 1999.

POURBAIX, M. et al. **Atlas D'équilibres Électrochimiques**. Paris: Gauthier-Villars. 644p. 1963.

PSHENICHNYI, M. I. Gemstones and technologies of their treatment. **Russian Journal of General Chemistry**. v. 81, 1375- 1380, 2011.

QUIN, J. J.; WAI, M. N.; HTUN, M.; LEE, H. A pilot study for reclamation of a combined rinse from a nickelplating operation using a dual-membrane UF/RO process. **Desalination**. v.161, p. 155-167, 2004.

RAGAS, A. M. J.; et al. Towards a sustainability indicator for production systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 3, p. 123-129, 1995. Disponível em: <[http://ac.elscdn.com/095965269500064L/1-s2.0-095965269500064L\\_main.pdf.tid=e005c24c-6331-11e3ba030000aacb362&acdnat=1386855341\\_01e3e15b3f6836bd8abc68fe4fe44b4a](http://ac.elscdn.com/095965269500064L/1-s2.0-095965269500064L_main.pdf.tid=e005c24c-6331-11e3ba030000aacb362&acdnat=1386855341_01e3e15b3f6836bd8abc68fe4fe44b4a)>. Acesso em: 12 fev. 2014.

RAUTENBACH et al. **Membrane processes**. John Wiley & Sons, cap. 11, p. 333-362, 1988.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho de Meio Ambiente. CODEMA. 2011. Disponível em: <<http://www.fiergs.org.br/pt-br/tags/codema>>. Acesso em: 20 mai 2014.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. CONSEMA. Resolução nº. 128, de 27 de dezembro de 1994. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <[http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolucao\\_CONSEMA\\_128\\_2006.pdf](http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolucao_CONSEMA_128_2006.pdf)>. Acesso em: 20 mai 2014.

\_\_\_\_\_. Conselho Estadual do Meio Ambiente. CONSEMA. Resolução nº. 129, de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial [do] Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 07 dez. 2006. Disponível em: <[http://proweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/smam/usu\\_doc/resolucao\\_consema\\_n129\\_06.pdf](http://proweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/smam/usu_doc/resolucao_consema_n129_06.pdf)>. Acesso em: 20 mai. 2014.

RODRIGUES, M. A. S. ; AMADO, Franco Dani Rico; XAVIER, Jose Luis; STREIT, Katia; BERNARDES, A. M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Application of photoelectrochemical electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 605-611, 2008.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2ª edição. 2008. São Paulo. Pearson Makron Books. v. 2. 644 p.

SAHA, P. D.; CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. **Colloids Surf B Biointerfaces**. v. 92, p. 262- 270, 2012.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PAL, A. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO<sub>2</sub> **Dyes Pigment**, v. 66, p. 189-196. 2005.

SÃO PAULO. CETESB. Companhia ambiental do estado de São Paulo Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/informacoes-basicas/8-2/reuso-de-agua/>. Acesso em 20 jan 2016.

SAPARI, N.; IDRIS, A.; HISHAM, N. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. **Desalination** v. 106, p. 419 – 422. 1996.

SATA, T.; FUNAKOSHI, T.; AKAI, K. Preparation and transport properties of composite membranes composed of cation exchange membranes and polypyrrole. **Macromolecules**, 1996, 28(11), p. 4029-4035.

SCHOEMAN, J. J. Nitrate-nitrogen removal with small-scale reverse osmosis, electro dialysis and ion-exchange units in rural areas. **Water SA**, v. 35, p. 721-728, 2009.

SCOTT, Keith. **Handbook of industrial membranes**. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 912p. 1995.

SEIFFERT, Mari Elisabete Bernardini. **Sistemas de Gestão Ambiental (SGA-ISO 14001)**. São Paulo: Editora Atlas S.A, 2011.

SELEMION TM Reference Data. AGC ENGINEERING CO., LTD.

SILVA, Rodrigo de A.; PETTER, Carlos O.; SCHNEIDER, Ivo A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Rem: Revista Escola de Minas**. v. 60, p. 477-482, 2007.

SISTAT, Philippe; POURCELLY, Gérard. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers. **Journal of membrane Science**. v. 123, p. 121-131, 1997.

SOLT, G. S. **Electrodialysis**. In: Kuhn. A. T. (Ed) Industrial Electrochemical Processes. Amsterdam: Elsevier, cap. 12, p. 467-496, 1971.

SONNENBERG, P.E. **Olericultura especial**. 5.ed. Goiânia: Universidade Federal de Goiás. v.1, 187p. 1985.

SOUZA, J. C.; SAMPAIO, C. H.; Industrialização de pedras preciosas no Rio Grande do Sul - Estado da Arte. In: **Congresso Italo-Brasileiro de Engenharia de Minas, III**. Verona - Itália, Anais... set 1994.

SOUZA, S. M. A. G. U.; FORGIARINI, E.; DE SOUZA, A. A. U. Toxicity of textile dyes and their degradatios by the enzyme horseradish peroxidase(HRP). **Journal Hazardous Materials**. v. 147, p. 1073-1078, 2007.

STRATHMANN, Heiner. Electrodialysis state of the art. Membr. Proc. Indo-EC Workshop, **Oxford & IBH**, New Delhi, p. 25-69, 1991.

\_\_\_\_\_.Chapter 6 Electrodialysis and related processes, in Membrane Science and Technology, D.N. Richard and S.A. Stern, Editors. 1995, Elsevier. p. 213-281.

\_\_\_\_\_. Íon-exchange membrane separation processes. **Membrane Science and Technology Series**, 1<sup>st</sup>. ed. Amsterdam, Elsevier, v. 9, 2004.

STUMM; W. MORGAN; J.J. Aquatic Chemistry:An Introduction Emphasizing Chemical. **Equilibria in Natural Waters**, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996.

TAHAIKT, M.; ACHARY, I.; MENKOUCHI SAHLI, M. A.; AMOR, Z.; TAKY, M.; ALAMI, A.; BOUGHRIBA, A.; HAFSI, M.; ELMIDAOU, A. Defluoridation of Moroccan ground water by electrodialysis: continuous operation. **Desalination**, V. 167, p. 357, 2004.

TAKY, M., et al., Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane: Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 336(1–2): p. 171-194. 1992.

TAKY, M.; POURCELLY, G; ELMIDAOU, A. Transport properties of a commercial cation-exchange membrane in contact with divalent cations or proton-divalent cation solutions during electrodialysis. **Hydrometallurgy**. v. 43, p. 63. 1996.

TANAKA, Y., **Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application**, in Membrane Science and Technology Series 12. 2013, Elsevier B.V.: Oxford, UK.

THEODORO, Suzi Huff (org). **Mediação de conflitos sociambientais**. Rio de Janeiro: Garamond, 2005.

TIEPO, E. N.; CORRÊA, A. X. R.; RESGALLA JR, C.; COTELLE, S.; FÉRARD, J.; TADETSKI, C. M. Terrestrial short-term ecotoxicity of a green formicide. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, p. 939-943, 2010.

TONGWEN XU. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review, **Resources, Conservation and Recycling**. v. 37, p. 1–22, 2002.

TUREK, Marian. Cost effective electrodialytic seawater desalination. **Desalination**, v. 153, p. 371-376, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), OFFICE OF SOLID WASTE AND EMERGENCY RESPONSE (OSWER). 1994. Catalogue of Standard Toxicity Tests for Ecological Risk Assessment. Intermittent Bulletin, v. 2, n. 2.

VALERDI-PÉREZ, R.; IBÁÑEZ-MENGUAL, J. A. Current-voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents. **Desalination**, v.141, p.23, 2001.

VALLEJO, M. E.; PERSIN, F.; INNOCENT, C.; SISTAT, P.; POURCELLY, G.; **Sep. Purif. Technology**. 21,61. 2000.

VÁSQUEZ-GARZÓN, Mónica Lucía; BONOTTO, Giancarlo ; MARDER, Luciano ; ZOPPAS FERREIRA, Jane ; BERNARDES, Andréa Moura . Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane. **Desalination** (Amsterdam), p. 10062-10066, 2010.

VERA, E.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F.; POURCELLY, G.; DORNIER, M.; RUALES, J. Deacidification of clarified tropical fruit juices by electrodialysis. Part I. Influence of operating conditions on the process performances, **Journal of Food Engineering**. v. 78, p. 1427, 2007.

VESILIND, P. Aarn; MORGAN, Susan M. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Cengage Learning, 2 ed., 2011.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamentos de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade do reúso. *Química Nova*, v. 33, p. 1039-1043, 2010.

WANG, M., et al., The endowment of monovalent selectivity to cation exchange membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chitosan. **Journal of Membrane Science**, 2013. 442(0): p. 39-47.

WANG, Z.; CHIAO, B.; SONG, L.; WU, X.; ZHANG, J.; WANG, C. Effects of microcystin-LR linear alkylbenzene sulfonate and their mixture on lettuce (*Lactuca sativa L.*) seeds and seedlings. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 20, p. 803-814, 2011.

WANG Y.; MERINO E. **Selforganizational origin of agates**: banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. *Geochimica Cosmochimica. Acta* 54, 1627-1638. 1990.

WANG, Yaoming; XU Zhang; TONGWEN XU. Integration of conventional electro dialysis and electro dialysis with bipolar membranes for production of organic acids, **Journal of Membrane Science**. v. 365, p. 294–301, 2010.

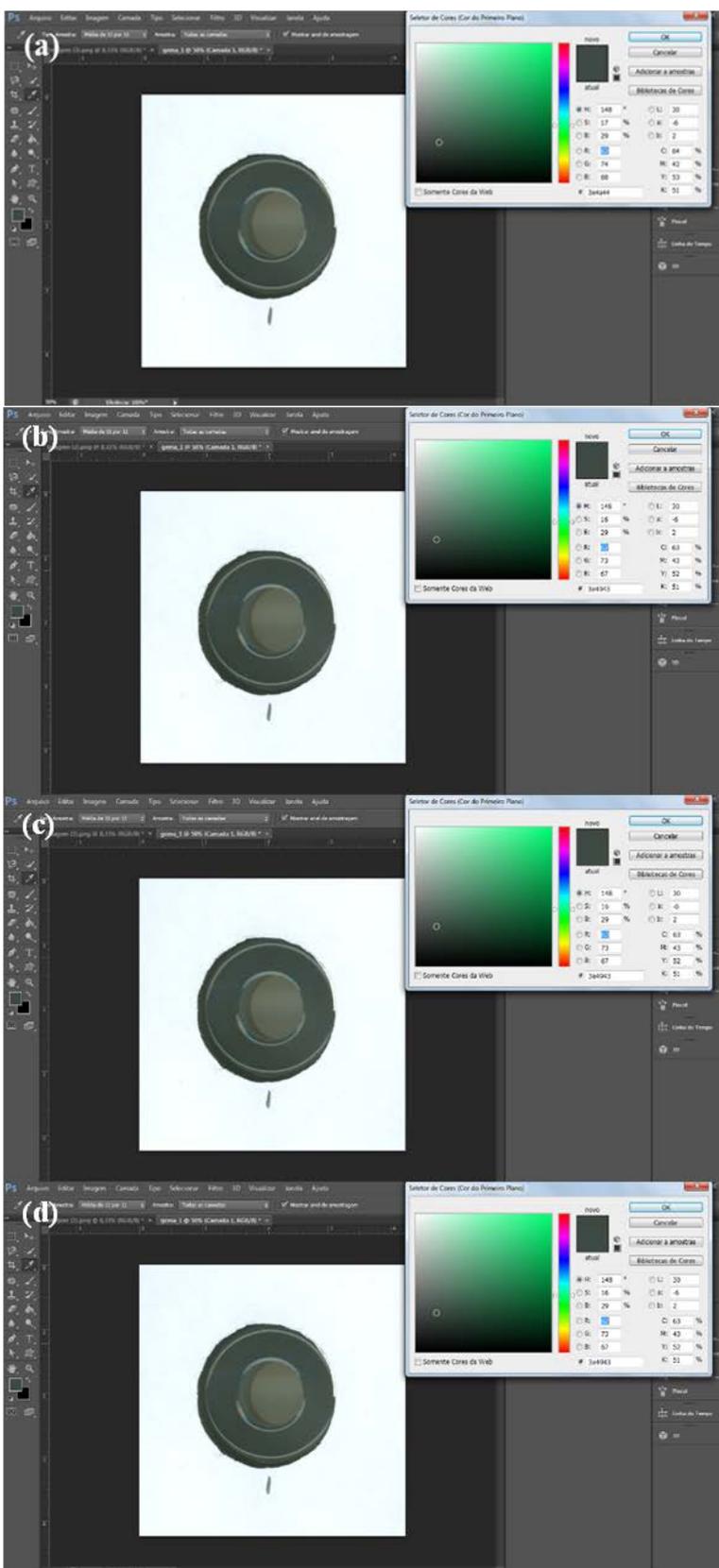
WANG, W. C.; FREEMARK, K. The use of plants for environmental monitoring and assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 30, p. 289-301, 1995.

WILHELM, F. G.; VAN DERVEGT, N. F. A. WESSLING, M. STRATHMANN, H. Chronopotentiometry for the advanced current-voltage characterisation of bipolar membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 502, p. 152-166, 2001.

WILLIAMS, N. C.; PETERSEN, F. W. The optimization of an impregnated carbon system to selectively recover cyanide from dilute solutions. **Minerals Engineering**. v. 10. p. 483 - 490, 1997.

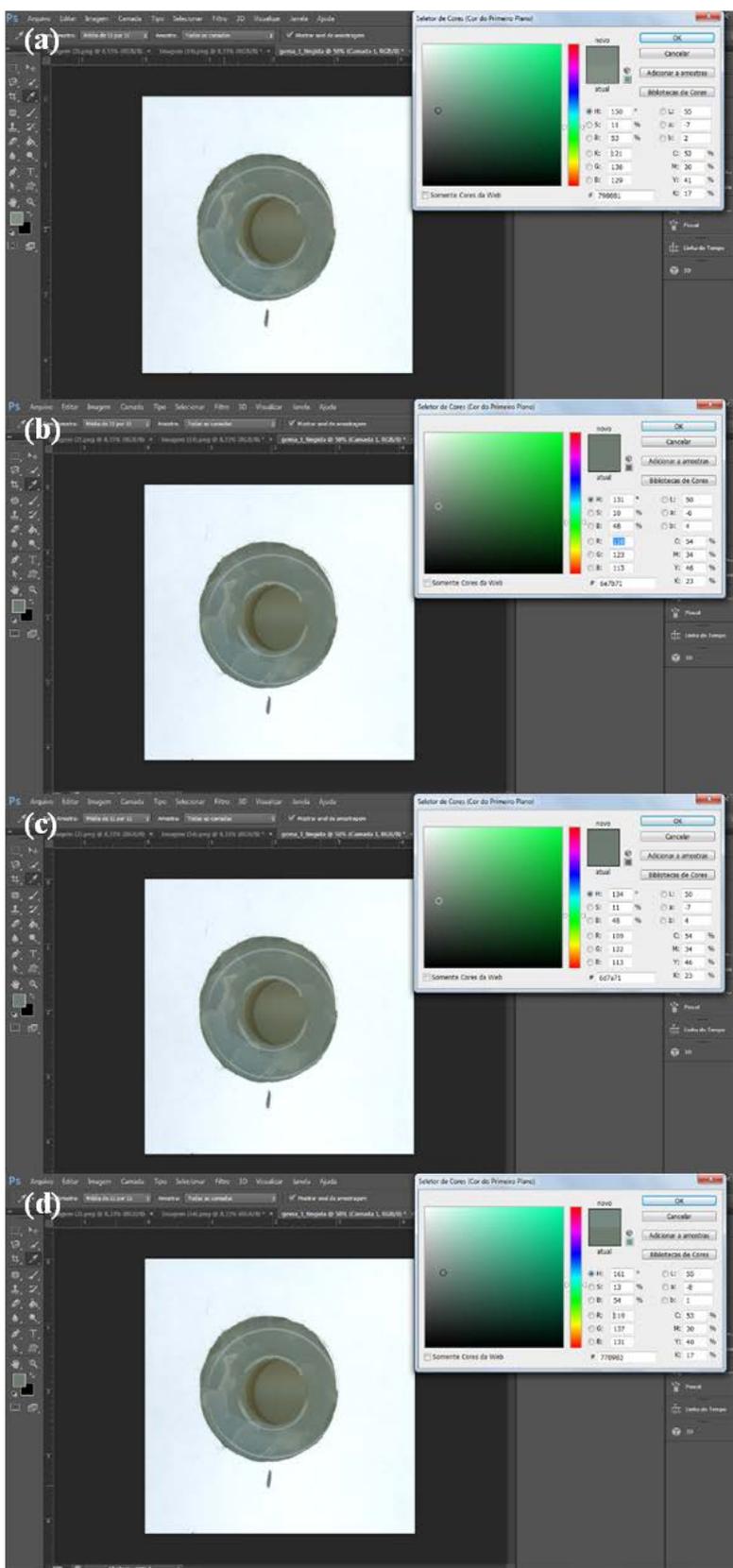
## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A - Imagens no modelo true color da amostra 1 de ágata não tingida



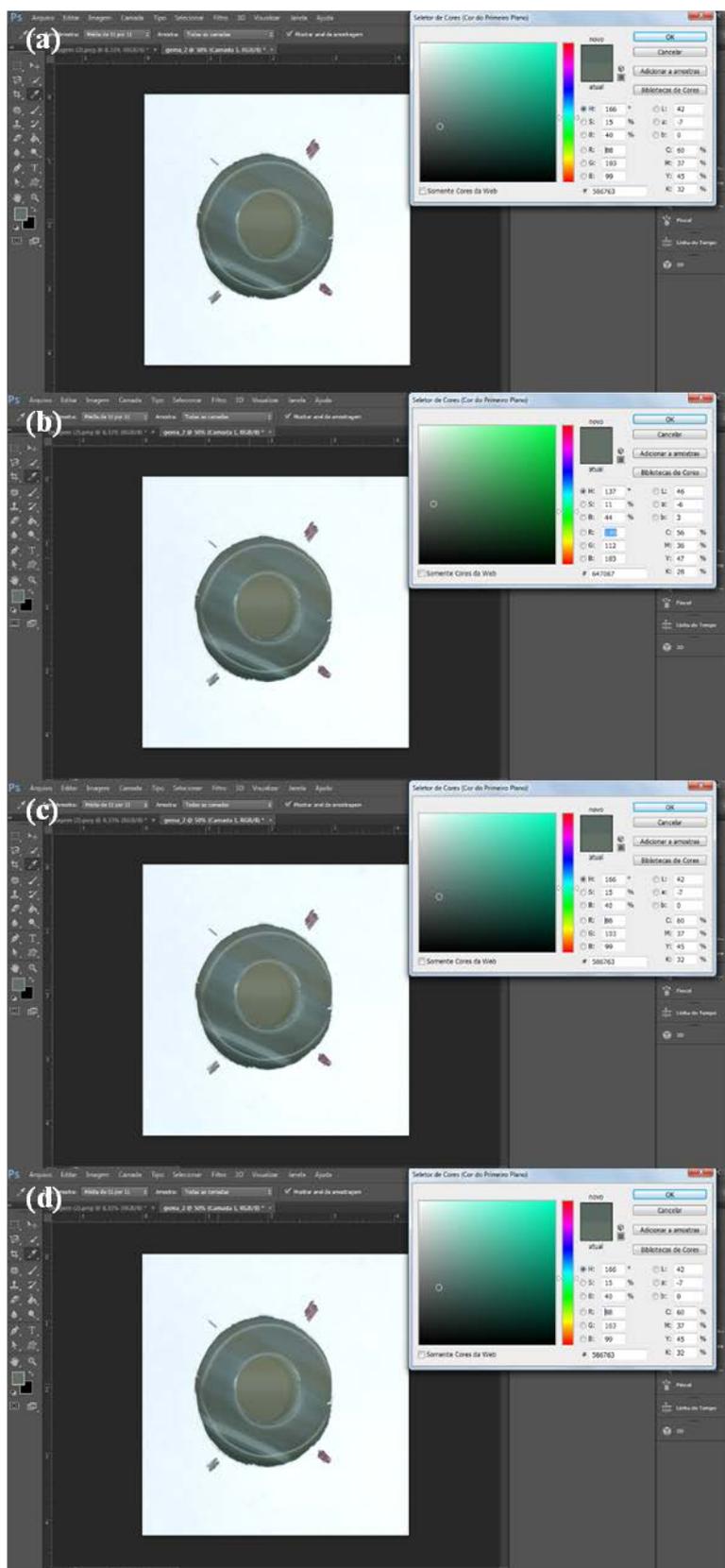
Fonte: Da autora

## APÊNDICE B - Imagens no modelo true color da amostra 1 de ágata tingida



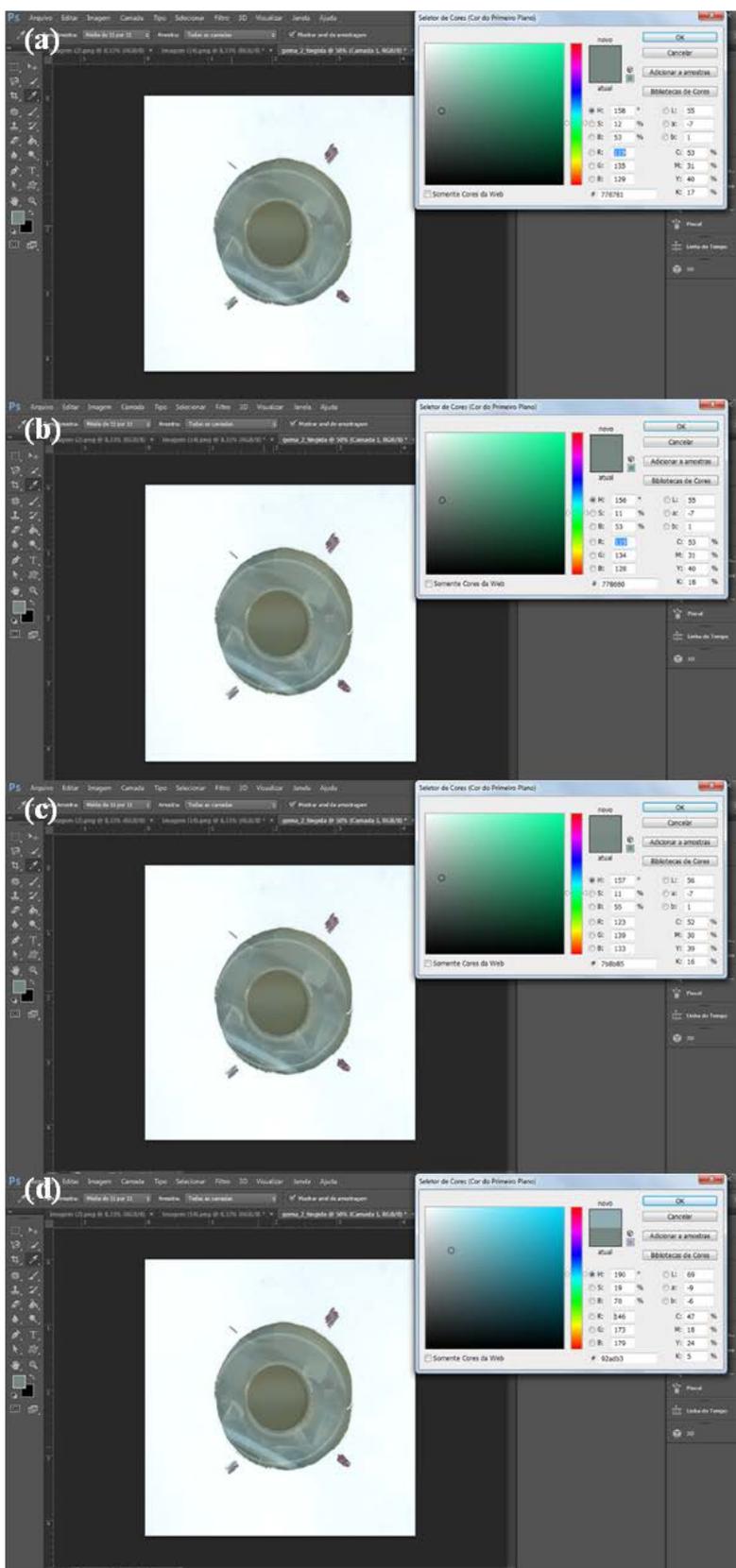
Fonte: Da autora

## APÊNDICE C - Imagens no modelo true color da amostra 2 de ágata não tingida



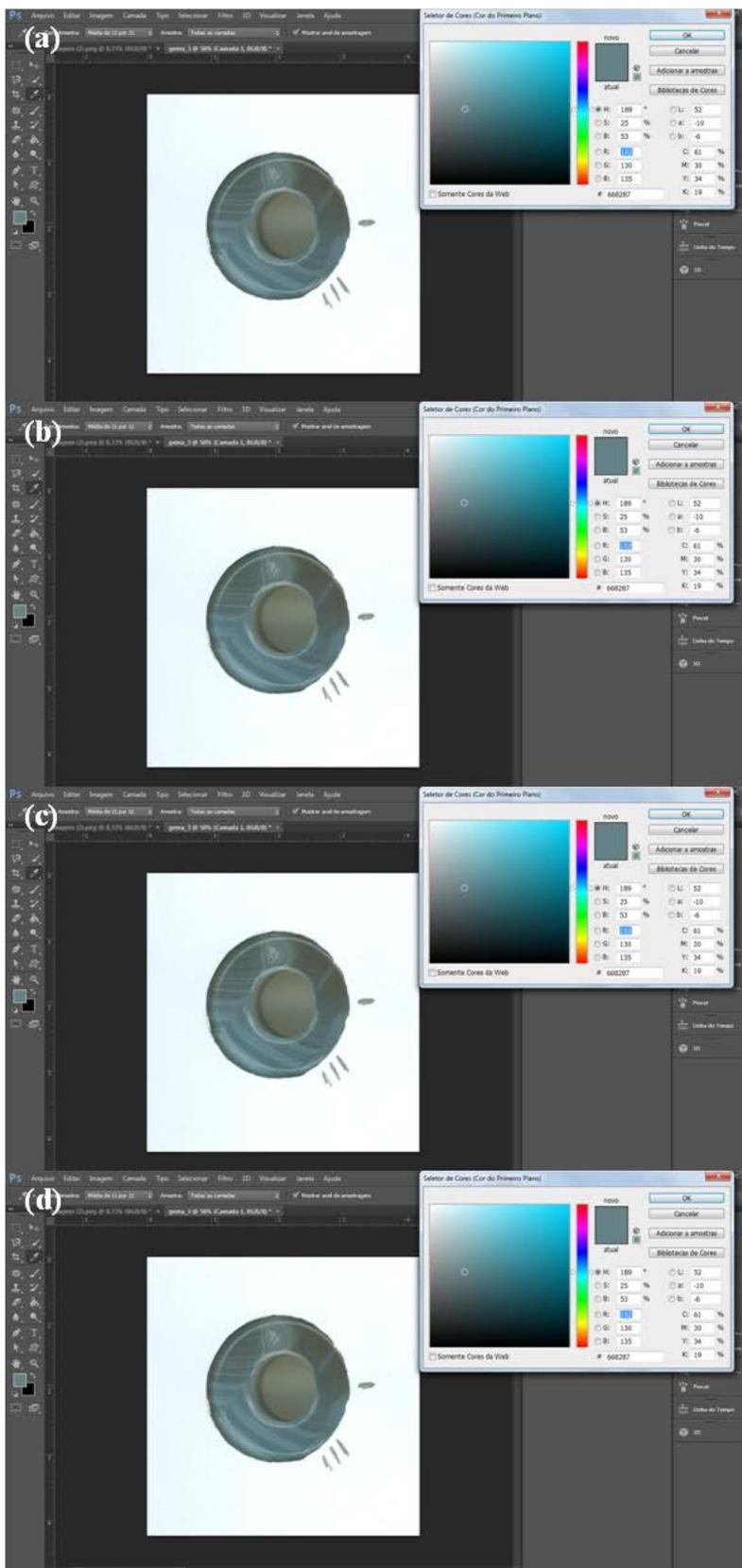
Fonte: Da autora

## APÊNDICE D - Imagens no modelo true color da amostra 2 de ágata tingida



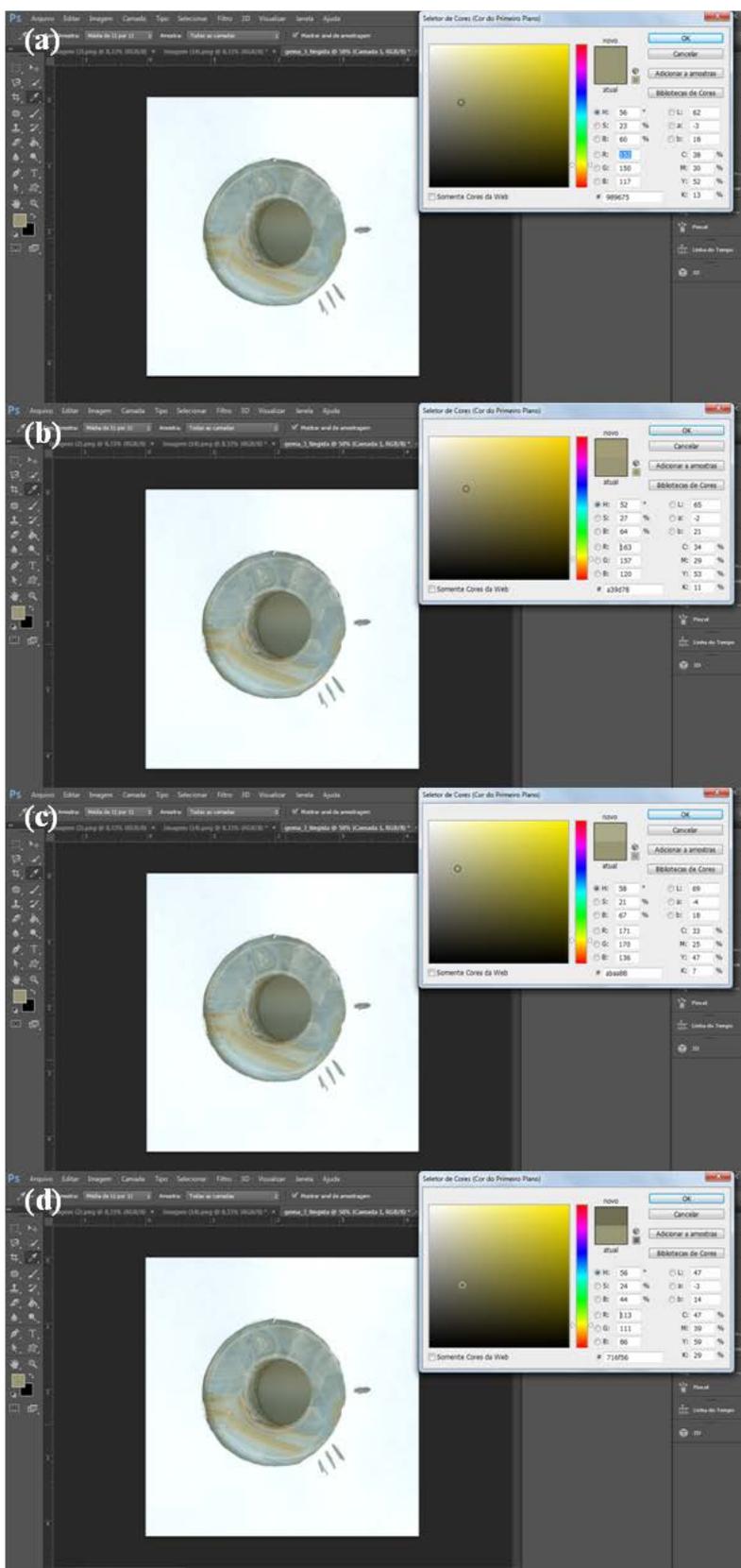
Fonte: Da autora

## APÊNDICE E - Imagens no modelo true color da amostra 3 de ágata não tingida



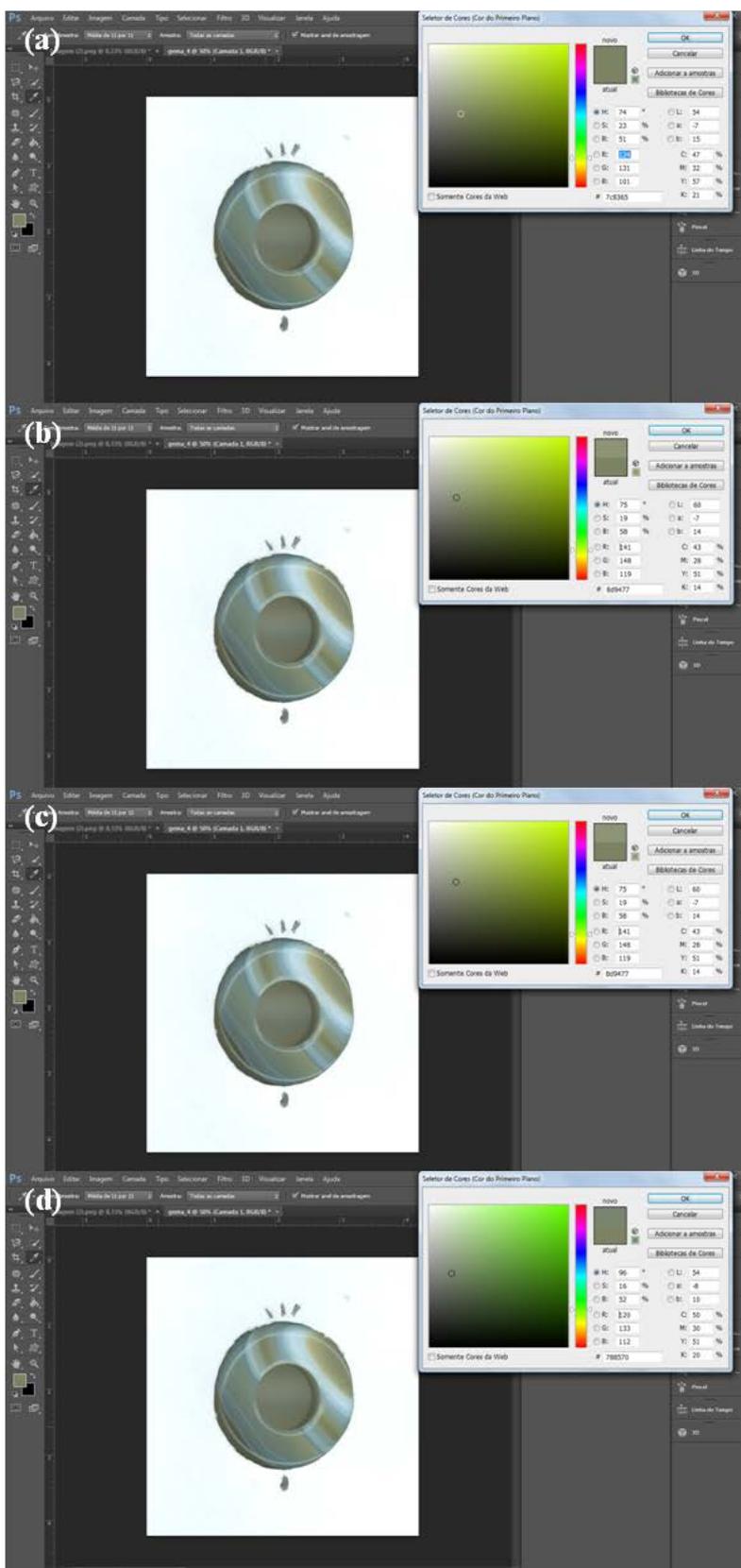
Fonte: Da autora

## APÊNDICE F - Imagens no modelo true color da amostra 3 de ágata tingida



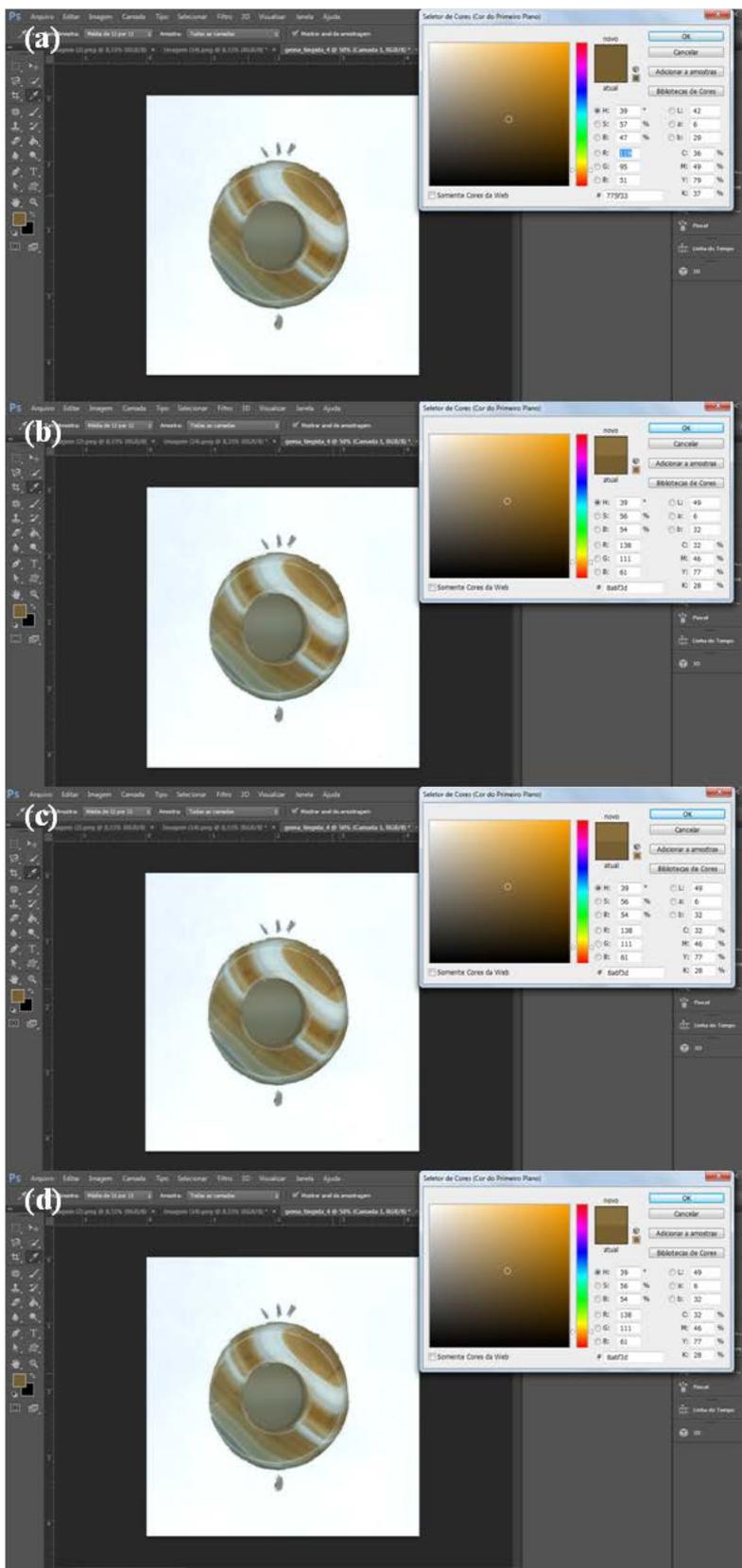
Fonte: Da autora

APÊNDICE G - Imagens no modelo true color da amostra 4 de ágata não tingida



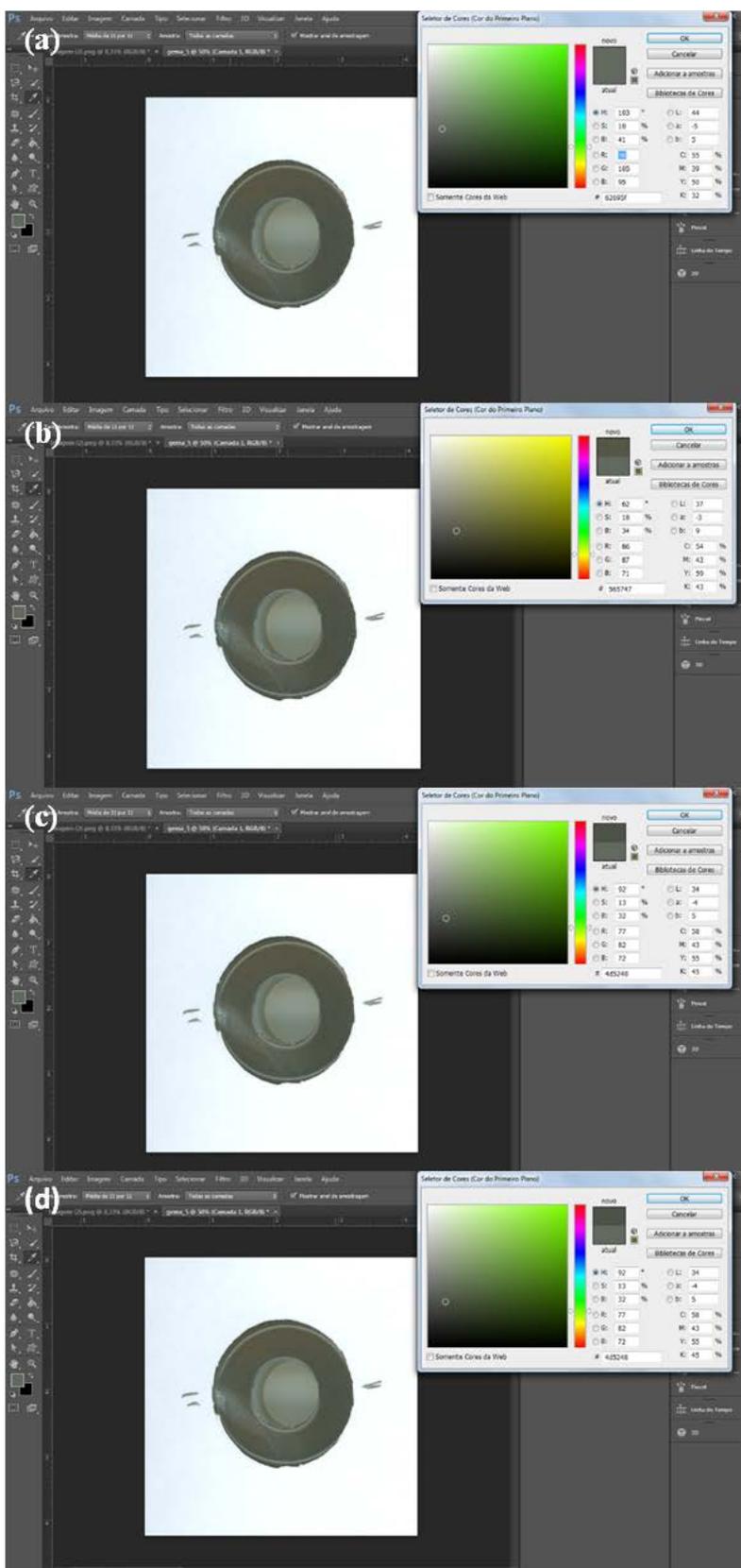
Fonte: Da autora

## APÊNDICE H - Imagens no modelo true color da amostra 4 de ágata tingida



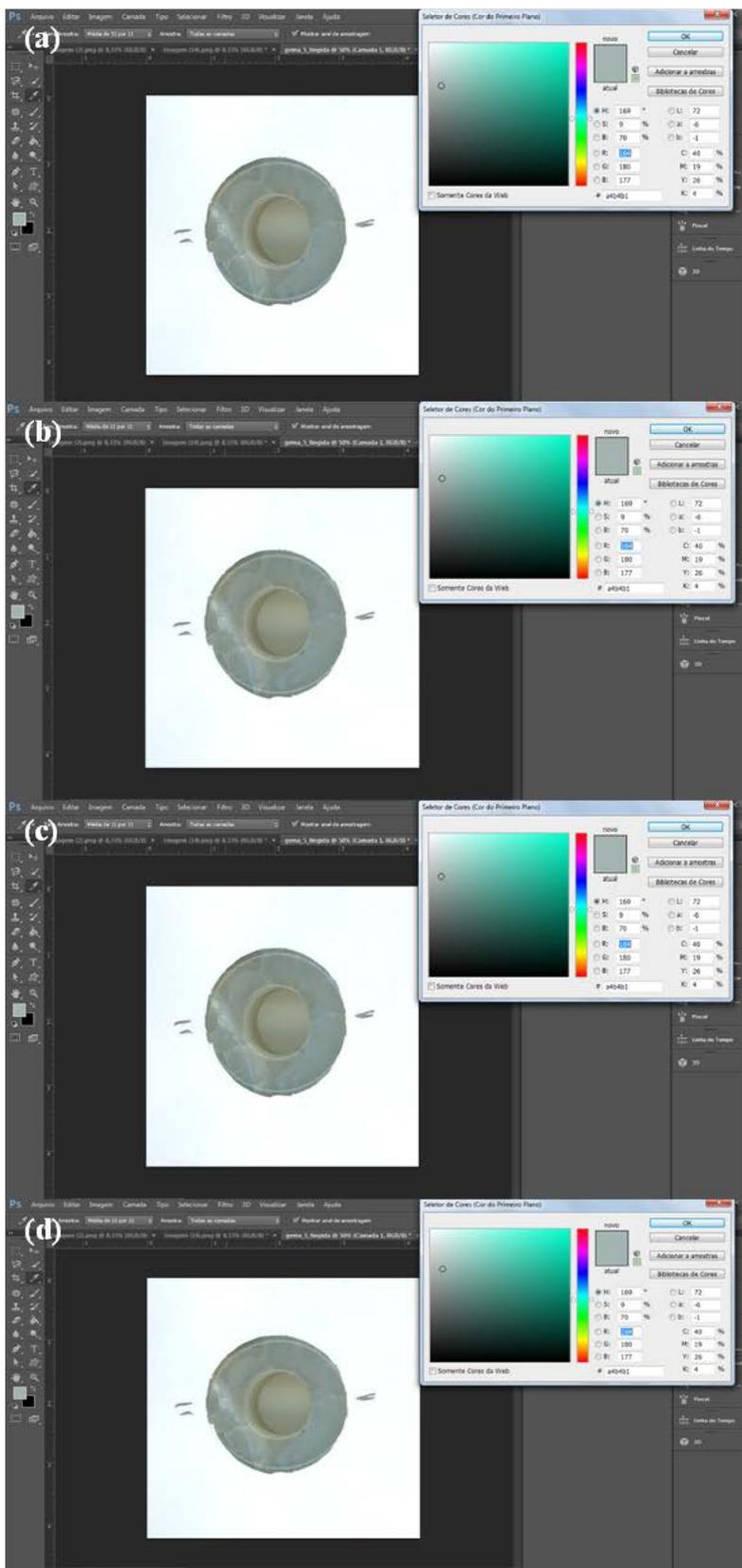
Fonte: Da autora

## APÊNDICE I - Imagens no modelo true color da amostra 5 de ágata não tingida



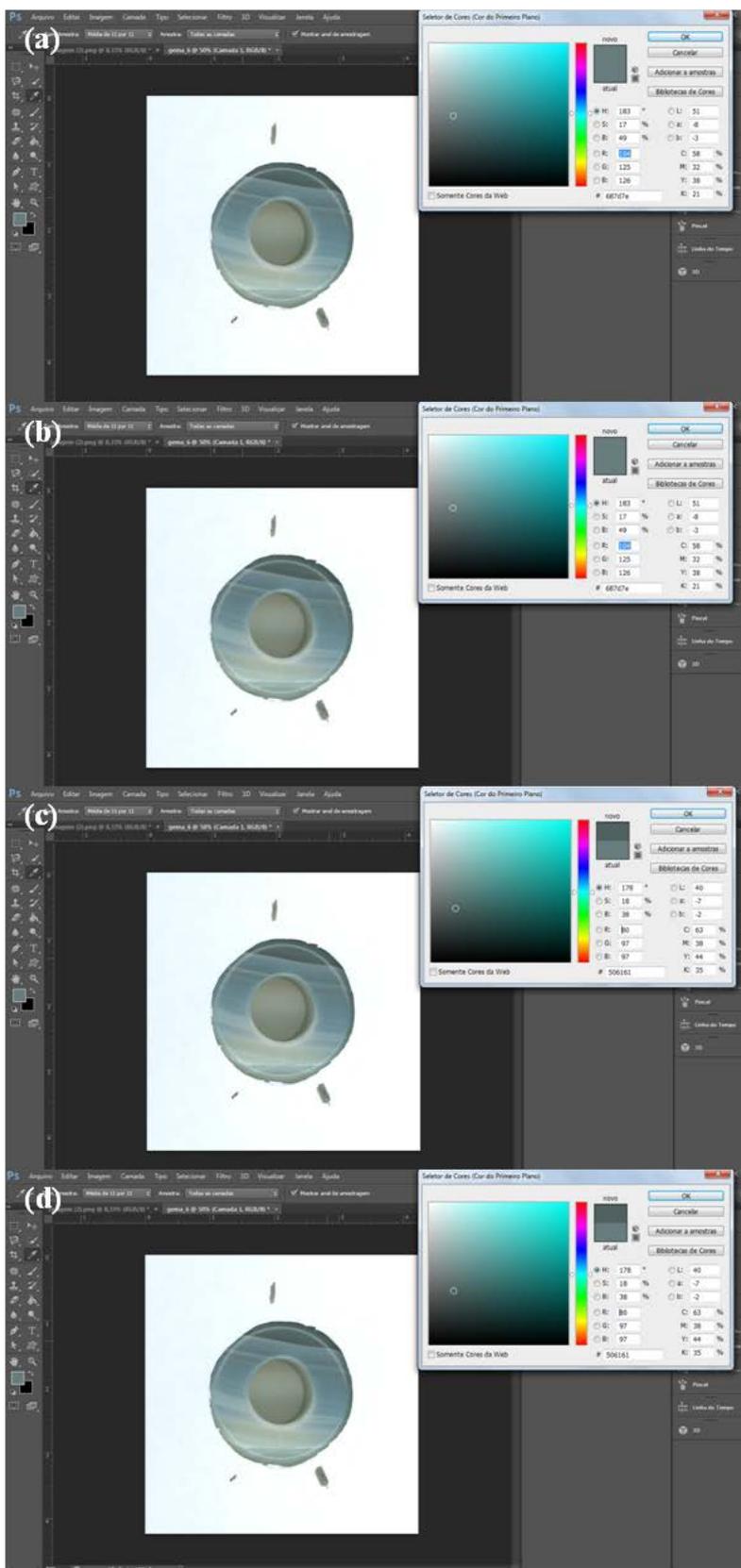
Fonte: Da autora

## APÊNDICE J - Imagens no modelo true color da amostra 5 de ágata tingida



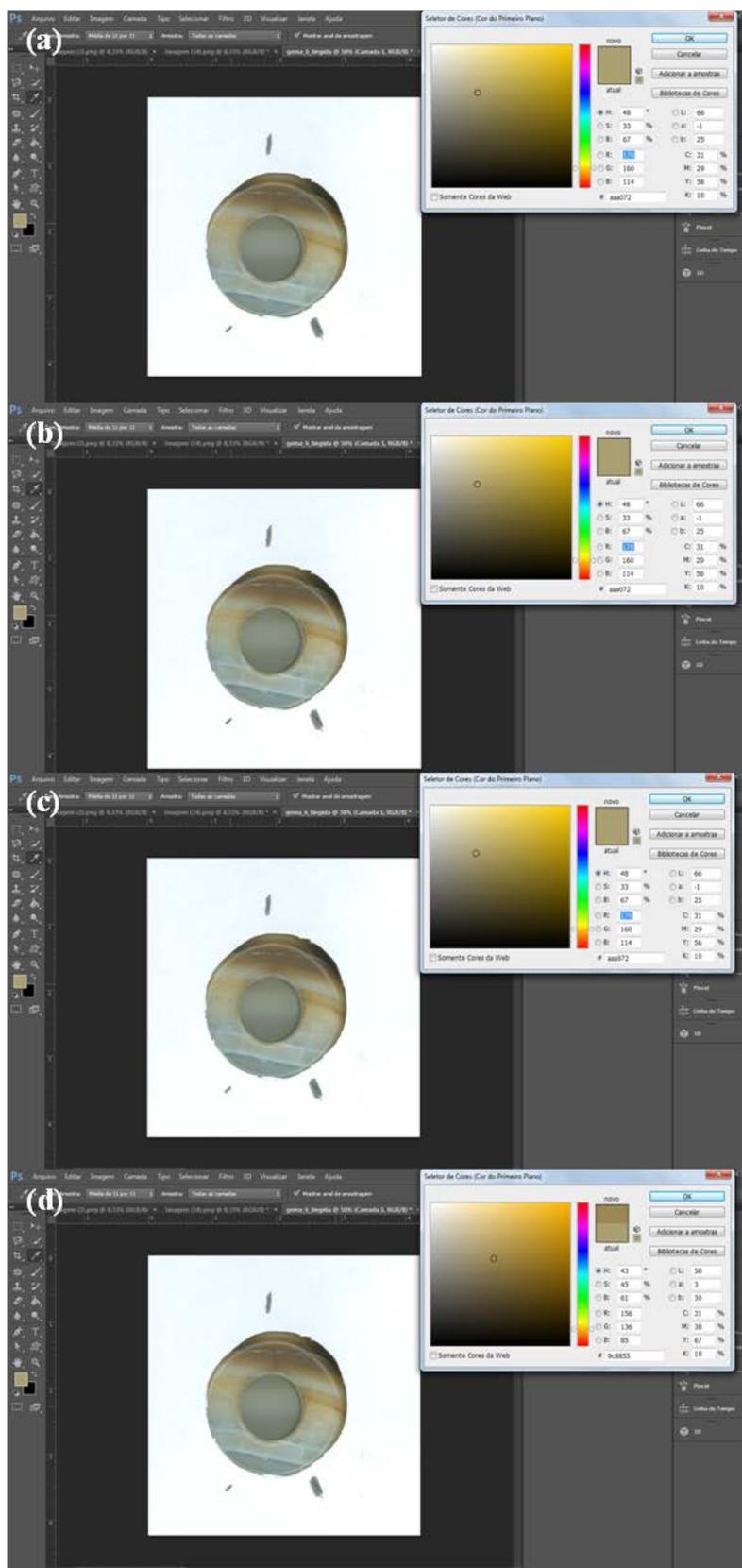
Fonte: Da autora

## APÊNDICE K - Imagens no modelo true color da amostra 6 de ágata não tingida



Fonte: Da autora

## APÊNDICE L - Imagens no modelo true color da amostra 6 de ágata tingida



Fonte: Da autora