



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO CROMO EM
RESÍDUOS SÓLIDOS DE UMA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA**

PAULA TEREZA DE SOUZA E SILVA

Recife-PE

Maio, 2002

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



Profa. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química - UFPE
(Orientadora)



Prof. Ivo Milton Raimundo Junior
Instituto de Química da UNICAMP



Prof. Ricardo Saldanha Honorato
Departamento de Química Fundamental – UFPE

***Extração e Recuperação do Cromo em Resíduos Sólidos
de uma Indústria Galvânica***

por

Paula Tereza de Souza e Silva

Senhor firma os passos do homem bom, e no seu caminho se compraz;

Se cair não ficará prostrado, porque o senhor o segura pela mão.

Salmo 37: 23-24



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

PAULA TEREZA DE SOUZA E SILVA

**EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO CROMO EM
RESÍDUOS SÓLIDOS DE UMA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para à obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Orientadores: Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva
Prof. Dr. Benício de Barros Neto**

Recife-PE
Maio, 2002

AGRADECIMENTOS

- A **DEUS**, toda honra, glória e louvor. Agradeço ao meu Deus pelas maravilhas que tem feito em minha vida.
- A minha **mãe Luzinete**, diante de seu esforço, sacrifício e apóio pude chegar até aqui.
- A minha **irmã Daniella** e a toda minha família pelo apoio e constante incentivo.
- A minha orientadora, mãe e amiga **Profª. Valdinete Lins da Silva**, pela paciência, valiosos ensinamentos, atenção, amizade, confiança, excelente exemplo de profissionalismo.
- Ao **prof. Benício Barros Neto**, pelo exemplo de dedicação, atenção, paciência e cooperação para com esse trabalho.
- A **profª. Tereza Neuma de Castro Dantas**, pela amizade, atenção, ensinamentos, paciência e apóio no decorrer desse trabalho.
- A **profª. Fernanda Pimentel**, pela ajuda e força nos momentos de meu desânimo.
- Aos meus amigos (**irmãos**) pela força, estímulo, paciência, ajuda nos meus momentos de estress, ensinamentos e momentos de descontração: **Ayron, Ceça, Cláudia, Elisa, Fátima, Flávia, Giovania, Glória, Jackson, João, Joselice, Juliana, Ladjane, Mary, Maryene, Patrícias, Ronaldo, Rosane, Rosenildo, Sidney e Val.**
- A todos meus companheiros da salinha 27.
- Aos meus amigos do DQF pelos momentos de descontração e companheirismo.
- Aos meus amigos do laboratório de Engenharia Ambiental em especial a : **Ana, Carla, Édén, Fernando, José Edson e Maria** pela amizade, paciência, sugestões e força.
- Aos meus amigos **Carlos e Nielson** por terem sofrido junto comigo na realização desse trabalho.
- A minha amiga **Marta Duarte**, pela boa vontade, amizade, paciência e ensinamentos.
- Ao Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco (ITEP), nosso parceiro, em especial ao Laboratório de Química Ambiental que contribuíram bastante na realização desse trabalho: **Carol (in memorian), Conceição, Héliida, Márcia Valéria, Márcia Lira e Drª. Fátima Brayner.**
- A minha amiga **Carlenise** da UFRN, pela amizade, ajuda, atenção e ensinamentos na realização desse trabalho.
- Aos meus amigos da igreja pelas constantes orações.
- A todos professores do DQF e a coordenação da pós-graduação. Em especial ao **prof. Arnóbio de Souza Gama**, que me acompanhou desde a graduação.
- Ao secretário da pós-graduação **Maurílio** pelas grandes ajudas prestadas.
- As bibliotecárias **Ana e Joana.**
- A **profa. Glícia** do departamento de antibióticos por ter permitido utilizar a mesa agitadora.
- A Alcoa, em especial as **Dras. Marly Novaes e Ângela**, por ter cedido os resíduos para serem estudados nesse trabalho.
- A **CAPES**, pela bolsa concedida.
- **Muito obrigada, a todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente chegar até aqui.**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
1.0 INTRODUÇÃO/ OBJETIVOS.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivos Específicos	4
2.0 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Galvanoplastia.....	5
2.2 Efluentes gerados pela indústria galvânica.....	6
2.3 Aspectos químicos sobre o cromo.....	6
2.3.1 Cromo Hexavalente.....	8
2.3.2 Cromo Trivalente.....	9
2.3.3 Cromo na Indústria Galvânica.....	9
2.3.4 Comportamento e Contaminação Ambiental pelo Cromo.....	10
2.3.5 Toxicidade do Cromo.....	12
2.4 Resíduos sólidos.....	14
2.5 Recuperação do cromo em lodo galvânico.....	16
2.5.1 Oxidação do Cr (III) a Cr (VI).....	16
2.5.2 Extração Líquido-Líquido Utilizando Microemulsão.....	17
1 -Tensoativos.....	18
2 -Cotensoativos.....	19
3 -Fase Oleosa.....	19
4 -Fase Aquosa.....	19
2.5.2.1 Estruturas das Microemulsões.....	19
2.5.2.2 Diagrama de Fases das Microemulsões.....	21
2.5.2.3 Classificação de Winsor.....	22
2.5.2.4 Parâmetros que influenciam no comportamento das Regiões de Microemulsão.....	23
1- Influência do Tensoativo.....	23
2- Influência do Cotensoativo.....	24
3- Influência da Temperatura.....	25
4- Influência da Salinidade.....	24
2.5.2.5 Extração de cátions metálicos por Microemulsão.....	24
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Reagentes e equipamentos utilizados.....	28

3.2	Classificação do sal de cromatização e lodo crômico segundo a NBR-10004.....	28
3.3	Preparação do sal de cromatização	29
3.4	Composição dos resíduos bruto (sal de cromatização e lodo crômico) em relação aos metais presentes.....	29
3.5	Estudo da extração ácida para o sal de cromatização e o lodo crômico utilizando planejamentos sequenciais.....	29
3.6	Planejamentos sequenciais.....	30
3.6.1	Para o sal de cromatização.....	30
3.6.2	Para o lodo crômico.....	32
3.7	Recuperação do cromo no sal de cromatização e no lodo crômico.....	33
3.7.1	Oxidação do Cr (III) para Cr (VI).....	33
3.7.1.1	Estudo da oxidação do Cr (III) para Cr (VI).....	34
3.7.2	Extração líquido-líquido utilizando microemulsão.....	36
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1	Caracterização do sal de cromatização.....	38
4.1.2	Planejamento sequencial para o sal de cromatização.....	39
4.2	Caracterização do lodo crômico.....	46
4.2.1	Planejamento sequencial para o lodo crômico.....	47
4.3	Recuperação do cromo no sal de cromatização ou lodo crômico.....	51
4.3.1	Oxidação do Cr (III) para Cr (VI).....	51
4.3.2	Extração líquido-líquido utilizando microemulsão.....	56
5.0	CONCLUSÕES/ PERSPECTIVAS.....	58
5.1	Conclusões.....	58
5.2	Perspectivas Futuras.....	61
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Fluxograma onde surge o sal de cromatização e o lodo crômico.....	3
FIGURA 2 –	Lesões causadas pelo cromo hexavalente.....	14
FIGURA 3 –	Representação esquemática de um tensoativo.....	19
FIGURA 4 –	Representação esquemática de um cotensoativo.....	19
FIGURA 5 –	Estrutura de uma Microgotícula inversa.....	20
FIGURA 6 –	Estrutura de uma Microgotícula direta.....	20
FIGURA 7 –	Representação de uma estrutura bicontínua.....	21
FIGURA 8 –	Representação esquemática de um diagrama pseudoternário-difusão da luz.....	22
FIGURA 9 –	Representação esquemática de um diagrama pseudoternário-microemulsão.....	22
FIGURA 10 –	Classificação dos sistemas de Winsor.....	24
FIGURA 11 –	Representação esquemática dos processos de extração e reextração.....	26
FIGURA 12 –	Processo de extração do cromo.....	37
FIGURA 13 –	Aspectos físicos do sal de cromatização.....	39
FIGURA 14 –	Estudo da %E _{Cr} por diferentes concentrações do HCl comercial (5; 10; 30; 60; 80 e 100%) e tempo de contato (5min $\cong$ 0,08h; 10min $\cong$ 0,17h; 30min $\cong$ 0,5h; 1h; 3h; 5h e 24h).....	44
FIGURA 15 –	Estudo das diferentes concentrações do HCl comercial e tempo de contato na (%) de extração do cromo e no teor do cromo lixiviado.....	45
FIGURA 16 –	Estudo das diferentes concentrações do HCl comercial e tempo de contato na (%) de extração do cromo e no teor do fluoreto lixiviado.....	46
FIGURA 17 –	Aspectos físicos do lodo crômico.....	47
FIGURA 18 –	Estudo da %E _{Cr} para o lodo crômico por diferentes concentrações do HCl comercial (5; 10; 30; 60; 80 e 100%) e tempo de contato (10min $\cong$ 0,17h; 30min $\cong$ 0,5h; 1h; 3h; 5h e 24h).....	51
FIGURA 19 –	Gráfico cúbico das respostas da TABELA 30.....	55
FIGURA 20 –	Esquema do processo para a recuperação do cromo.....	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Características do cromo.....	7
TABELA 2 –	Compostos de cromo e sua utilização industrial.....	8
TABELA 3 –	Concentração de cromo em alguns alimentos.....	13
TABELA 4 –	Primeiro planejamento para o sal de cromatização.....	30
TABELA 5 –	Segundo planejamento para o sal de cromatização.....	31
TABELA 6 –	Terceiro planejamento para o sal de cromatização.....	31
TABELA 7 –	Quarto planejamento para o sal de cromatização.....	31
TABELA 8 –	Quinto planejamento para o sal de cromatização.....	32
TABELA 9 –	Primeiro planejamento para o lodo crômico.....	32
TABELA 10 –	Segundo planejamento para o lodo crômico.....	32
TABELA 11 –	Terceiro planejamento para o lodo crômico.....	33
TABELA 12 –	Quarto planejamento para o lodo crômico.....	33
TABELA 13 –	Planejamento fatorial 2^3 com ponto central para estudo da oxidação do Cr (III) a Cr (VI).....	34
TABELA 14 –	Segundo planejamento para estudo da oxidação do Cr (III) a Cr (VI)....	35
TABELA 15 –	Composição química do sal de cromatização.....	38
TABELA 16 –	Lixiviação do sal de cromatização segundo a NBR – 10005.....	39
TABELA 17 –	Caracterização do HCl comercial.....	40
TABELA 18 –	Resultados do primeiro planejamento seqüencial para o sal de cromatização.....	40
TABELA 19 –	Resultados do segundo planejamento seqüencial para o sal de cromatização.....	41
TABELA 20 –	Resultados do terceiro planejamento seqüencial para o sal de cromatização.....	42
TABELA 21 –	Resultados do quarto planejamento seqüencial para o sal de cromatização.....	43
TABELA 22 –	Resultados do quinto planejamento seqüencial para o sal de cromatização.....	43
TABELA 23 –	Composição química do lodo crômico.....	46
TABELA 24 –	Lixiviação do Lodo Crômico segundo a NBR – 10004.....	47
TABELA 25 –	Resultados do primeiro planejamento seqüencial para o lodo crômico..	48
TABELA 26 –	Resultados do segundo planejamento seqüencial para o lodo crômico...	49
TABELA 27 –	Resultados do terceiro planejamento seqüencial para o lodo crômico....	50
TABELA 28 –	Resultados do terceiro planejamento seqüencial para o lodo crômico....	51
TABELA 29 –	Oxidação do Cr (III) para Cr (VI) através do planejamento experimental realizado na TABELA13.....	54

TABELA 30 –	Efeitos principais e de interações calculados para o planejamento fatorial 2^3 da oxidação do Cr (III), com seus respectivos erros padrão, expresso em %. Os efeitos estatisticamente significativo é mostrado em negrito.....	54
TABELA 31 –	Otimização das condições oxidação do Cr (III) para Cr (VI).....	56
TABELA 32 –	Composição química da solução do lodo antes e depois do processo oxidativo (mg/L).....	56
TABELA 33 –	Referente a concentração de Cromo.....	57
TABELA 34 –	Referente a concentração de Alumínio.....	57

RESUMO

Nesse trabalho realizou-se um estudo de extração e recuperação do cromo em dois resíduos sólidos de classe I (perigoso), gerados por uma indústria galvânica: sal de cromatização ($\text{Cr}_{\text{lixiviado}}$ 28,5mg/L; $\text{F}^{-}_{\text{lixiviado}}$ 600mg/L) e lodo crômico ($\text{F}^{-}_{\text{lixiviado}}$ 150mg/L). Na Extração, utilizou-se o HCl comercial a frio e as condições foram aperfeiçoadas através de planejamentos sequenciais, variando-se a concentração do ácido e o tempo de contato do resíduo com o ácido. As melhores condições de extração encontradas foram (80% v/v; 3h; 90%Cr) para o sal de cromatização e para o lodo crômico (80%v/v; 30min; 97,6%Cr). Essas condições foram escolhidas para tornar o processo de recuperação do cromo economicamente viável. Ao final de cada extração, o resíduo restante foi submetido a ensaios de lixiviação para avaliar o risco que este pode causar ao meio ambiente, constatando-se que nem o sal nem o lodo crômico podem ser caracterizado mas como resíduo perigoso. Na Recuperação, avaliou-se a seletividade de duas técnicas simples e de baixo custo para recuperação do cromo. Na Oxidação, utilizou-se peróxido de hidrogênio e realizou-se um planejamento fatorial 2^3 nas variáveis tempo de oxidação (min), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de peróxido (mol/L). As melhores condições encontradas nesse planejamento para uma recuperação em torno de 92% de cromo foram: tempo de 60min, concentração de peróxido de hidrogênio de 2,1mol/L e temperatura de 60°C . Através de ensaios adicionais obteve-se essa mesma recuperação do cromo em condições mais econômicas (40min, 1,4mol/L de peróxido e 60°C). Na Extração líquido-líquido utilizando microemulsão empregando óleo de coco como tensoativo obteve-se cerca de 92% de extração do cromo em pH 2, mas o processo não foi seletivo. Essas duas técnicas, de um modo geral, configuram-se como eficientes quando comparadas com outras já existente, de baixo custo pois utiliza ácido comercial, pouca energia, e alguns produtos naturais da região como óleo de coco.

Palavras Chaves: *Indústria Galvânica, Resíduos Sólidos, Cromo, Extração, Recuperação, Microemulsão.*

ABSTRACT

This work reports a study of the extraction and recovery of chromium from two class I (dangerous) wastes generated by a galvanic manufacturer: chroming salt(Cr_{leach} 28,5mg/L; F_{leach} 600mg/L) and chromic sludge(F_{leach} 150mg/L). Commercial HCl at room temperature was employed for the extraction process, and the conditions were improved according to a sequential experimental design, where acid concentration and contact time were varied. The best extraction conditions were (80% v/v; 3h; 90%Cr) for the chroming salt and (80%v/v; 30min; 97,6%Cr) for the chromic sludge. These conditions in order were chosen in order to make the recovery process economically feasible. After each extraction, the residue was submitted to leaching essays, to assess environmental risks. It was found that neither the salt nor the sludge could be characterized as dangerous anymore. In the recuperation study, two simple, low-cost techniques were evaluated for selectivity. In the oxidation with hydrogen peroxide, a 2^3 factorial design in the factors oxidation time (min), temperature ($^{\circ}\text{C}$) and peroxide amount (mol/L) was employed. The best conditions, yielding a chromium recovery of about 92%, were a time of 60 min, a temperature of 60°C and 2,1mol/L peroxide. Additional essays revealed that the same result could be obtained with more economic conditions (40min, 1,4mol/L peroxide and 60°C). In the liquid-liquid extraction using a microemulsion with coconut oil as surfactant, an approximately 92% extraction was obtained at pH 2, although the process was not selective. These two techniques proved not only effective in comparison with existing alternatives, but also low-costing, as they require only commercial acid, little energy and coconut oil, a native product.

Key-words: *Galvanic manufacturing, Wastes, Chromium, Extraction, Recovery, Microemulsion.*

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO / OBJETIVOS

1 – INTRODUÇÃO / OBJETIVOS

1.1 – INTRODUÇÃO

Uma das maiores preocupações dos órgãos ambientais são os rejeitos decorrentes do desenvolvimento tecnológico. Os efluentes industriais são, nesse contexto, um problema particular, pois a natureza não os absorve, principalmente os contaminados por metais pesados. Grande parte dos produtos químicos têm sido produzidos, comercializados, armazenados, transportados, utilizados e dispostos no ambiente, trazendo enormes benefícios para a humanidade, mas também há possibilidade de risco à saúde humana e ao meio ambiente (GUNTHER, 1999). O manejo inseguro e não apropriado, sobretudo a disposição inadequada de certos resíduos que contêm substâncias químicas, potencialmente tóxicas, vêm acarretando situações críticas de degradação ambiental e de sérios riscos à saúde.

As atividades industriais figuram como importantes fontes de contaminação de áreas, principalmente os processos que empregam ou que produzem substâncias perigosas e, conseqüentemente, geram resíduos perigosos. Esses resíduos são considerados como classe I, segundo a NBR-10004/87. Não é possível simplesmente descartar esses materiais na natureza, esperando que a terra ou a água absorvam seus danos. Por outro lado, esses resíduos necessitam de um pré-tratamento, a fim de reduzir seu potencial poluente no meio ambiente. Nesse aspecto, ocupam um papel destacado a indústria química, petroquímica e a metalúrgica.

Entre os resíduos sólidos industriais, os rejeitos galvânicos têm recebido uma atenção particular devido à natureza de seus constituintes. Os processos dessas indústrias consistem em revestir uma superfície metálica com alguns metais como o zinco, cobre, cromo, níquel, cádmio, dentre outros. As matérias primas utilizadas são basicamente substâncias químicas, muitas dessas, perigosas, que saem, em sua maior parte, como resíduos no final do processo. Esses resíduos geralmente apresentam uma alta concentração de metais alcalinos e de

transição. O descarte nos corpos hídricos ou a estocagem inadequada em latões no pátio da indústria, ou ainda o descarte em aterro inadequado, podem causar danos tanto ao meio ambiente quanto à saúde do homem.

Em alguns casos os resíduos são levados para aterros adequados ou incineradores, mas esse procedimento apresenta custo alto de operação. Uma das alternativas de minimizar os danos seria tratar o resíduo e os metais recuperados poderiam voltar ao processo, levando-a um custo - benefício atrativo para a empresa e o para o meio ambiente. Esses resíduos, quando descontaminados pelos metais tóxicos, poderiam ser dispostos no solo.

Várias técnicas de tratamento estão disponíveis na literatura para a remoção e recuperação de metais pesados em efluentes industriais, como: neutralização/precipitação convencional, redução eletroquímica, troca iônica, osmose reversa, separação por membranas, extração por solvente, dentre outras (CORBITT, 1990; WILMOTH *et al.*, 1991; HENZE *et al.*, 1995). O método mais utilizado para a remoção de metais pesados em tratamento de efluentes de Indústria Galvânica é a precipitação dos metais como hidróxidos metálicos sob condições apropriadas de pH (DEAN & LANOUEITE, 1972; MARUYAMA, 1975; ROUSE, 1976; LANOUEITE & PAULSON, 1977; BRAILE & CAVALCANTI, 1979; CHERNICARO & von SPELING, 1996). Esse tratamento gera um resíduo sólido conhecido como “lodo ou lama”, contendo hidróxidos dos metais pesados envolvidos no processo e representando um material bruto que pode ser usado para a recuperação desses metais pesados, tais como: cromo, cobre, zinco, níquel, entre outros.

A recuperação desses metais pesados para o re-uso industrial tem sido desenvolvida por várias técnicas hidrometalúrgicas capazes de tratar o lodo. Essas técnicas têm o objetivo de obter o máximo de seletividade e de reciclagem da maioria dos metais presentes no lodo, sendo essas tecnologias baseadas freqüentemente na combinações de métodos relativamente

caros e difíceis, tais como extração líquido-líquido convencional, troca iônica, destilação e / ou separações eletroquímicas. Por isso, tais tecnologias só têm sido aplicadas em escala laboratorial ou piloto (JADHAR & TUREL, 1994; FUNG & SHAM, 1994; SPERLING *et al.*, 1992; JANDÓVA *et al.*, 2000).

Neste trabalho foram avaliadas duas técnicas relativamente simples: a oxidação, utilizando o peróxido de hidrogênio e a extração líquido-líquido, utilizando microemulsão para recuperação seletiva de cromo, em dois resíduos sólidos gerados por uma indústria galvânica conhecidos por sal de cromatização e por lodo crômico. O sal de cromatização surge no tanque do processo de cromatização de chapas de alumínio. Ao longo de vários anos, esse sal foi cristalizando-se nas paredes dos tanques e durante a limpeza e manutenção esses sais foram removidos e armazenados em bombonas de PVC, aguardando destino final. O lodo crômico é resultante do tratamento de águas residuárias do processo de cromatização das chapas de alumínio. A indústria gera cerca de 5,7t deste lodo mensalmente, sendo este levado para aterro controlado. Na FIGURA 1, observa-se o local de formação do sal de cromatização e do lodo crômico.

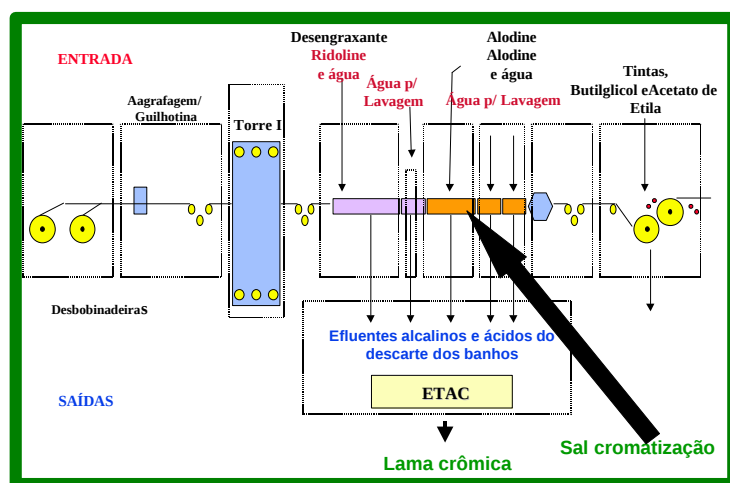


FIGURA 1: Fluxograma de parte de uma indústria galvânica local onde surge o sal de cromatização e o lodo crômico

1.2 – OBJETIVOS

Neste projeto propomos estabelecer uma metodologia eficiente e de baixo custo para extração e recuperação do cromo em dois resíduos sólidos conhecidos por sal de cromatização e lodo crômico gerados por uma indústria galvânica.

1.2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a eficiência da extração dos metais contidos no sal de cromatização e no lodo crômico utilizando HCl (ácido clorídrico comercial), procurando otimizar as condições de extração através de planejamentos seqüenciais.
- Avaliar o potencial de seletividade das técnicas de oxidação e de extração líquido-líquido por microemulsão, utilizando tensoativo regional.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2 – ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – GALVANOPLASTIA

O nome galvanoplastia foi escolhido em homenagem ao cientista italiano Luigi Galvani (1757-1798). Trata-se de um dos mais antigos processos industriais, que surgiu com a necessidade de se obter materiais com características físico-químicas diferentes para serem utilizados na confecção de peças e de equipamentos como portões, grades, boxes de banheiro, autopeças ou ainda serviços terceirizados para outras indústrias que precisem melhorar a performance de seus produtos.

Essas indústrias utilizam processos eletroquímicos, visando cobrir as superfícies metálicas de algumas peças com outros metais através de “banhos”. O processo consiste, basicamente, na imersão da peça a ser revestida em uma solução por um determinado período de tempo. Durante o processo, ocorre a passagem de uma corrente elétrica contínua através da solução, contendo íons do metal que irá revestir a peça. Quanto mais energia é fornecida, maior é a camada depositada. Cada peça é mergulhada numa sequência pré-definida de banhos, que são soluções com concentração elevada de diferentes espécies (Lowenheim, 1978). Os banhos podem ser por: cromo, zinco, cobre, estanho, anodização, fosfatização e oxidação preta. O objetivo desse recobrimento é proteger as peças contra corrosão, aumentar a resistência do material destinado a trabalhos mecânicos pesados, ou simplesmente como recurso decorativo (Sobrinho, 1998).

2.2 – EFLUENTES GERADOS PELA INDÚSTRIA GALVÂNICA

O setor de galvanoplastia é um dos principais contribuidores em termos de geração de resíduos e de potencial poluidor do meio ambiente, principalmente por metais pesados

(AJMAL *et.al.*, 1993; GOLOMB, 1972). Essas indústrias geram os três tipos de efluentes: líquido, sólido e gasoso.

Os efluentes líquidos são provenientes dos descartes dos banhos galvânicos, água de lavagem e produtos auxiliares. Geralmente são coloridos, alguns com temperatura superior à ambiente, emitem muitas vezes vapores e atingem valores extremos de pH (ácidos e alcalinos). Os efluentes sólidos surgem nas precipitações dos banhos, tratamento dos efluentes líquidos onde é gerado um resíduo conhecido como lodo ou lama galvânica e no pré – tratamento mecânico. Esses lodos são de coloração variada: azul, verde, laranja, branco leitoso, marrom acinzentado, com valores de pH extremos quando não são tratados. Os efluentes gasosos aparecem devido à formação de névoas que são desprendidas para o ambiente de trabalho em decorrência das reações eletrolíticas, decapagem, desengraxe e corrosão. São coloridos ou incolores e geralmente irritantes para as mucosas.

2.3 – ASPECTOS QUÍMICOS SOBRE O CROMO

O cromo foi descoberto em 1797 por Vauquelin na Sibéria (GALMÉS, 1955). Pertence ao grupo VIB junto com o molibdênio e o tungstênio. Na crosta terrestre, é o 21º elemento mais abundante em peso. Ocorre naturalmente como mistura de diversos isótopos: ^{50}Cr 4,31%; ^{52}Cr 83,76%; ^{53}Cr 9,55%; ^{54}Cr 2,38% (OHLWELLER, 1973). O minério de cromo mais importante é a cromita, FeCr_2O_4 . Seu estado de valência varia de +6 a +1, sendo o estado de valência +3 o mais estável. O cromo é notável no grupo VIB por sua enorme capacidade de formação de complexos no estado trivalente. É um metal branco, brilhante, duro e quebradiço, com ponto de fusão bastante alto. A TABELA 1 mostra algumas características importantes do elemento (LEE, 1999; GALMÉS, 1955).

TABELA 1: Características do cromo

Propriedade	Cromo
Nº atômico	24
Conf. Eletrônica externa	3d ⁵ 4s ¹
Massa atômica	51,996
Densidade do sólido a 20°C (g/cm ³)	7,188
Volume atômico (cm ³)	7,24
Ponto de fusão (°C)	1900
Ponto de ebulição (°C)	2672
Potencial de ionização	6,76
Raio atômico (Aº)	1,25
Dureza HV(kg/mm ²)	750-1050

Quimicamente, o cromo resiste a altas temperaturas e quando aquecido apenas perde o brilho superficialmente, não sendo oxidado pelo ar, mesmo em presença de umidade. A quente, o cromo também se combina diretamente com halogênios, enxofre, carbono, nitrogênio, silício, boro e outros metais (GALMÉS, 1955).

O cromo, segundo seu potencial padrão, é um metal não nobre e deveria comportar –se como o ferro, quanto às reações corrosivas. Na prática, verifica-se que esse metal se comporta como um metal nobre, devido ao fato de se passivar em meio pouco oxidante e a baixas temperaturas. Por isso é muito usado como material eletrodepositado sobre o ferro e sobre outros metais para evitar a corrosão. É usado principalmente na fabricação de aços especiais e na produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas.

É um metal reativo bastante utilizado em processo de galvanização, curtimento de couro, acabamento de metais e no preparo de cromatos (AJMAL, 1996). A TABELA 2 mostra os principais compostos de cromo utilizados na indústria (VOKAL *et al.*, 1975).

TABELA 2: Compostos de cromo e sua utilização industrial

Fórmula	Solução aquosa	Uso industrial
CaCrO ₄	Levemente solúvel	Inibidor de corrosão, despolarizador de baterias, camada protetora de aços e metais leves.
Cr ₂ O ₃	Insolúvel	Pigmento verde, estável; cerâmico, vidros, tintas poliméricas, tintas de látex, coloração de pigmentos, ligas Al-Cr, catalisador na indústria química.
CrO ₂	Insolúvel	Fitas magnéticas de alta energia.
CrO ₃	Solúvel em álcool etílico e éter	Cromagem na indústria automobilística, inibidor de corrosão para ligas de ferro, oxidante e catalisador em síntese orgânica.
PbCrO ₄	Insolúvel	Pigmentos.
K ₂ Cr ₂ O ₇	Solúvel	Processos fotoquímicos, produção de pigmentos, fórmulas para preservar madeiras.
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Solúvel	Reagente primário para obtenção de todos outros.
Na ₂ CrO ₄	Solúvel	
K ₂ CrO ₄	Solúvel	
Cr(CO ₂ CH ₃) ₃ .H ₂ O	Solúvel	
BaCrO ₄	Insolúvel	Pigmento anticorrosivo industrial.
ZnCrO ₄ (OH) ₂ .H ₂ O	Levemente solúvel	Pigmento anticorrosivo industrial.

2.3.1 – CROMO HEXAVALENTE

O cromo hexavalente é menos estável que o cromo trivalente. O seu óxido apresenta caráter ácido e dele deriva o ácido crômico, H₂CrO₄, conhecido apenas em solução. Por condensação com eliminação de água, o ácido crômico origina os ácidos policrômicos: ácidos dicrômico (H₂Cr₂O₇), ácido tricrômico (H₂Cr₃O₁₀) e ácido tetracrômico (H₂Cr₄O₁₃). Os sais correspondentes, especialmente os cromatos e dicromatos, são bastante estáveis. Os compostos de cromo ainda incluem halocromatos, derivados do íon cromilo, CrO₂²⁺ e peroxo-compostos (GALMÉS, 1955).

O óxido de cromo (VI), CrO₃, absorve umidade do ar, sendo também bastante solúvel em água. A solução, que apresenta coloração amarela, contém ácido crômico e dicrômico, conhecido apenas em solução. Há um equilíbrio entre os íons HCrO₄⁻ e Cr₂O₇⁻² (HOWLAND *et al*, 1950). A diluição desloca o equilíbrio na direção de formação de HCrO₄⁻ e CrO₄⁻². A acidificação da solução faz predominar o íon Cr₂O₇⁻², como sugerem as equações 1 e 2.



O óxido de cromo (VI) é um agente oxidante extremamente forte, reagindo explosivamente com muitos materiais oxidáveis.

2.3.2 – CROMO TRIVALENTE

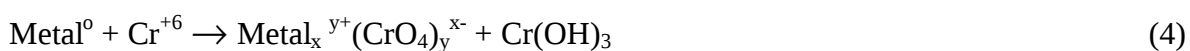
Representa o estado de valência mais estável. Os sais de cromo (III) se assemelham aos sais de alumínio. Seus sais se hidrolisam em solução aquosa, da mesma forma que os do alumínio. O íon Cr (III) tem raio de $0,69\text{\AA}$, um pouco maior que o íon Al^{3+} $0,45\text{\AA}$. O óxido de cromo (III) hidratado ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é obtido como um precipitado verde por adição de íons OH^- a soluções de sais de cromo (III). O precipitado, que tem um teor variável de água, é denominado de hidróxido de cromo (III). Esse hidróxido é um pó verde muito pouco solúvel em água, (equação 3). É anfótero e dissolve-se em ácidos, produzindo sais de cromo (III). Com álcalis diluídos, produz o íon cromito, CrO_2^- .



2.3.3 – CROMO NA INDÚSTRIA GALVÂNICA

O cromo é um dos poucos elementos químicos que pode ser depositado eletroliticamente, com alta dureza, a partir de eletrólitos aquosos. Essa deposição eletrolítica está vinculada à formação de hidrogênio em grandes quantidades e também hidretos de cromo Cr-H_2 e Cr-H . Esses hidretos, porém, são instáveis e se decompõem, com a liberação de hidrogênio e a formação de cromo metálico (SNAVELY, 1963). O princípio de deposição do

cromo sobre camada metálica de zinco, cobre, alumínio e latão acontecem por formação de uma camada protetora pela reação química entre o metal (Fe, Zn, Al, etc) e a solução de cromo. O cromato é produzido pelo tratamento químico da superfície metálica, que produz uma película gelatinosa, contendo um complexo de cromo. A formação dessa película ocorre por reação química entre a superfície do metal (depositado), ativadores, catalisadores e o cromo trivalente e hexavalente. O processo químico é uma reação de oxi-redução, onde o metal é oxidado a sua valência normal (+2 ou +3) e o cromo hexavalente é reduzido ao estado trivalente, (equação 4). A película de cromato resultante adere ao metal e confere uma barreira autoprotetora contra fatores atmosféricos como corrosão. O grau de proteção é melhorado pelo aumento do teor de cromato na película e também da espessura do depósito metálico, que vai depender da finalidade.



Existem duas classes principais de deposição do cromo, conforme seja ele decorativo ou duro. O processo de deposição de cromo decorativo consiste em aplicar uma fina camada de cromo com a finalidade de evitar manchas na superfície. O processo de cromo duro consiste em aplicar uma camada espessa, geralmente com o objetivo de fornecer propriedades especiais como a resistência ao calor, ao desgaste e à corrosão.

2.3.4 – COMPORTAMENTO E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL PELO CROMO

Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalente (III) e hexavalente (VI) são consideradas de importância biológica. Em ambientes aquáticos, o cromo (VI) está presente predominantemente em forma solúvel. Essas formas

solúveis pode ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte em meios; no entanto, o cromo (VI) poderá ser convertido a cromo (III) por meio de espécies redutoras como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito (USPHS, 1997; KIMBROUGH *et al.*, 1999). Essa forma trivalente não migra significativamente em sistemas naturais. Ela é rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo. No entanto, mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático podem resultar em mudanças no equilíbrio cromo (III) e cromo (VI) (RICHARD & BOURG, 1991).

Sabe-se que o cromo (III) e o cromo (VI) acumulam-se em muitas espécies aquáticas, especialmente em peixes, ostra, mexilhão e moluscos (KIMBROUGH *et al.*, 1999).

Em solos, o cromo (III) é relativamente imóvel devido à sua forte capacidade de adsorção nesse meio. Em contraste, o cromo (VI) é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido em solos em condições naturais (MUKHERJEE, 1998). As reações de oxidação do cromo (III) a cromo (VI) e redução de cromo (VI) a cromo (III) são processos importantes que afetam a especiação e conseqüentemente a biodisponibilidade e toxicidade do cromo nos solos. A oxidação pode ocorrer na presença de óxidos de manganês e de ferro, em solos frescos e úmidos e sob condições levemente ácidas (PETTINE & MILLERO, 1990; FENDORF *et al.*, 1992; FENDORF & ZASOSKI, 1992). Já a redução ocorre geralmente em solos arenosos com baixo teor de húmus (FENKE, 1977).

A importância disso está no fato que, enquanto o cromo (III) é um elemento traço essencial em animais, o cromo (VI) não é essencial e é tóxico a baixas concentrações. Portanto, visto que os processos de oxidação podem resultar na formação de cromo (VI), atividades antropogênicas que liberam cromo (III) ou cromo (VI) são igualmente indesejáveis. Mesmo que o cromo (III) seja descarregado no meio ambiente, não há garantia de que ele

permanecerá nesse estado químico (MUKHERJEE, 1998; OUTRIDGE & SHEUHAMMER, 1993; UNEP, 1991, RICHARD & BOURG, 1991). Por conta disso a utilização de lodo de cromo na agricultura é restrita.

2.3.5 – TOXICIDADE DO CROMO

Os compostos de cromo (VI) são aproximadamente 100 a 1000 vezes mais tóxicos que o cromo trivalente (GAUGLHOFER & BIANCHI, 1991; LANGLAIS, 1991). Os sais de cromo (VI) são, em geral, solúveis no pH biológico e portanto têm fácil penetração, enquanto os compostos trivalentes são pouco solúveis, o que resulta na dificuldade em passar para o interior da célula. Entretanto, não é somente a solubilidade e a oxidação do tecido celular que são responsáveis pela toxicidade do cromo. A redução a cromo (III) tem muitas vezes como consequência uma concentração de cromo trivalente acima do normal, causando um desequilíbrio celular o que deixa de ser benéfico.

O cromo (III) é considerado um nutriente traço essencial, necessário para o metabolismo de glicose, de proteínas e de gordura em mamíferos (IYENGAR, 1989; ANDERSON, 1989). Os sinais de deficiência em humanos incluem perda de peso, menor tolerância à glicose, arteriosclerose e catarata ocular (USPHS, 1997; GOYER, 1996). As exigências mínimas diárias de cromo (III) para uma boa saúde ainda não são conhecidas, mas estima-se, para humanos, que uma ingestão diária de 50-200ug/dia seja segura e adequada. No entanto, embora seja um nutriente alimentar essencial, doses muito altas podem ser prejudiciais (USPHS, 1997; AJMAL *et al.*, 1984). Na TABELA 3 é apresentada a concentração de cromo em alguns alimentos (VOKAL, 1975; GAUGLHOFER, 1991).

TABELA 3: Concentração de cromo em alguns alimentos

Alimentos	Concentração (mg/L)
Condimentos	0,01-10
Carne	0,03-0,27
Peixe	0,01-0,02
Vegetais	0-3,62
Produtos de cereais	0,05-0,23
Frutas	0-0,2
Leite	0,15
Ovo	0,52
Clara de ovo	0,15
Gema	0,30
Café	0,12
Chá	3,00
Agrião	12,69
Tomilho	4,90-11,00
Melaço de cana	0,27
Açúcar não refinado	0,16
Açúcar mascavo	0,06
Açúcar refinado	0,02

Os compostos de cromo (VI) geralmente apresentam reações alérgicas na pele surgidas logo após o contato, independentemente da dose. Exposições breves a altas concentrações podem resultar na ulceração da pele exposta, em perfurações do trato respiratório e na irritação do trato intestinal, (FIGURA 2). Danos ao rim e ao fígado também foram relatados (USPHS, 1997). Além disso, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos de cromo (VI) como carcinogênicos. A exposição ocupacional prolongada a níveis de cromo aéreo mais alto do que os presentes no ambiente natural foi associada ao câncer do pulmão. Os indivíduos que apresentam maior risco incluem os que trabalham em indústria de produção de compostos a base de cromo mas também aqueles que trabalham em eletrodeposição, em indústria de artefatos metálicos e de pigmentos de cromo. Riscos semelhantes podem existir em trabalhadores que lidam com ligas de cromo, em soldagem de aço inoxidável e em chapeadores de cromo.

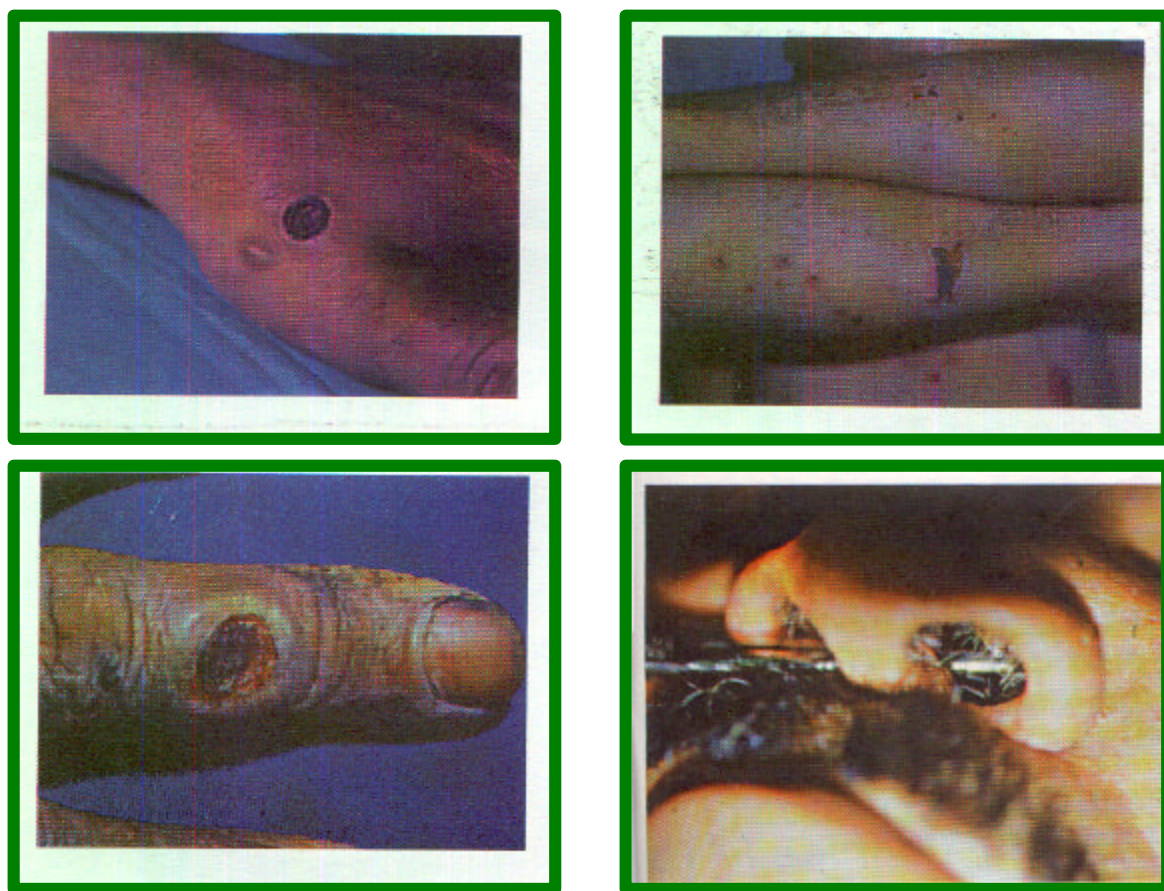


FIGURA 2: Lesões causadas pelo cromo hexavalente

2.4 – RESÍDUOS SÓLIDOS

A palavra resíduo deriva do latim residuu, significando aquilo que resta de qualquer substância, logo foi adjetivado de sólido para diferenciar dos restos líquidos lançados com os esgotos domésticos nos corpos d'água e das emissões gasosas das chaminés à atmosfera (ROCHA, 1993).

A associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, define como resíduos sólidos, os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial e agrícola. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e

instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam, para isso, soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (NBR-10004, 1987).

Os resíduos sólidos podem ser classificados como Resíduo classe I (perigoso), Resíduo classe II (não inerte) e Resíduo classe III (inerte), segundo a NBR-10004. Essa classificação está baseada na análise do lixiviado (NBR-10005) e do solubilizado (NBR-10006) nas amostras de resíduos coletadas, segundo a NBR-10007.

Os resíduos sólidos classificados como I (perigoso) são aqueles que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento da mortalidade e de incidência de doenças e/ou risco ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. As características que conferem periculosidade a um resíduo são: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. O ensaio de lixiviação empregado consiste em avaliar o potencial do material em liberar certas espécies químicas como cromo, cobre, chumbo, cádmio, fenóis, fluoretos, entre outros. Assim, os valores obtidos para um determinado resíduo são comparados ao limite permitido. Um resíduo que não atende às normas estabelecidas deverá então passar por pré-tratamentos (processos de desidratação, extração do contaminante, de mistura ou de estabilização, por exemplo) a fim de ser admitido nas instalações de aterros sanitários ou ser utilizado na agricultura. Para verificar a eficiência desses pré-tratamentos o resíduo deverá ser submetido a novos ensaios de lixiviação (SOARES *et al.*, 1999).

2.5 – RECUPERAÇÃO DO CROMO EM LODO GALVÂNICO

Na literatura, existem poucos trabalhos no sentido de recuperar metais pesados, principalmente o cromo em lama ou lodo provenientes do tratamento de neutralização / precipitação química. Segundo STOLL *et al.*(1999), o reaproveitamento desses metais consiste num processo antieconômico, tornando-se necessário, a busca de soluções alternativas para a sua disposição final. Uma possibilidade é empregar esse lodo na composição química do cimento e em materiais cerâmicos (BORGES *et al.*, 2000; KELLER *et al.*, 2000). Entretanto algumas pessoas são alérgicas a esses metais pesados, que podem causar edemas quando a pele entra em contato com a pasta úmida do cimento ou com o material cerâmico. Por outro lado, já para BROWNET *et al.* 1986 a recuperação desses metais pesados no lodo merece atenção, pois grande parte desses metais têm valor econômico e também potencial tóxico ao meio ambiente.

Alguns trabalhos, com o objetivo de recuperar os metais pesados presentes no lodo, são encontrados na literatura, como: Recuperação do cromo em lodo galvânico (MATTHEW *et al.*, 2000); Recuperação do cromo em lodo de curtume (MACCHI *et al.*, 1991; PANSWAD *et al.*, 1995) e Recuperação de cobre em lodo galvânico (JANDOVÁ *et al.*, 2000). Os métodos mais comuns encontrados para a recuperação são a técnica de oxidação, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio e hipoclorito, a troca iônica por resina, a extração líquido-líquido e a eletro-oxidação (CHMIELEWSKI *et al.*, 1997).

2.5.1 – OXIDAÇÃO DO Cr (III) a Cr (VI)

A reação de oxidação do Cr (III) a Cr (VI) tem sido bastante estudada por alguns pesquisadores, tais como: KANEMOTO *et al.* (1984), SHARMA & MEHROTRA (1989),

PLETCHER & TAIT (1979, 1981) e PLETCHER & LIN (1983). Isso se deve ao fato que o cromo (VI) tem uma vasta aplicação industrial (PLETCHER & TAIT, 1981 e PLETCHER & WALSH, 1990).

Dentre as várias técnicas de oxidação para a recuperação do cromo (VI) destacam-se a técnica de eletro-oxidação (CHMIELEWSKI *et al.*, 1997; LIN & WALLACE, 1990; DANILOV *et al.*, 1989) e a oxidação do cromo (III) utilizando como agentes oxidantes o ozônio (SCHROEDER & LEE, 1975; LUMMETT & RAPKO, 1999); Mn (III; IV) (BARTLETT & JAMES, 1979; EARY & RAI, 1987); ácido persulfúrico (FRANCO, 1997); o peróxido de hidrogênio (KAZI & COOPER, 2002; MATTHEW *et al.*, 2000; MACCHI *et al.*, 1991; MICHAEL *et al.*, 1961) e o hipoclorito de sódio (KAZI & COOPER, 2002; MATTHEW *et al.*, 2000; TIRANVANTIET *et al.*, 1996), dentre outros.

Dentre os agentes oxidantes mencionados, o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio são os mais utilizados para recuperar o Cr (VI).

Segundo BALOGA & EARLEY (1961), a lei de velocidade de oxidação do Cr (III) a Cr (VI) pelo peróxido de hidrogênio sob condições alcalinas é de primeira ordem tanto para Cr (III) como para concentração de peróxido de hidrogênio, (equação 5).



Algumas variáveis influenciam a velocidade de oxidação do Cr (III), como o efeito do pH, a temperatura e a força iônica (ZIKA *et al.*, 1985 e COOPER & ZIKA, 1983).

2.5.2 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO MICROEMULSÃO

O termo microemulsão foi introduzido por HOAR & SCHULMAN (1943). As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos,

formados a partir de uma aparente solubilização de dois líquidos de polaridades diferentes, ou seja, normalmente imiscíveis na presença de tensoativos e se necessário, um cotensoativo (ROBB 1982; KAHLWEIT *et al.*, 1995). Um sistema de microemulsão é constituído de: 1-tensoativos ou surfactantes, 2-cotensoativos, 3-fase oleosa (hidrocarbonetos), 4-fase aquosa (efluente).

1 - TENSOATIVOS

Os tensoativos são substâncias constituídas de moléculas anfifílicas que têm como característica básica duas regiões de polaridades diferentes e interligadas, isto é, uma cabeça polar e uma cauda apolar. Um tensoativo típico possui uma estrutura esquemática R-X, em que R representa uma cadeia hidrocarbônica, variando normalmente de 8 a 18 átomos de carbono (normalmente de cadeia linear) e X representa o grupo polar (FIGURA 3). Dependendo do grupo X, o tensoativo pode ser classificado em iônico (catiônico ou aniônico), não iônico e anfótero.

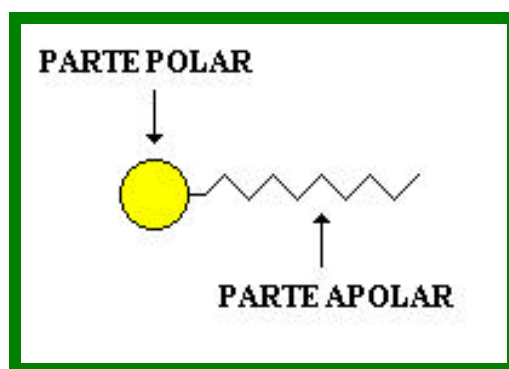


FIGURA 3: Representação esquemática de um tensoativo

2 - COTENSOATIVOS

Os cotensoativos são moléculas não iônicas de cadeia curta que, associados a tensoativos iônicos, auxiliam na estabilização das microemulsões, diminuindo a repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos e fazendo com que a tensão interfacial do meio diminua (FIGURA 4).

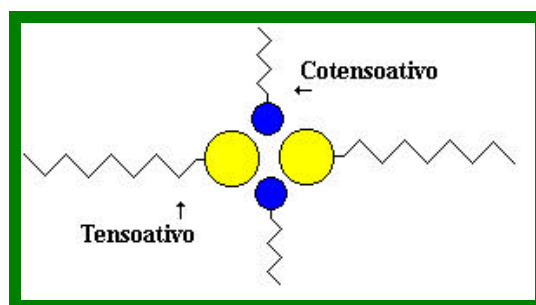


FIGURA 4: Representação esquemática de um cotensoativo

3 – FASE OLEOSA

Na fase óleo, usa-se o querosene, que é largamente utilizado na extração líquido-líquido por ser bem eficiente, de baixo custo e bem menos agressivo que os outros compostos orgânicos.

4 - FASE AQUOSA

É representada pelo efluente galvânico.

2.5.2.1 – ESTRUTURAS DAS MICROEMULSÕES

SCHULMAN em 1982, propôs um modelo estrutural representativo para as microemulsões ricas em óleo (A/O) ou L1 e ricas em água (O/A) ou L2.

Nas microemulsões ricas em óleo (A/O), a fase dispersa (fase água) é envolta por uma camada de tensoativos e de cotensoativos, dando origem as microgotículas inversas,

(FIGURA 5). Já nas microemulsões ricas em água (O/A) as microgotículas são ditas diretas (FIGURA 6).

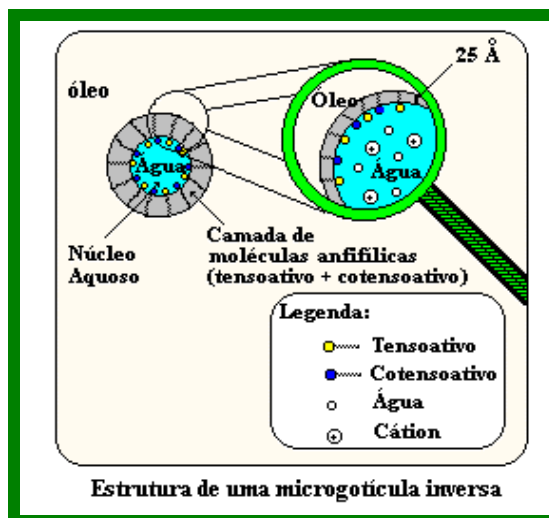


FIGURA 5 :Estrutura de uma Microgotícula inversa

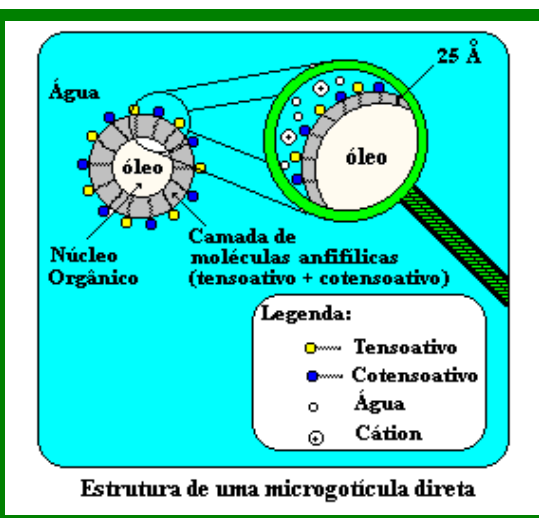


FIGURA 6: Estrutura de uma microgotícula direta

Em ambos os casos, a parte hidrofílica do tensoativo está voltada para a água, enquanto que a hidrofóbica está voltada para o óleo. Porém, esse modelo não é representativo para quantidades iguais de óleo e água. Nesse caso, a estrutura da microemulsão fica melhor representada para o modelo de bicamada contínuas e dinâmicas, sugerido por Scriven (1977) (FIGURA 7).

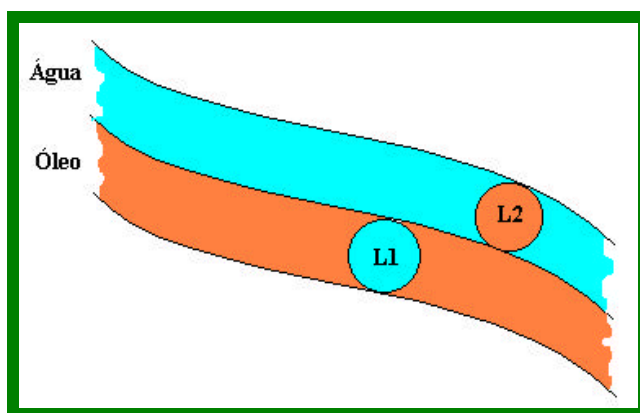


FIGURA 7: Representação de uma estrutura bicontínua

2.5.2.2 - DIAGRAMA DE FASES DAS MICROEMULSÕES

As microemulsões podem ser formadas por água, óleo, tensoativo e/ou cotensoativo. A maneira mais comum de representá-las é através de diagramas de fases. Os diagramas pseudoternários surgiram como uma nova alternativa para uma melhor visualização e interpretação dos sistemas de quatro constituintes. Sua construção é feita agrupando-se em um único vértice do triângulo equilátero, dois constituintes e assumindo-se que estes formam um pseudoconstituente puro.

As relações mais utilizadas entre os constituintes são:

- Relação água/tensoativo constante: mais empregada em estudos de difusão da luz (FIGURA 8).



FIGURA 8: Representação esquemática de um diagrama pseudoternário-difusão da luz

- Relação tensoativo/cotensoativo constante: utilizada no estudo do comportamento de fases da microemulsão (FIGURA 9).

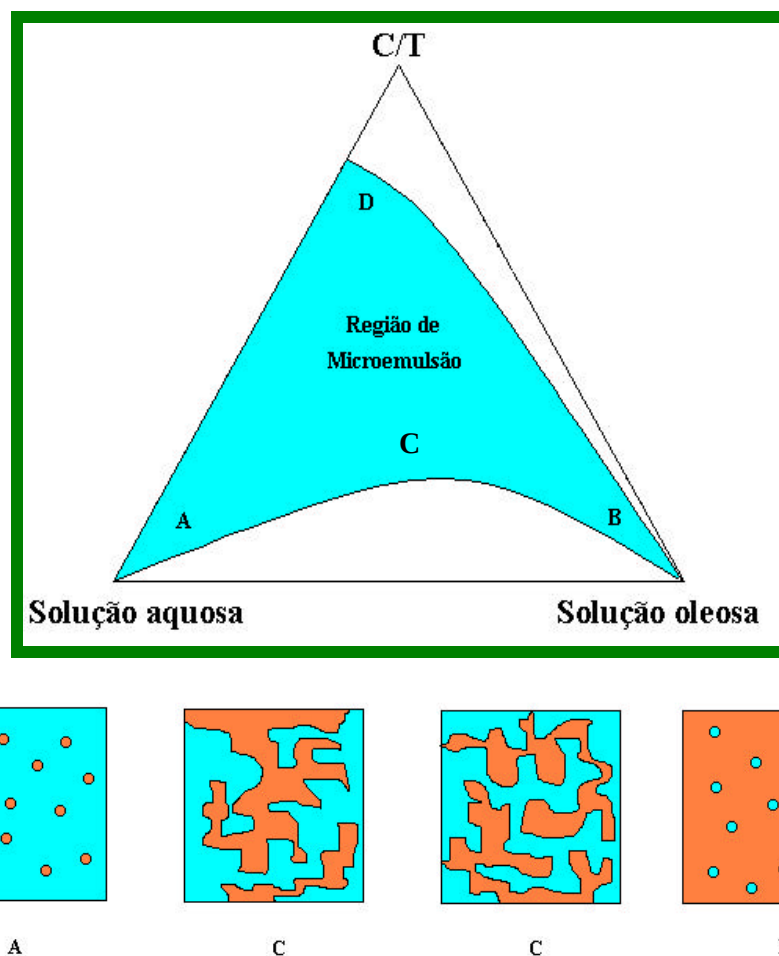


FIGURA 9: Representação esquemática de um diagrama pseudoternário-microemulsão

Zona A: microemulsão rica em água;

Zona B: microemulsão rica em óleo;

Zona C: microemulsão rica em água e óleo;

Zona D: microemulsão rica em tensoativo;

2.5.2.3 - CLASSIFICAÇÃO DE WINSOR

Quando o limite de solubilização ou estabilidade das microemulsões é alcançado, ocorre uma separação de fases (LEUNG *et al.*, 1987) e as microemulsões passam a coexistir em equilíbrio com outras fases (aquosas ou orgânicas).

Winsor foi quem primeiro descreveu e classificou esses sistemas, em 1948, de acordo com a natureza das fases envolvidas (FIGURA 10):

Winsor I (WI): Quando a fase microemulsionada do tipo óleo em água (O/A) está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.

Winsor II (WII): Quando a fase microemulsionada do tipo água em óleo (A/O) está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.

Winsor III (WIII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica e uma aquosa. Neste caso, a fase microemulsionada encontra-se em equilíbrio tanto do tipo (O/A) quanto do tipo (A/O), assumindo preferencialmente uma estrutura bicontínua.

Winsor IV (WIV): Quando existe apenas uma fase microemulsionada

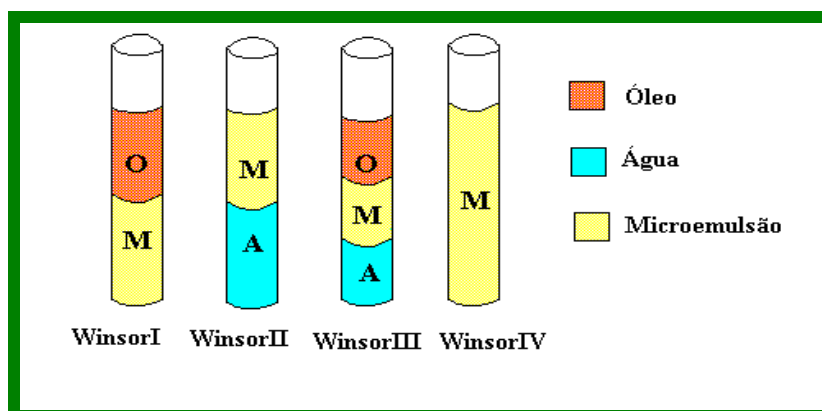


FIGURA 10: Classificação dos sistemas de Winsor

2.5.2.4 - PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DAS REGIÕES DE MICROEMULSÃO

1 - INFLUÊNCIA DO TENSOATIVO

A escolha do tensoativo vai depender do sistema que se deseja obter. Para a obtenção de um sistema microemulsionado água em óleo deve-se escolher um tensoativo mais

hidrofóbico, enquanto que, para o sistema óleo em água, o tensoativo deve ser mais hidrofílico.

2 - INFLUÊNCIA DO COTENSOATIVO

O cotensoativo é uma molécula não iônica associada ao tensoativo iônico, utilizada com a função de ajudar na estabilização do sistema. Ele deve ser pouco solúvel no óleo e na água e deve dissolver apenas pequenas quantidades do tensoativo. Normalmente, utiliza-se um álcool, embora as aminas e os álcoois desempenhem o mesmo papel. O efeito do comprimento da cadeia carbônica de álcoois alifáticos nas regiões de microemulsão é bastante significativo. Quanto maior a cadeia do álcool, menor a região de microemulsão (LEITE, 1995; BARROS, 1996).

3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura modifica as propriedades dos tensoativos, ou seja, com o aumento da temperatura, o tensoativo tem sua capacidade hidrofóbica reduzida enquanto que a hidrofílica é elevada. Devido a esse aumento da capacidade hidrofílica, os tensoativos irão solubilizar mais facilmente a água, promovendo a transição $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$.

4 - INFLUÊNCIA DA SALINIDADE

A salinidade em sistema microemulsionado pode ser afetada pela afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água. O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares dos tensoativos iônicos reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. Uma pequena quantidade

de sal provoca uma transição nas regiões de Winsor do tipo WI $\rightarrow$ WIII $\rightarrow$ WIV (LEITE, 1995; BARROS, 1996).

2.5.2.5 – EXTRAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS POR MICROEMULSÃO

As microemulsões são bastante utilizadas devido a sua capacidade de solubilizar dois líquidos de polaridades diferentes, reduzir a tensão superficial e produzir uma grande área interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa (RAMOS, 1996).

Os metais pesados presentes em efluentes industriais sob a forma de complexos aniônicos podem ser extraídos utilizando-se uma microemulsão, segundo um mecanismo de troca de ânions. O uso de microemulsão em substituição aos sistemas convencionais de extração líquido-líquido tem sido desenvolvido em muitos campos da química (CASTRO *et al.*, 1997).

Com as microemulsões, nenhuma agitação mecânica ou processo de separação de fases é necessário. A velocidade de complexação do metal diminui quando a hidrofobicidade do agente complexante aumenta. Os tensoativos aniônicos aceleram esse processo de transferência, enquanto os não iônicos e os catiônicos o retardam fortemente (SZYMANOWSKI, 1996).

Para a extração de metais, adiciona-se ao sistema uma fase orgânica, um tensoativo e um cotensoativo, transformando-o em uma microemulsão. As proporções de cada constituinte devem ser cuidadosamente analisadas para que se obtenha um sistema de Winsor II (RICO, 1993).

A extração do metal se processa em duas etapas, como mostra a FIGURA 11.

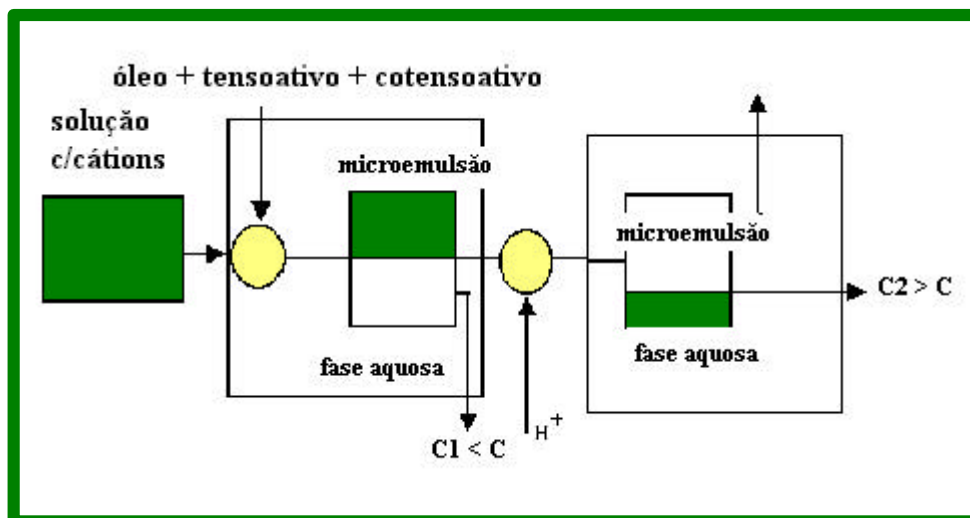


FIGURA 11: Representação esquemática dos processos de extração e reextração

Onde:

C – concentração inicial dos metais presentes na solução de alimentação.

C1 – concentração dos metais na fase aquosa, após a extração.

C2 - concentração dos metais na fase aquosa, após a reextração.

- Na primeira etapa, ou extração, o cátion é concentrado na fase microemulsão. A fase aquosa em excesso, pobre em cátions, é separada por um método qualquer de separação líquido-líquido (BARROS, 1996).
- Na segunda etapa, ou reextração, adiciona-se à fase microemulsão separada um ácido concentrado, ocasionando o aparecimento de um novo sistema de Winsor II. Parte da água que a formava, devido à diminuição da hidrofília e à ionização do tensoativo, desloca-se formando uma nova fase aquosa, concentrada em prótons, o que ocasiona transferência do cátion metálico. A concentração desta nova solução é muito superior à da solução de alimentação.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, exceto o ácido clorídrico (HCl) comercial (Laborquímica; 25,80%; d 1,13g/l), óleo de coco saponificado (Indiano), e o querosene (Petrobrás).

Equipamentos utilizados:

- Agitador magnético, modelo 258 (FANEM Ltda, São Paulo-Brasil)
- Espectrômetro Óptico de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), modelo Spectrom
- Espectrofotômetro de absorção molecular marca Femto 435
- Medidor de pH, marca Radelkis, modelo OP-265
- Moinho de Facas, marca Tecnal

3.2 – CLASSIFICAÇÃO DO SAL DE CROMATIZAÇÃO E LODO CRÔMICO SEGUNDO A NBR-10004

Para classificar esses resíduos em classe I (perigoso), classe II (não inerte) e classe III (inerte) fizeram-se testes de lixiviação conforme a NBR-10005 e o teste de solubilização conforme a NBR-10006. Foram analisados os teores de cloreto, cianeto, cromo total, fluoreto, arsênio, bário, nitrato e chumbo, segundo metodologia do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, (APHA,1999). As concentrações obtidas para um determinado

resíduo foram comparadas ao padrão do limite permitido tanto para o teste de lixiviação como para o teste de solubilização, a fim de se classificar o resíduo.

3.3 – PREPARAÇÃO DO SAL DE CROMATIZAÇÃO

O sal de cromatização foi seco a 105 °C por 1h e em seguida cerca de 2kg do resíduo seco foi moído em moinhos de facas (Tecnal).

3.4 – COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS (SAL DE CROMATIZAÇÃO E LODO CRÔMICO) EM RELAÇÃO AOS METAIS PRESENTES

Foi pesado 1,000g de amostra e transferido para uma cápsula de porcelana. Foram adicionados 5ml de HNO₃ concentrado ao resíduo, cobrindo-se a cápsula com um vidro de relógio. A mistura foi levada à chapa de aquecimento para digestão. Pequenas quantidades de HNO₃ concentrado foram adicionadas até o sobrenadante apresentar uma aparência clara. Em seguida o material foi filtrado para um balão volumétrico de 100ml e o volume foi completado com água destilada. Preparou-se um branco. Os metais foram quantificados pelo ICP-OES.

3.5 –ESTUDO DA EXTRAÇÃO ÁCIDA PARA O SAL DE CROMATIZAÇÃO E O LODO CRÔMICO UTILIZANDO PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS

Como extrator do cromo testou-se o uso do HCl comercial a frio. Para cada g do resíduo utilizou-se 5ml do HCl, levando-se em seguida a agitação em uma mesa agitadora a 150 rpm. Nesse experimento procurou-se otimizar a eficiência de extração variando-se a concentração do ácido e o tempo de contato do resíduo com o ácido através de planejamentos sequenciais. Os ensaios foram realizados em duplicata. Preparou-se um branco. Os extratos foram analisados pelo ICP-OES. Ao final de cada extração o resíduo que restou foi

submetido ao ensaio de lixiviação (NBR-10005) analisando o teor de fluoreto e cromo total no lixiviado. Para o sal de cromatização analisou-se o teor de cromo e fluoreto lixiviado e em relação ao lodo crômico analisou-se o teor de fluoreto lixiviado, observando-se se o teor encontrado atende ao limite permitido pela norma.

$$\%E_{Cr} = \frac{C_{Cr \text{ extraído}} \times 100}{C_{Cr \text{ resíduo bruto}}} \quad (6)$$

onde:

$C_{Cr \text{ extraído}}$ – concentração de cromo extraído do resíduo, mg/L

$C_{Cr \text{ resíduo bruto}}$ – concentração de cromo no resíduo bruto em mg/L.

$\%E_{Cr}$ – percentual de extração do cromo.

3.6 – PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS

3.6.1 – PARA O SAL DE CROMATIZAÇÃO

Inicialmente, fez-se o experimento utilizando-se HCl comercial nas concentrações de 60, 80, 100% e no tempo de 24h, como mostra a TABELA 4.

TABELA 4: Primeiro planejamento para o sal de cromatização

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (h)
60	24
80	24
100	24

Em decorrência da análise dos resultados do primeiro planejamento, foi realizado um novo planejamento procurando-se reduzir o tempo de contato para avaliar o teor de cromo e fluoreto lixiviado resultante no resíduo. Utilizou-se o HCl nas concentrações de 60, 80 e 100%, nos tempos de 3 e 5h (TABELA 5).

TABELA 5: Segundo planejamento para o sal de cromatização

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (h)
60	5
80	5
100	5
60	3
80	3
100	3

Com os resultados do segundo planejamento, decidiu-se realizar o terceiro planejamento de extração com o HCl nas concentrações de 30, 60, 80 e 100% no tempo de 1h (TABELA 6)

TABELA 6: Terceiro planejamento para o sal de cromatização

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (h)
30	1
60	1
80	1
100	1

No planejamento subsequente utilizou-se o HCl nas concentrações de 5, 10, 30 e 60% nos tempos de 10 e 30 minutos (TABELA 7).

TABELA 7 : Quarto planejamento para o sal de cromatização

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (min)
30	30
60	30
100	30
5	10
10	10

Considerando-se os resultados do quarto planejamento, no último planejamento utilizou-se o HCl nas concentrações de 5 e 10% no tempo de 5 minutos (TABELA 8).

TABELA 8: Quinto planejamento para o sal de cromatização

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (min)
5	5
10	5

3.6.2 –PARA O LODO CRÔMICO

Inicialmente fez-se o experimento utilizando-se o HCl comercial nas concentrações de 60, 80, 100% e no tempo de 24h, como mostra a TABELA 9.

TABELA 9: Primeiro planejamento para o lodo crômico

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (h)
60	24
80	24
100	24

Em decorrência da análise dos resultados do primeiro planejamento, foi realizado um novo planejamento procurando-se reduzir o tempo de contato para avaliar a recuperação e também o teor de fluoreto lixiviado. Utilizou-se no novo planejamento HCl nas concentrações de 60, 80 e 100% nos tempos de 3 e 5h (TABELA 10).

TABELA 10: Segundo planejamento para o lodo crômico

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (h)
60	5
80	5
100	5
60	3
80	3
100	3

Com os resultados do segundo planejamento, decidiu-se realizar o terceiro planejamento de extração com o HCl nas concentrações de 30, 60, 80 e 100% no tempo de 30 e 60 minutos (TABELA 11).

TABELA 11: Terceiro planejamento para o lodo crômico

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (min)
30	60
60	60
80	60
100	60
30	30
60	30
80	30
100	30

Considerando-se os resultados do terceiro planejamento, no último planejamento utilizou-se o HCl na concentração de 10% no tempo de 10 e 30 minutos (TABELA 12).

TABELA 12: Quarto planejamento para o lodo crômico

Concentração do ácido (%v/v)	Tempo de contato resíduo com o ácido (min)
10	10
10	30

3.7 –RECUPERAÇÃO DO CROMO NO SAL DE CROMATIZAÇÃO E NO LODO CRÔMICO

Duas técnicas foram utilizadas para a recuperação do cromo no extrato bruto do sal de cromatização e no lodo crômico: oxidação de Cr (III) a Cr (VI) e extração líquido-líquido do cromo com microemulsão.

3.7.1 – OXIDAÇÃO DO Cr (III) PARA Cr (VI)

Para a recuperação do Cr (VI) utilizou-se o peróxido de hidrogênio a 30% como agente oxidante. Sua concentração foi determinada pela padronização com KMnO_4 (MORITA & ASSUMPÇÃO, 1995).

3.7.1.1 –ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO Cr (III) PARA Cr (VI)

Com o objetivo de encontrar as melhores condições de recuperar o Cr (VI) fez-se um estudo utilizando um planejamento fatorial 2^3 . Tomaram-se 20 mL do extrato do lodo crômico de concentração 2424,0 mg/L em um béquer de 50 mL, ajustou-se o pH dessa solução para 10 com NaOH segundo MACCHI *et al.*, 1991 e MATTHEW *et al.*, 2000. Os experimentos foram realizados de acordo com a TABELA 13 e a solução foi levada a agitação, ao final foi filtrada e no filtrado determinou-se a concentração de cromo (VI) pelo método da difenil carbazida usando-se espectrofotômetro de absorção molecular na região UV-Visível, no comprimento de onda de 540 nm (APHA, 1999). A percentagem da eficiência de oxidação do Cr (III) para o Cr (VI) foi calculada pela equação 7.

$$\%E_{Cr \text{ recuperado}} = C_{Cr \text{ oxidado}} \times 100 / C_{Cr \text{ extraído}} \quad (7)$$

onde:

$C_{Cr \text{ oxidado}}$ – concentração de cromo que passou para Cr (VI)

$C_{Cr \text{ extraído}}$ – concentração de cromo total antes da oxidação

$\%E_{Cr \text{ recuperado}}$ – percentual de cromo recuperado

Três fatores foram escolhidos: concentração em mol/L de H_2O_2 (8,93mol/L; 30%), tempo (min) e temperatura ($^{\circ}C$), segundo estudos realizados por ZIKA *et al.* (1985) e COOPER & ZIKA (1983). A matriz do planejamento fatorial está na TABELA 13. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a percentagem de oxidação do Cr (III). Os cálculos foram realizados segundo BARROS *et al.* (2001) empregando-se o programa Statistica v.5.1. A concentração do peróxido de hidrogênio foi

escolhida 10, 20 e 30 vezes a quantidade estequiométrica necessária para oxidação do Cr (III) a Cr (VI), (MACCHI *et al.*, 1991 e MATTHEW *et al.*, 2000).

TABELA 13: Planejamento fatorial 2^3 com ponto central para estudo da oxidação do Cr (III) a Cr (VI)

Experimentos	Tempo(min)	Temperatura(°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
1	20	40	0,7
2	60	40	0,7
3	20	60	0,7
4	60	60	0,7
5	20	40	2,1
6	60	40	2,1
7	20	60	2,1
8	60	60	2,1
9	40	50	1,4
10	40	50	1,4
11	40	50	1,4

A partir da análise dos resultados do planejamento 2^3 decidiu-se realizar ensaios adicionais nas condições dadas na TABELA 14.

TABELA 14: Segundo planejamento para estudo da oxidação do Cr (III) para Cr (VI).

Experimentos	Tempo(min)	Temperatura(°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
12	40	60	1,4
13	40	60	2,1
14	60	50	1,4
15	60	50	2,1
16	60	60	1,4

3.7.2 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO MICROEMULSÃO

O processo de extração consiste na mistura de tensoativos, cotensoativo, fase oleosa e fase aquosa. O sistema adotado para a extração do cromo foi desenvolvido por LEITE, 1995. Consiste basicamente de uma fase microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso (situação de Winsor II). Como fase aquosa utilizou – se o extrato do lodo crômico obtido conforme o item 3.5, variando-se o pH de 1 a 6 com NaOH, para verificar a influência do pH na extração do cromo.

A extração do cromo foi realizada através da composição descrita abaixo (LEITE, 1995).

Tensoativo – óleo de coco saponificado 3,3%

Cotensoativo – n-butanol ou álcool iso-amílico 13,2%

Fase aquosa – extrato do sal de cromatização ou lodo crômico 57%

Fase oleosa – querosene 26,5%

Em relação ao n-butanol e ao álcool iso amílico, estudou-se a influência de ambos na extração do cromo. Estudaram-se duas composições: 1- óleo de coco saponificado, álcool iso amílico, querosene e a fase aquosa; 2- todos os constituintes, com o álcool iso amílico substituído pelo butanol.

Em um béquer adicionou-se todos os constituintes descritos acima. O sistema foi colocado em agitação mecânica, por 10 minutos, tempo necessário para atingir o equilíbrio. Em seguida o sistema foi mantido em repouso, para a separação das fases (Microemulsão e fase aquosa). A FIGURA 12 mostra o processo de extração. A fase aquosa em excesso foi separada utilizando-se uma seringa.

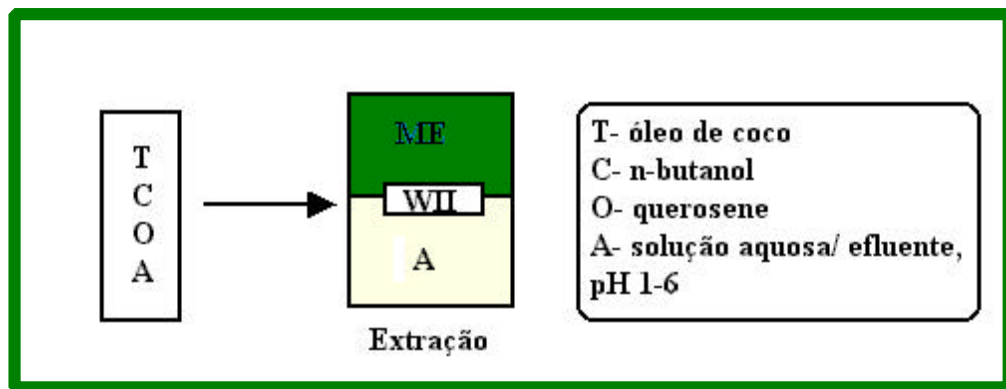


FIGURA 12: Processo de extração do cromo

O percentual de extração foi calculado através da equação 8.

$$\%E_{r1} = \frac{Cr_{adicionado} - Cr_{extraído} \times 100}{C_{Cr \text{ resíduo bruto}}} \quad (8)$$

onde:

$Cr_{adicionado}$ – quantidade total de cromo adicionada ao sistema

$Cr_{extraído}$ – quantidade total de cromo contido na fase aquosa após a extração

$\%E_{Cr1}$ – percentual de cromo extraído

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO SAL DE CROMATIZAÇÃO

A composição química do Sal de Cromatização é mostrada na TABELA 15 e o aspecto físico deste resíduo pode ser visto na FIGURA 13. Pode-se observar que os elementos que apresentam maiores teores são o Cromo, o Alumínio, o Cálcio e o Magnésio, todos decorrentes do próprio processo galvânico. Nesse contexto, o cromo apresenta um teor elevado, o que gera uma grande preocupação quanto ao destino final desse sal, em aterros sanitários ou aproveitamento em construção civil na formulação de tijolos, na composição do cimento e materiais cerâmicos, o que é bastante questionável, ou ainda na agricultura, após o devido tratamento e em doses compatíveis com a saúde pública e legislação vigente (5,0 mg/L), segundo a NBR-10004. O Alumínio também apresenta teor elevado, mas a NBR-10004 não contempla o risco que este deve causar ao meio ambiente. A Resolução CONAMA Nº20/86 avalia o seu grau de contaminação apenas quando presente em águas. O Cálcio e o Magnésio não são preocupantes no resíduo sólido. Os outros componentes apresentam teores muito baixos, o que não levam a preocupação por contaminação.

TABELA 15: Composição química do sal de cromatização

Metais	Zn	Ni	Ba	Mn	Fe	Cr	Cu	Al	Ca	Mg
mg/L	1,18	0,79	1,68	1,66	5,3	245,0	1,1	297,0	127,0	331,3
mg/kg	118,0	79,0	168,0	166,0	530,0	24,5*10 ³	110,0	29,7*10 ³	12,7*10 ³	33,1*10 ³

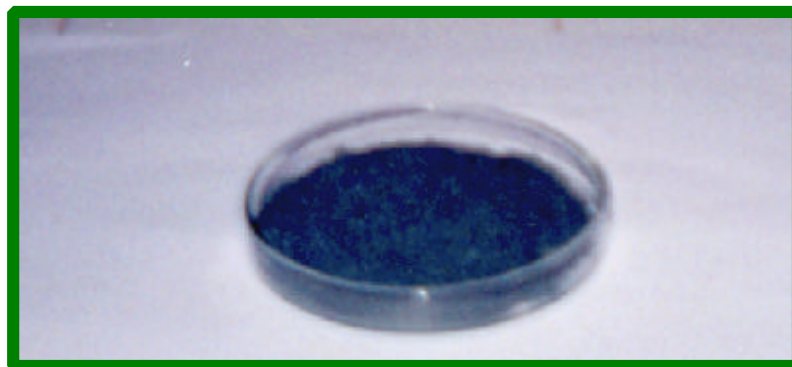


FIGURA 13: Aspecto físico do sal de cromatização (Estado Físico: sólido aglomerado; Cor: verde escuro e Odor: ácido)

Na TABELA 16 temos o resultado da lixiviação do sal, conforme norma NBR-10005 (lixiviação de resíduos). Examinando-se a NBR-10004 (resíduos) pode-se observar que somente os teores de cromo e fluoreto são considerados acima dos valores permitidos pela norma, caracterizando o resíduo como classe I (perigoso).

TABELA 16: Lixiviação do sal de cromatização segundo a NBR – 10005

Poluente	Limite máximo permitido no lixiviado (mg/L)	Extrato lixiviado (mg/L)
Cromo	5	28,5
fluoreto	150	600

4.1.2 – PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS PARA O SAL DE CROMATIZAÇÃO

O Planejamento Sequencial teve como finalidade encontrar as melhores condições de descontaminação do resíduo do resíduo por cromo e fluoreto, avaliando o grau de risco do resíduo resultante após a extração ao meio ambiente.

Os sais de cromo são solúveis em ácido clorídrico concentrado ou diluído e sulfúrico (VOGEL,1981). Como extrator utilizou-se o HCl comercial, por ser de baixo custo e por não trazer problemas de contaminação significativa, (TABELA 17).

TABELA 17: Caracterização do HCl comercial

Marca	Pureza (%)	Densidade (g/mL)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Al (mg/L)
Laborquímica	25,8	1,13	0,02	0,03	0,06

Na TABELA 18, utilizando-se o HCl nas proporções de 60, 80 e 100% em volume e no tempo de 24h, obteve-se entre 87,2 a 96,1% de extração do cromo. Em qualquer das situações estudadas, o limite de cromo e o fluoreto lixiviado não excederam o permitido pela NBR-10004 (Cr_{lixiviado} 5mg/L; F_{lixiviado} 150mg/L).

TABELA 18: Resultados do primeiro planejamento para o sal de cromatização

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	Cr_{lixiviado} (mg/L)	F_{lixiviado}(mg/L)
60%24h1	216,1	88,2	2,1	32,8
60%24h2	213,6	87,2	1,9	32,4
80%24h1	226,0	92,2	1,9	33,4
80%24h2	226,1	92,3	1,8	32,7
100%24h1	235,4	96,1	1,8	31,5
100%24h2	223,2	91,1	1,7	32,1

Visando diminuir os custos de extração, outro planejamento foi realizado, utilizando-se o HCl nas mesmas concentrações do experimento anterior, porém em tempos de contato menores, 3 e 5h, (TABELA 19). Obteve-se uma extração menor, entre 78,9 a 88,3%, mas em nenhum momento os teores de cromo e fluoreto lixiviados excederam os valores permitidos pela norma.

TABELA 19: Resultados do segundo planejamento para o sal de cromatização

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	Cr_{lixiviado} (mg/L)	F_{lixiviado} (mg/L)
60%5h1	197,1	80,4	2,2	41,3
60%5h2	199,5	81,4	1,8	45,3
80%5h1	210,0	85,7	2,0	37,2
80%5h2	208,9	85,3	2,2	37,9
100%5h1	213,9	87,3	1,5	33,6
100%5h2	213,1	87,0	1,1	32,5
60%3h1	194,3	79,3	1,3	45,9
60%3h2	193,3	78,9	1,7	45,8
80%3h1	216,3	88,3	1,2	37,1
80%3h2	207,5	84,7	1,5	37,9
100%3h1	213,4	87,1	1,0	34,1
100%3h2	212,0	86,5	1,4	35,2

Num terceiro planejamento, inseriu-se uma concentração menor de ácido (30%) entre as demais do experimento anterior e utilizou-se o tempo de contato de 1h, (TABELA 20). Houve uma pequena diminuição da concentração do cromo extraído (75,6 a 85,9%), mas ainda assim os teores de cromo e o fluoreto lixiviado encontram-se dentro dos valores permitidos pela norma. Vimos que a extração do cromo está abaixo de 90%, mas mesmo assim fez-se novo planejamento para avaliar a influência da concentração do ácido e do tempo de contato no lixiviado do resíduo resultante após a extração.

TABELA 20: Resultados do terceiro planejamento para o sal de cromatização

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	Cr lixiviado (mg/L)	F lixiviado (mg/L)
0%1h1	190,8	77,9	1,6	32,0
30%1h2	185,5	75,7	2,0	30,7
60%1h1	186,9	76,3	1,8	34,1
60%1h2	185,2	75,6	2,0	30,5
80%1h1	195,0	79,6	1,5	31,2
80%1h2	207,0	84,5	1,8	32,6
100%1h1	210,4	85,9	1,7	30,4
100%1h2	205,3	83,8	1,9	31,3

Um novo planejamento foi realizado, desta vez utilizando-se o HCl nas concentrações de 5, 10, 30 e 60%, nos tempos de 10 e 30 minutos (TABELA 21). Houve uma considerável diminuição da extração do cromo (56,3 a 81,1%). Isso porque a concentração do ácido em alguma dessas situações apresenta-se muito baixa e sabe-se que o Cr (III) é insolúvel em água. Novamente, o cromo e o fluoreto não excederam o limite permitido pela norma.

TABELA 21: Resultados do quarto planejamento para o sal de cromatização

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	Cr lixiviado(mg/L)	F lixiviado(mg/L)
10%30min1	177,4	72,4	1,2	45,4
10%30min2	193,8	79,1	2,2	41,4
30%30min1	180,6	73,7	1,6	34,3
30%30min2	190,8	77,9	2,1	33,6
60%30min1	198,4	81,0	2,0	32,5
60%30min2	198,7	81,1	2,3	34,1
10%10min1	153,6	62,7	1,2	37,1
10%10min2	164,1	67,0	3,0	37,9
5%10min1	137,9	56,3	1,4	45,9
5%10min2	138,7	56,6	1,6	45,6

No último planejamento utilizou-se o HCl nas concentrações de 5 e 10% no tempo de 5 minutos, e novamente observou-se a diminuição na extração do cromo (56,3 a 67,0%). Mesmo nesse caso, nem o teor de cromo nem o de fluoreto lixiviado ultrapassaram os limites permitidos pela norma, (TABELA 22).

TABELA 22: Resultados do quinto planejamento para o sal de cromatização

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	Cr lixiviado(mg/L)	F lixiviado(mg/L)
10%5min1	140,1	57,2	2,0	39,0
10%5min2	151,4	61,8	2,5	43,9
5%5min1	138,2	56,4	2,3	47,7
5%5min2	136,9	55,5	2,4	45,9

Os resultados do planejamento seqüencial podem ser observados em conjunto na FIGURA 14, onde se vê que quanto mais diluído o ácido e menor o tempo de contato do resíduo com o ácido, menor o teor de cromo extraído do resíduo. Isso pode ser explicado pelo fato da variação da solubilidade do cromo como já foi dito. Quanto mais diluído o ácido menor o seu poder de solubilização para o cromo. Para o tempo de contato pode-se dizer que quanto maior o tempo maior a extração do cromo, como se observa para o tempo de 24h, embora, dependendo da concentração de ácido, esse efeito não seja muito importante.

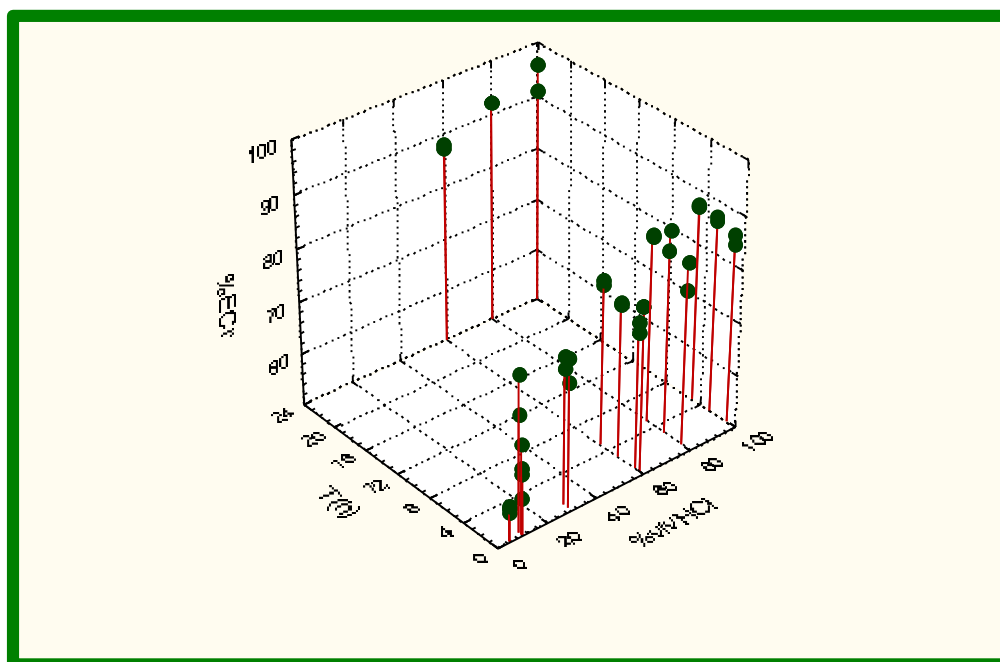


FIGURA 14: Estudo da %E_{Cr} por diferentes concentrações do HCl comercial (5; 10; 30; 60; 80 e 100%) e tempo de contato (5min @ 0,08h; 10min @ 0,17h; 30min @ 0,5h; 1h; 3h; 5h e 24h)

Os resultados desse planejamento pode ser observado em conjunto nas FIGURAS 15 e 16, onde se vê que mesmo nas condições de baixa eficiência de extração do cromo, os teores de cromo e fluoreto lixiviados não excederam o limite permitido pela NBR-10004. Em relação aos experimentos com a concentrações do ácido de 5 e 10% v/v e tempo de contato de 5 a 10 minutos, consegue-se extrair cerca da metade do teor de cromo, embora o teor de cromo e fluoreto obedeçam a norma. Nesse caso existem preocupações por parte dos ambientalistas, pois embora o Cr (III) seja relativamente imóvel nos solos, mesmo assim poderá ocorrer a oxidação do Cr (III) a Cr (VI). Isso acontece em solos frescos e úmidos com a presença de óxido de manganês e ferro (PETTINE & MILLERO, 1990; FENDORF *et al.*; 1992). Diante desse fato existe uma grande possibilidade desse cromo resultante no resíduo após a extração ser oxidado, dependendo do local onde seja possa colocado. Para se ter uma

melhor garantia, acredita-se que para extração em torno de 80% esse problema poderá ser solucionado.

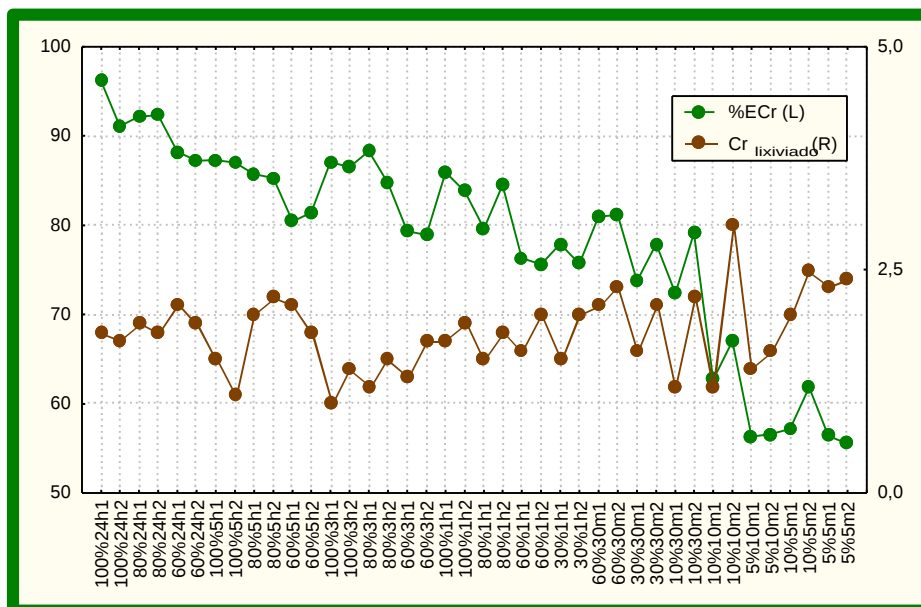


FIGURA 15: Estudo das diferentes concentrações do HCl comercial e tempo de contato na (%) de extração do cromo e no teor do cromo lixiviado (mg/L)

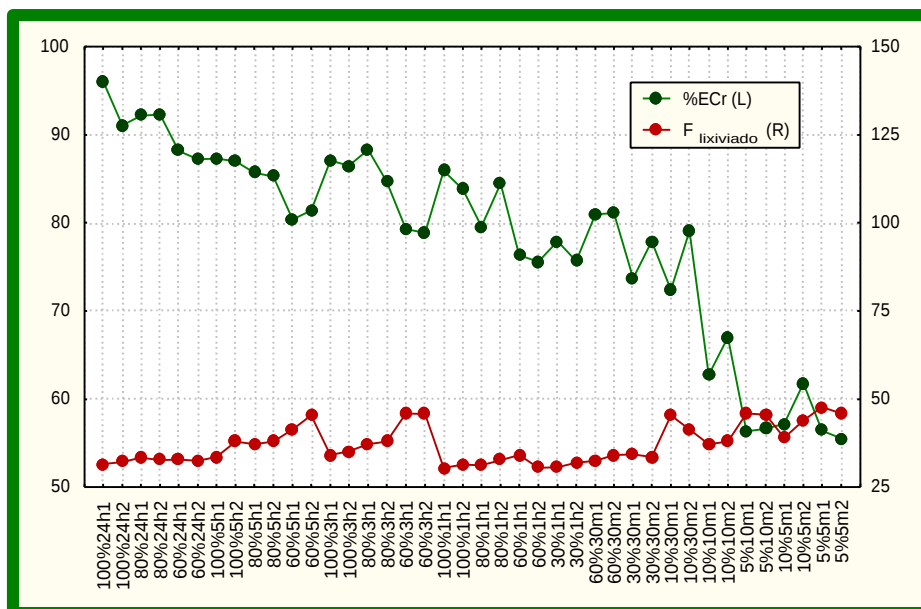


FIGURA 16: Estudo das diferentes concentrações do HCl comercial e tempo de contato na (%) de extração do cromo e no teor do fluoreto lixiviado (mg/L)

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DO LODO CRÔMICO

A Composição Química do Lodo Crômico é decorrente do processo de tratamento dos efluentes (TABELA 23). Os elementos que apresentam maiores teores são Cromo, Alumínio, Ferro, Cálcio e Magnésio. O tratamento do efluente consiste em reduzir o Cr (VI) do processo de pintura das chapas de alumínio para Cr (III) com bissulfito de sódio, com posterior precipitação utilizando-se NaOH e formando hidróxido de cromo, altamente insolúvel em água. Nessa etapa, além do cromo precipitar uma série de metais contidos no efluente: Fe, Al, Ca, Mg, Zn, dentre outros, todos na forma de hidróxidos.

TABELA 23: Composição química do lodo crômico

Metais	Zn	Mn	Fe	Cr	Al	Ca	Mg
mg/L	5,0	1,8	1850,0	2491,8	1891,7	225,1	212,9

Seu aspecto físico pode ser observado na FIGURA 17.

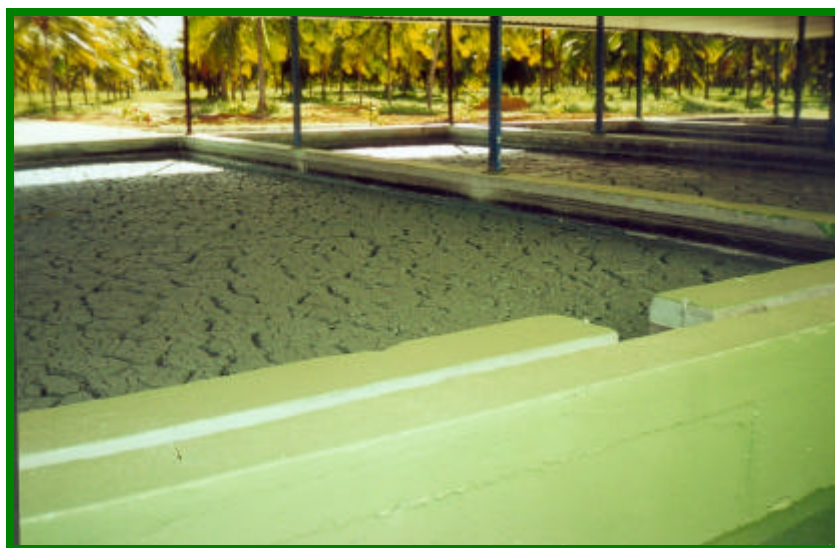


FIGURA 17: Aspecto físico do lodo crômico (Estado Físico: sólido aglomerado; Cor: verde; Odor: inodoro)

O lodo foi submetido a lixiviação conforme norma NBR-10005 e os resultados encontrados (TABELA 24), quando comparados aos valores permitidos segundo a legislação, demonstram que apenas o teor de fluoreto excedeu quase que duas vezes o permitido, o que o leva a ser classificado como resíduo classe I (perigoso), (NBR 10004).

TABELA 24: Lixiviação do Lodo Crômico segundo a NBR – 10004

Poluente	Limite máximo permitido no lixiviado (mg/L)	Extrato lixiviado (mg/L)
fluoreto	150	249

4.2.1 - PLANEJAMENTOS SEQUENCIAIS PARA O LODO CRÔMICO

Alguns estudos têm se realizado com lodo decorrente do tratamento de efluentes. MACCHI *et al.* (1991), para obter 90% de extração do cromo, fizeram seu estudo utilizando o H_2SO_4 concentrado no tempo de 24h. Vale salientar que o H_2SO_4 é bem mais agressivo ao meio ambiente e de custo mais alto que o HCl comercial utilizado nesse trabalho. Baseado nos estudos desses pesquisadores iniciou-se os experimentos de extração do cromo no tempo de 24h e variou-se a concentração do ácido clorídrico comercial (60; 80 e 100%v/v), obtendo-se os que se encontram na TABELA 25. Nesse caso obteve-se a extração de 89,9 a 99,6% de cromo, o que representa a extração de praticamente todo o cromo. Todo o resíduo foi praticamente solubilizado, não se realizando o ensaio de lixiviação para a determinação do teor de fluoreto.

TABELA 25: Resultados do primeiro planejamento para o lodo crômico

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr
60%24h1	2031,8	90,7
60%24h2	2013,9	89,9
80%24h1	2481,8	99,6
80%24h2	2399,6	96,3
100%24h1	2474,3	99,3
100%24h2	2449,3	98,3

Com o objetivo de reduzir o custo do processo, resolveu-se diminuir o tempo de contato do resíduo com o ácido (5 e 3h). JANDOVÁ *et al.* (2000) fizeram a extração do cobre em lodo galvânico em 4h, obtendo 84% de extração utilizando o H₂SO₄. Na TABELA 26 observa-se que a extração do cromo praticamente não variou em relação ao experimento anterior, obtendo-se de 87,5 a 99,7%, não havendo o ensaio de lixiviação para o fluoreto, considerando que praticamente todo o lodo se dissolveu também.

TABELA 26: Resultados do segundo planejamento para o lodo crômico

Experimentos	Cr(mg/l)	%ECr
60%5h1	2235,1	89,7
60%5h2	2217,7	89,0
80%5h1	2424,5	97,3
80%5h2	2384,6	95,7
100%5h1	2484,3	99,7
100%5h2	2389,6	95,9
60%3h1	2012,1	91,1
60%3h2	1857,4	87,5
80%3h1	2449,4	98,3
80%3h2	2429,5	97,5
100%3h1	2474,5	99,3
100%3h2	2407,0	96,6

No terceiro planejamento (TABELA 27), a concentração do ácido variou de 30 a 100% e o tempo de contato de 30 minutos e 1 hora, obtendo-se ainda desta vez entre 75,1 a 99,5% de recuperação. Apenas para valores de extração de cromo menores que 81,0% obteve-se concentração de fluoreto lixiviado (30,6 a 36,1 mg/l), ainda dentro dos valores permitidos pela NBR-10004.

TABELA 27: Resultados do terceiro planejamento para o lodo crômico

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	F_{lixiviado}(mg/L)
30%30min1	1896,2	76,1	36,1
30%30min2	1871,3	75,1	32,5
60%30min1	1598,6	81,2	32,0
60%30min2	2015,9	80,9	30,6
80%30min1	2417,0	97,1	----
80%30min2	2424,5	97,3	----
100%30min1	2459,4	98,7	----
100%30min2	2407,0	96,6	----
30%1h1	2005,9	80,5	32,2
30%1h2	1943,6	78,0	33,7
60%1h1	2175,3	87,3	----
60%1h2	1805,6	86,3	----
80%1h1	2446,9	98,2	----
80%1h2	2424,5	97,3	----
100%1h1	2444,4	98,1	----
100%1h2	2479,3	99,5	----

No último planejamento (TABELA 28) a concentração do ácido foi diminuída para 10%, e o tempo de contato passou a ser 10 e 30 minutos, obtendo-se uma recuperação entre 55,5 a 61,8%. Mesmo assim, neste caso, onde a recuperação de cromo não foi total e ainda restou um resíduo, o fluoreto no lixiviado não ultrapassou 47,7 mg/L, bem abaixo do limite

permitido pela norma. Como já foi dito, o Cr (III) é muito pouco solúvel em água, o que explica baixa a extração do cromo no resíduo.

TABELA 28: Resultados do terceiro planejamento para o lodo crômico

Experimentos	Cr(mg/L)	%ECr	F _{lixiviado} (mg/L)
10%30min1	1425,3	57,2	39,0
10%30min2	1539,9	61,8	43,9
10%10min1	1405,4	56,4	47,7
10%10min2	1382,9	55,5	45,9

Na FIGURA 18, bem semelhante a FIGURA 14 para o sal de cromatização, observa-se novamente que quanto maior a concentração do ácido e maior o tempo de contato maior o teor de cromo extraído.

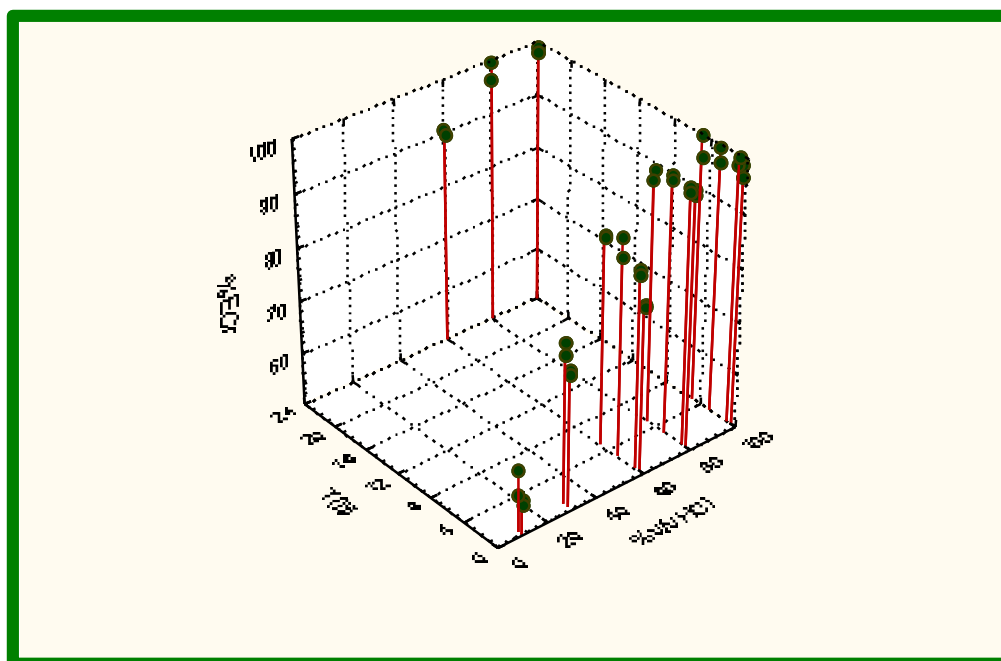


FIGURA 18: Estudo da %E_{Cr} para o lodo crômico por diferentes concentrações do HCl comercial (5; 10; 30; 60; 80 e 100%) e tempo de contato (10min @ 0,17h; 30min @ 0,5h; 1h; 3h; 5h e 24h)

4.3 – RECUPERAÇÃO DO CROMO NO SAL DE CROMATIZAÇÃO OU LODO CRÔMICO

O cromo presente no sal de cromatização e/ou lodo crômico não está puro e para recuperá-lo sem a interferência de alguns dos sais presentes, utilizou-se duas técnicas: oxidação do Cr (III) com peróxido de hidrogênio e extração líquido-líquido utilizando microemulsão.

4.3.1 – OXIDAÇÃO DO Cr (III) PARA Cr (VI)

O cromo nesses resíduos encontra-se na forma de cromato e hidróxidos insolúveis. Alguns oxidantes têm sido usados para recuperação de cromo em resíduos numa mistura com outros metais. MATHEW *et al.* (2000) utilizaram o hipoclorito de sódio, o ozônio e o peróxido de hidrogênio para oxidar o cromo em lodo galvânico. O uso de hipoclorito de sódio em excesso para realizar a oxidação do cromo envolveu pH alto (10), aquecimento de 50°C e agitação durante 1 hora. Não foi possível conseguir mais que 85% de recuperação do cromo como cromato. DUFFEY (1981) obteve uma completa recuperação de Cr(III) de um lodo contendo ferro, utilizando o hipoclorito de sódio. Nesse caso sugere-se que o ferro permanece insolúvel como hidróxido férrico e não na forma de cromato férrico, ou seja, nesse caso o ferro não compete com o cromo.

O hipoclorito de sódio, apesar de ser um agente oxidante bastante eficiente na oxidação do Cr (III), apresenta algumas implicações ambientais. Durante a reação de oxidação do Cr (III), a matéria orgânica presente poderá reagir com o cloro do hipoclorito, produzindo compostos organoclorados que são bastante prejudiciais ao meio ambiente (KAZI & COOPER, 2002; MACCHI *et al.*, 1991). A exposição do homem a esses compostos poderá causar câncer de rim, dores de cabeça, hiperqueratose (engrossamento da pele), hemorragia,

hepatomegalia (aumento do fígado), atrofia testicular e alteração do desenvolvimento embrionário (ROGAN & GLADEN, 1992; SAFE, 1984; RICE, 1999).

O ozônio configura-se como um oxidante mais forte que o hipoclorito, mas o custo é bem mais alto. MATHEW *et al.* (2000), utilizaram o ozônio para oxidação de Cr (III) em lodo, mas conseguiram apenas 67% de recuperação, concluindo que o uso de fortes oxidantes não aumenta a recuperação de cromo, e nesse caso a otimização da extração do cromo não foi realizada.

Com o objetivo de se estudar as melhores condições para oxidar o Cr (III) para Cr (VI) utilizando H_2O_2 , fez-se um planejamento fatorial 2^3 cujos resultados encontram-se na TABELA 29 a partir dos quais foram calculados os efeitos principais e as interações da TABELA 30. A completa oxidação do cromo nesse trabalho não foi conseguida, como pode ser visto na TABELA 29. Obteve-se um máximo de 92,5%, enquanto que MATTHEW *et al.*, 2000, obtiveram um máximo de 84%. Segundo esses autores isso pode ser devido à presença de polímeros de Cr (III) hidrolítico com o Cr-O-Cr ou com pontes do tipo Cr-OH-Cr ou mesmo a presença do ferro, que poderá vir a competir com o cromo, impedindo-o de ser oxidado. Segundo BALOGA & EARLEY (1961), o peróxido de hidrogênio não consegue oxidar estes polímeros facilmente. Não se pode deixar também de considerar a possibilidade de formação de cromato de cálcio que poderá precipitar e a formação de outras espécies em condições de não equilíbrio. O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante em condições alcalinas e não oferece perigo em relação à preservação ambiental, pois o seu produto de decomposição é água e oxigênio.

TABELA 29: Resultados da oxidação do Cr (III) para Cr (VI), baseados no planejamento experimental da TABELA13

Experimentos	t(min)	T(°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)	Cr ⁺⁶ (mg/L)	%Oxi Cr ⁺⁶
1	20	40	0,7	205,84	8,49
2	60	40	0,7	931,98	38,44
3	20	60	0,7	1421,48	58,63
4	60	60	0,7	1853,78	76,46
5	20	40	2,1	385,25	15,89
6	60	40	2,1	1894,75	78,15
7	20	60	2,1	1666,36	68,73
8	60	60	2,1	2253,57	92,95
9	40	50	1,4	1372,27	56,60
10	40	50	1,4	1184,85	48,87
11	40	50	1,4	1372,76	56,61

Analisando a TABELA 30, observa-se que só os efeitos principais são estatisticamente significativos. Isso quer dizer que quanto maior a temperatura, o tempo e a quantidade de H₂O₂ maior será a recuperação do cromo nesse experimento, sendo que a influência de um fator não é afetado pelos níveis dos outros, a um nível de 95% de confiança.

TABELA 30: Efeitos principais e interações calculados para o planejamento fatorial 2³ da oxidação do Cr (III), com seus respectivos erros padrão, expresso em %. Os efeitos estatisticamente significativos são mostrados em negrito

EFEITOS							
Média	t	T	[H ₂ O ₂]	tT	t[H ₂ O ₂]	T[H ₂ O ₂]	tT[H ₂ O ₂]
54,5±1,3	33,6±3,1	38,9±3,1	18,4±3,1	-12,5±3,1	9,7±3,1	-5,1±3,1	-6,5±3,1

Expressando esses resultados num cubo (FIGURA 19), resolveu-se investigar a parte posterior (destacada), visando encontrar condições mais econômicas, já que é nessa parte em que se encontram as melhores recuperações.

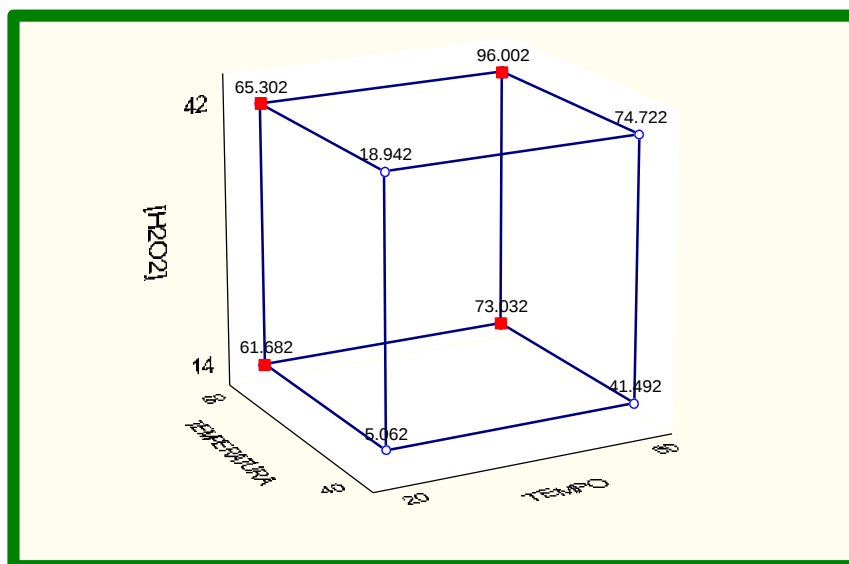


FIGURA 19: Gráfico cúbico das respostas da TABELA 30

Os resultados dos novos ensaios são mostrados na TABELA 31. Nas condições de (40min, 60°C, 1,4mol/L [H₂O₂]), obteve-se 92% de recuperação, resultado igual às condições (60min, 60 °C, 2,1mol/L [H₂O₂] mmol) do planejamento fatorial. Uma possível explicação é que, sendo a temperatura o fator mais importante talvez no tempo 40 minutos e 1,4mol/L de [H₂O₂] todo cromo disponível tenha sido oxidado a 60°C, pois uma temperatura alta leva a desidratação do precipitado coloidal.

TABELA 31: Segundo estudo das condições de oxidação do Cr (III) para Cr (VI)

Experimentos	t (min)	T (°C)	[H₂O₂] (mol/L)	Cr⁺⁶ (mg/l)	%Oxi Cr⁺⁶
12	40	60	1,4	2253,57	92,95
13	40	60	2,1	2123,14	87,57
14	60	50	1,4	1772,31	73,10
15	60	50	2,1	1829,53	75,46
16	60	60	1,4	2172,35	89,60

Segundo MACCHI *et al.*(1991), quando a razão molar Fe+Mg/Cr <0,8, o custo para oxidação é baixo, devido provavelmente ao caráter redutor do ferro, que entra na competição com o Cr(III). Neste trabalho a razão molar obtida foi de 1,4, necessitando-se de um excesso de peróxido de hidrogênio para a oxidação do Cr (III).

Na TABELA 32 temos os teores encontrados depois do processo oxidativo. Pode-se observar que os teores dos cátions remanescentes (Fe, Al, Mg e Ca) foram muito baixos, não comprometendo a pureza da solução obtida para utilização no processo. Isso porque a maioria dos metais precipitam como hidróxidos em pH alcalinos. O ferro presente no resíduo foi facilmente removido em pH 7-10. Em pH 10 a solubilidade do alumínio aumenta devido a formação de $Al(OH)_4^-$, mas mesmo assim grande parte do alumínio foi precipitado. Esses metais precipitados foram removidos por filtração (MACCHI *et al.*, 1991).

TABELA 32: Composição química da solução do lodo antes e depois do processo oxidativo (mg/L)

Metais	Zn	Mn	Fe	Cr	Al	Ca	Mg
Antes	4,6	1,4	1220,6	2424,5	1625	157,1	155,3
Depois	--	--	0,035	2287	5,65	1,774	--

4.3.2 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO MICROEMULSÃO

Analisando as TABELAS 33 e 34, verifica-se que a técnica de recuperação utilizando microemulsão conseguiu recuperar com bastante eficiência o Cr e o Al, não sendo entretanto seletiva. Isso porque no mesmo pH tem-se os dois metais. A partir do pH 2 a eficiência de recuperação foi alta para o Cr 92,3% e para o Al foi de 99,0, utilizando como cotensoativo o butanol. Não houve diferenças significativas entre o uso do butanol e álcool iso amílico como cotensoativos. O uso de microemulsão só seria possível nesse estudo após o processo de oxidação, pois obteria uma solução de cromo mais concentrada.

TABELA 33: Referente a concentração de Cromo

pH	Cr _{adicionado} (mg/L)	Cr _{amílico} (mg/L) _{extraído}	%E _{Cr amílico}	Cr _{butanol} (mg/L) _{extraído}	%E _{Cr butanol}
1	2424,5	2041,5	15,8	1643,8	32,2
2	2115,7	199,4	90,6	162,9	92,3
3	1685,2	91,2	94,6	80,9	95,2
4	1023,8	42,0	95,9	12,3	98,8
5	19,4	--	--	--	--
6	--	--	--	--	--

TABELA 34: Referente a concentração de Alumínio

pH	Al _{adicionado} (mg/L)	Al _{amílico} (mg/L) _{extraído}	%E _{Alamílico}	Al _{butanol} (mg/L) _{extraído}	%E _{butanol}
1	1625,0	1582,5	2,6	1603,8	1,3
2	1583,9	40,8	97,5	1,6	99,9
3	1420,1	2,8	99,9	1,0	99,6
4	1256,2	7,5	99,4	7,5	99,4
5	854,9	58,1	93,2	--	100
6	226,4	92,1	59,3	--	100

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES / PERSPECTIVAS

5 – CONCLUSÕES / PERSPECTIVAS

5.1 – CONCLUSÕES

- A metodologia empregada neste trabalho para a descontaminação do sal de cromatização e recuperação do cromo pode ser considerada como simples, econômica e ecológica pois utiliza pouca energia e reagentes de baixo custo. O principal aspecto para se recuperar o cromo, além do dano que pode causar ao meio ambiente quando descartado de forma irresponsável é que as fontes naturais desse elemento estão se exaurindo.
- Através dos planejamentos sequenciais pode-se encontrar condições satisfatórias de descontaminação do sal de cromatização 90% E_{Cr} (3h; 80% v/v HCl); $Cr_{\text{lixiviado}}$ 1,2 mg/L e fluoreto $_{\text{lixiviado}}$ 37,1 mg/L. Para o lodo crômico a melhor extração foi de 97,6% E_{Cr} (30min; 80% v/v HCl). Essas condições foram escolhidas a fim de tornar o processo de recuperação economicamente viável.
- Em todos os casos estudados do planejamento sequencial tanto para o sal de cromatização como no lodo galvânico, não houve valores de cromo ou fluoreto lixiviado que caracterizasse o resíduo resultante como perigoso, classe I.
- Através da técnica de oxidação e realizando planejamento fatorial 2^3 com ponto central nas variáveis tempo (20, 40 e 60min), temperatura (40, 50 e 60°C) e concentração do peróxido de hidrogênio (0,7, 1,4 e 2,8 mol/L), conseguiu-se recuperar cerca de 92% de Cromo em (60min, 60°C e 2,1 mol/L). Essa mesma recuperação conseguiu-se em condições mais econômicas

realizando-se ensaios adicionais, (40min, 60 °C e 1,4 mol/L). A pureza do cromo após a oxidação é suficiente para sua utilização nas indústrias metalúrgicas.

- A microemulsão foi ineficiente na recuperação seletiva do cromo, uma vez que em pH 2,0, mesmo obtendo-se níveis altos de recuperação de cromo (92%), o alumínio também está em nível alto (99%). A separação do cromo dos demais metais presentes é possível através da oxidação com o peróxido. A grande vantagem do uso da microemulsão é que o cromo é recuperado numa solução mais concentrada, podendo ser usado não só nas indústrias galvânicas, mas em outras indústrias.
- O processo completo envolvendo a extração e recuperação do cromo em lodo proveniente do tratamento de efluentes e sal proveniente do processo galvânico está sumarizado na FIGURA 20.

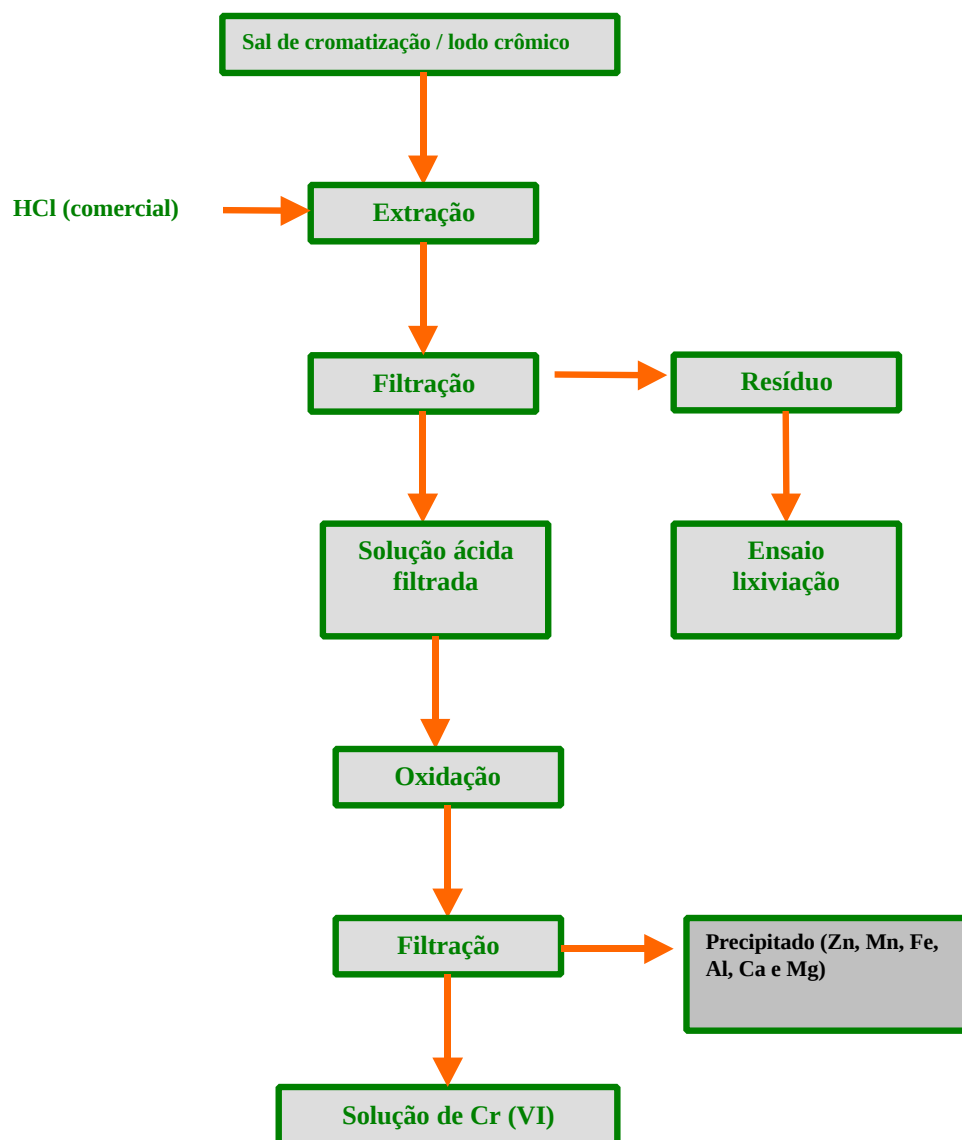


FIGURA 20: Esquema do processo para a recuperação do cromo

5.2 – PERSPECTIVAS FUTURAS

- Separar, por oxidação, o Cromo e o Alumínio do microemulsionado.
- Desenvolver uma metodologia de recuperação também para o alumínio, já que no lodo crômico e no sal de cromatização esse elemento apresenta-se em grande concentração.
- Realizar um estudo de recuperação do Cromo e Alumínio no efluente líquido antes do tratamento de precipitação química, impedindo a formação desse grande passivo do lodo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJMAL, M.; NOMANI, A. A.; AHMADA, A. – *Acute toxicity of chrome electroplating Wastes to microorganisms: adsorption of chromate and chromium (VI) on a mixture of clay and sand*. Water Air Soil Pollut, Vol. 23, p. 119-127, 1984.

AJMAL, M.; RAO, R.A.K.; SIDDIQUI. – *Studies on removal and recovery of Cr (VI) from electroplating wastes*. Water Research, Vol. 30, p. 1478-1482, 1996.

AJMAL, M.; SULAIMAN, A. M.; KHAN, A.H. – *Surface Entrapment of toxic metals from electroplating Waste and their possible recovery*. Wat. Air Soil Pollut, Vol. 68, p. 485-492, 1993.

ANDERSON, R. A. – *Essentiality of chromium in humans*. Sci. Total Envir, No 86, p. 75-81, 1989.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition, New York, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT, *NBR 10.004-Resíduos*. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT, *NBR 10.005-Lixiviação de resíduos*. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT, *NBR 10.006-Solubilização de resíduos*. Rio de Janeiro, 1987.

BALOGA, M.R.; EARLEY, J.E. – *The Kinetics of the oxidation of Cr (III) to Cr (VI) by hydrogen peroxide*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 83, p. 4906-4909, 1961.

BARROS, E. L. - *Extração de cobre utilizando microemulsão: Otimização e Modelagem*. Dissertação de mestrado, UFRN, 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. – *Como Fazer Experimentos*. In: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 2001.

BARTLETT, R.; JAMES, B. – *Behavior of Chromium in soils. III. Oxidation*. Journal of Environmental Quality, Vol. 8, p. 31-36, 1979.

BORGES, A.; SOARES, R.; AMARAL, V. – *Solidificação / Estabilização de Lodos Galvânicos (Metais: cromo e zinco) em matrizes de cimento portland*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, p.1-9, 1999.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E. – *Manual de Tratamento de Águas Residuárias*, 18ª Edição, CETESB, 1979.

CASTRO, D.T.; DANTAS, A.A.; LEITE, R.H.; - *Extracción de cromo (III) mediante de carboxilatos obtenidos de aceites vegetables*. Chile: Información Tecnológica, Vol.8, p. 143-149, 1997.

CHERNICHARO, C.A.L and von SPELING, M. – *A new approach for ambiental control industry*. Proceedings of International Seminary of Tendencies in Simplified Treatment of Domestic and Industrial WasterWater, Brazil, p. 158-166, 1996.

CHMIELEWSKI, A. G.; URBANSKI, T.S.; MIGDAL, W. – *Separation technologies for metals recovery from Industrial Wastes*. Hydrometallurgy, Vol. 45, p. 333 – 344, 1997.

CHUAN, M. C.; LIU, J. C. – *Release behavior of chromium from tannery sludge*. Wat. Res., Vol. 30, N^o 4, p. 932-938, 1996.

COOPER, W. J.; ZIKA, R. G. – *Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and groundwaters exposed to sunlight*. Science, Vol. 220, p. 711-712, 1983.

CORBITT, R. A. Standard Handbook of Environmental Engineering. McGraw-Hill, New York, 1990.

DANILOV, F. I.; VELICHENKO, A. B.; LOBODA, S. M.; SHALAGINOV, V. V.; SHUB, D. M. Soviet Elektrochem., Vol. 25, p. 224, 1989.

DEAN, J.; LANOUILLE, K. H. – *Removing Heavy Metals from Wastewaters*. Environmental Science & Technology, Vol. 06, No. 6, p. 518-522, 1972.

DUFFEY, J. G. – *Chrome Recovery from ferric chromic hydroxide by oxidation to dichromate*. Consumer and corporate Affairs Canada. Canada: Andco Environmental Processes, Inc, 1981.

EARY, L. E.; RAI, D. – *Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide*. Environ. Sci. Technol, Vol. 21, p. 1187-1193, 1987.

FENDORF, S. E.; FENDORF, M.; SPARKS, D. L.; GRONSKY, R. – *Inhibitory mechanism of chromium (III) oxidation by MnO₂*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 153, p. 37-54, 1992.

FENDORF, S. E.; ZASOSKI, R. J. – *Chromium (III) oxidation by d - MnO₂*. Environmental Science & Technology, Vol. 56, p. 79-85, 1992.

FENKE, K. – *Die Chromaufnahme durch kulturpflanzen bei Verwendung chromhaltiger Dungemittel*, 1997. (Dissertação, Universidade de Bonn).

FRANCO, G. – *Process to recover poles or other elements of impregnated wood and the respective impregnation substances in solution form, and regenerate said solution*. European Patent EP 0774330A1, 1997.

FUNG, Y. S.; SHAM, W. C. *Analyst*, Vol. 119, p. 1029, 1994.

GALMÉS, P. J. *Química Inorgânica*, 2ª edição, Salvat Editores S. A., 1955.

GAUGLHOFER, J.; BIABCHI, V. – *Chromium In: Metals and their compounds in the environment*. Edited by E. Merian. VCH, Weinheim, Germany, p. 853-878, 1991.

GOLOMB, A. – *Application of reverse osmosis to electroplating Waste treatment*. Plating, Vol. 59, p. 316, 1972.

GOYER, R. A.- *Toxic effects of metals. In casarett 7 Doull's Toxicology*. The Basic sciences of poison, 5th editions, Mc Graw – Hill, Health Professions Divisions, ISBN 0071054766, 1996.

GUNTHER, W. – *Área contaminada por disposição inadequada de resíduos industriais de galvanoplastia*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, p.2655-2664, 1999.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.; ARVINE, E. *Waste Water Treatment*. Springer – Verlag, Berlin, 1995.

HOAR, T.P.; SHULMAN, J.H. *Nature*, 152, p. 102, 1943.

HOWLAND, J. J.; CALVIN, M. J. *Chem. Phys*, Vol. 18, p. 239, 1950.

IYENGAR, G.V. – *Nutritional chemistry of chromium*. *Sci. Total. Envir*, No 86, p. 69-74, 1989.

JADHAR, D. S.; TUREL, Z. R. *J. Radioanal. Nucl.Chem*, Vol. 177, p. 185, 1994.

JANDOVÁ, J.; STEFANOVÁ, T.; NIEMEZYKOVÁ, R. – *Recovery of Cu - Concentrates from Waste galvanic copper sludges*. *Hydrometallurgy*, Vol. 57, p. 77-84, 2000.

KAHLWEIT, M.; BUSSE, G.; FAULHABER, B. – *Preparing microemulsions with lecithins*. Langmuir, Vol. 11, No. 5, p. 1576-1583, 1995.

KANEMOTO, S.; SAIMOTO, H.; OSHIMA, K.; WOZAKI, H. Tetrahedron Lett, Vol. 25, p. 3317, 1984.

KAZI, F. K. M.; COOPER, P.A. – *Rapid-extraction oxidation process to recover and reuse copper chromium and arsenic from industrial wood preservative sludge*. Waste Management, Vol. 22, p. 293-301, 2002.

KELLER, W.; CHERNICHARO, C.; LAUFFER, J.; MOREIRA, R. – *O cromo nos resíduos sólidos de curtumes – imobilização em materiais cerâmicos*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, p. 1759-1768, 1999.

KIMBROUGH, D. E.; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAL, L.; MABUNI, C. – *A critical assessment of Chromium in the Environment*. Critical Reviews in Environmental Science and technology, Vol. 29, No.1, p. 1-46, 1999.

LANGLAIS, J.L. – *Aluminium toxicity versus chromium toxicity*. A review plus some pertinent observation. J.A.L.C.A, No. 86, p. 412-441, 1991.

LANOUILLE, K. H.; PAULSON, E. G. – *Treatment of Heavy Metals in Waste Waters*. Poll. Eng, Vol. 8, No.10, p. 55-57, 1977.

LEE, J.D. - Química Inorgânica não tão concisa, Edgard Blucher LTDA, 1996.

LEITE, R.H. - *Extração de cromo de efluentes de curtume utilizando microemulsão*. Dissertação de mestrado, UFRN, 1995.

LEITE, R.H. *Extracción de cromo (III) mediante de carboxilatos obtenidos de aceites vegetales*. Chile: Información Tecnológica, V.8, p. 143-149, 1997.

LEUNG, R.; SHAH, D.O. - *Solubilization and phase equilibria of water – in –oil microemulsion*. J. Colloid and Interface Sci, V.120, p. 321-329, 1987.

LIN, Y.; WALLACE, G. Anal. Lett, Vol. 23, p. 1477, 1990.

LOWENHEIM, F. A. Electroplating, McGraw Hill, New York, 1978.

LUMETT, G. J.; RAPKO, B. M. – *Removal of Chromium from Hanford Tank sludges*. Separation Science and technology, Vol. 34, p. 1495-1506, 1999.

MACCHI, G.; PAGANO, M.; PETTINE, M.; SANTORI, M.; TIRAVANTI, G. – *A Bench study on chromium recovery from tannery sludge*. Wat. Res, Vol.25, No 8, P. 1019-1026, 1991.

MARUYAMA, E. – *Metals removal by Physical and Chemical Treatment Process*. J. of Water Poll. Contr. Fader, Vol. 47, No. 5, p. 962-975, 1975.

MATTHEW, G; BEATTIE, J.;KENNEDY, B. – *Recovery of Chromate from electroplating sludge*. Waste Management & Research, Vol. 18, p. 380-385, 2000.

MORITA, T & ASSUMPÇÃO R.M. Manual de Soluções, Reagentes & Solventes, 2ª edição, Edgard Blucher LTDA, 1995.

MUKHERJEE, A.B. – *Chromium in the environment of Finland*. The Science of the Total Environment, Vol. 217, p. 9-19, 1998.

OHLWELLER, O. A. Química Inorgânica, Vol.II, Edgard Blucher LTDA, 1973.

OUTRIDGE, P. M.; SCHEUHAMMER, A. M. – *Bioaccumulation and Toxicology of chromium: implications for wild life*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 30, p.31-77, 1993.

PANSWAD, T.; CHAVALPARIT,O.; YAOWANUD, S.; CHAROENWISEDSIN, S. – *A Bench-Scale Study an chromium recovery from tanning Wastewater*. Wat. Sci. Tech, Vol. 31, No. 9, p. 73-81, 1993.

PETTINE, M.; MILLERO, F.J. – *Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide*. Limnology and Oceanography, Vol.35, p. 730-736.

PETTINE, M.;MILLERO, F.J.; La NOCE, T. – *Cr (III) interactions in sea water through its oxidation kinetics*. Mar. Chem. In press, 1991.

PLETCHER, D.; TAIT, S. J. J. Appl. Electrochem, Vol. 11, p.463, 1981.

PLETCHER, D.; TAIT, S. J. J. Chem. Soc, Perkins II, Vol. 6, p. 788, 1979.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. - *Industrial Electrochemistry*. Chapman & Hall, 12^a Edição, Londres, p. 364, 1990.

RAMOS, A.C. - *Extração de tungstênio utilizando microemulsão*. Dissertação de mestrado, UFRN, 1996.

RICE, D. C. – *Behavioral impairment produced by low level post natal PCB exposure in monkeys*. Environmental Research Section A 80: S113-S121, 1999.

RICHARD, F. C.; BOURG, A.C..M. – *Aqueous geochemistry of Chromium: a review*. Wat. Res, Vol. 25, No.7, p. 807-816, 1991.

RICO, I. - *Les Microemulsions: Definition et Application Pratiques*. J.Chem. Phys, 80, p.155-370, 1983.

ROCHA, A. A. – *A história do Lixo*. In: São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente . Resíduos sólidos e Meio Ambiente no estado de São Paulo, São Paula, p. 15-22, 1993.

ROGAN, W. J.; GLADEN, B.C. – *Neurotoxicology of PCBs and related compounds*. Neurotoxicology, Vol. 13, p. 27-36, 1992.

ROUSE, J. – *Removal Heavy Metals from Industrial Effluents*. J. of Environmental. Divis, 1976.

SAFE, S. – *Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry toxicology and mechanison of action*. CRC critical Reviews of Toxicology, Vol 13, No. 4, p. 319-395, 1984.

SCHROEDER, D.C.; LEE, G.F. – *Potential transformations of chromium in natural waters*. Water Air Soil Pollution, Vol. 4, p. 355-65, 1975.

SHARMA, K.; MEHROTRA, R. N. Transition Met. Chem, p. 14-48, 1989.

SOARES, R.S.; ROSA, L. S.; JÚNIOR, C. B. – *Modelagem do grau de lixiviação de resíduos industriais*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, p.1790 -1795, 1999.

SOBRINHO, F. V. – *Controle Ambiental em Galvonaplastia*. Meio Ambiente Industrial, No.15, p. 26-33, 1998.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ,B. Anal. Chem, Vol. 64, p. 3101, 1992.

STOLL, B.; BIDONE, A. R.; POVINELLI, J. – *Caracterização Físico-Química de lixiviados de serragens e aparas de couros dispostas em células de aterros sanitários*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, p.2045-2054, 1999.

SWIFT, E.H. J.Am.Chem.Soc, v.46, p.2375-2381, 1924.

SZYMANOWSKI, J. *Kinetics of extraction in typical and micellar system*, ISEC, 1996.

TIRAVANTIET, G.; PETRUZZELLI, D.; PASSINOR, R. *Low and non Waste technologies for metals recovery by reactive polymers*. Waste Management, Vol. 16, No. 7, p. 597-605, 1996.

UNEP – *Tanneries and the environment. A technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations*. Technical Report Series No 4. United Nations Environment Programme Industry and Environment Office, 1991.

USPHS – *Toxicological profile on CD-ROM*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997.

VOGEL, I.A – *Química Analítica Qualitativa*, 5ª edição, Editora Mestre Jou, 1981.

VOKAL, H.; HELLSTEN, A.; HENRIKSSON, A.; SUNDBORN, M. – *Chromium*. USIP Report, p. 21-75, 1975.

WILMOTH, R.C.; HUBBARD, S. J.; BURCKLE, J. O.; MARTIN, J.F. – *Production and processing of metals: their compounds in the Environment*. Occurrence, Analysis and Biological Relevance, VCH, Weinheim. Germany, p. 19-65, 1991.

WINSOR, P.A. *Hydrotropy, Solubilization and Related emulsification processes IX*. Trans. Faraday Sec, 1948.

ZIKA, R. G.; SALTZMAN, E.; COOPER, W.J. – *Hydrogen Peroxide concentration in the Peru up wellingarea*. Mar. Chem, Vol. 17, p. 265-275, 1985.