

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
SÃO PAULO - CAMPUS SUZANO**

Bacharelado em Química Industrial

EDUARDO MELO SILVA FREITAS

LUCAS ESTEVÃO PACUCONE

THIAGO ALEXANDRE COSTA MAIA

**DO LABORATÓRIO À ESTAÇÃO DE TRATAMENTO: ESTRATÉGIAS
EM FUNÇÃO DO pH PARA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

SUZANO

2023

EDUARDO MELO SILVA FREITAS
LUCAS ESTEVÃO PACUCONE
THIAGO ALEXANDRE COSTA MAIA

**DO LABORATÓRIO À ESTAÇÃO DE TRATAMENTO: ESTRATÉGIAS
EM FUNÇÃO DO pH PARA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Bacharelado em Química Industrial do IFSP de Suzano orientado pela prof. Fabrício Bruno Mendes, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharelado em Química Industrial.

SUZANO

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Suzano

Freitas, Eduardo Melo Silva

Do laboratório à estação de tratamento: estratégias em função do pH para remoção de cromo hexavalente / Eduardo Melo Silva Freitas, Lucas Estevão Pacucone, Thiago Alexandre Costa Maia. -- Suzano, 2023.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Suzano.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Bruno Mendes

Descritores: 1. Cromo hexavalente. 2. Processos de tratamento. 3. Volume de Lodo. 4. Presença de cor. I. Freitas, Eduardo Melo Silva. II. Pacucone, Lucas Estevão. III. Maia, Thiago Alexandre Costa. IV. Título.

CDD 680

SZN/CBI12/23 - Bibliotecário responsável: Luís Carlos Pereira CRB-8/7384

EDUARDO MELO SILVA FREITAS
LUCAS ESTEVÃO PACUCONE
THIAGO ALEXANDRE COSTA MAIA

**DO LABORATÓRIO À ESTAÇÃO DE TRATAMENTO: ESTRATÉGIAS
EM FUNÇÃO DO pH PARA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso Bacharelado em Química Industrial do IFSP
de Suzano orientado pela prof. Fabrício Bruno
Mendes, como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharelado em Química Industrial.

Aprovado em _____ de _____ de _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabricio Bruno Mendes

Prof. Dr. Paulo Renato de Souza

Prof. MSc. Luan Costa Ciavdar Ruiz

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que ainda têm um pingão de esperança e não desistirão de nosso futuro. Àqueles que (ainda) vêm como promissores nossos esforços e se engajam em fazer do mundo um lugar para além do dinheiro. Nós dedicamos estes estudos aos bravos que, dia após dia, arduamente trabalharam para impedir o colapso de nosso ecossistema e também aos presentes e futuros guerreiros que garantirão a sustentabilidade e o equilíbrio em nosso amado planeta.

Dedicamos todos nossos esforços à comunidade de cientistas de todo o mundo.

Dedicamos nossos esforços à ciência.

AGRADECIMENTO

Agradecemos a Deus, por dar-nos toda a força, ânimo e coragem para alcançarmos nossa meta. Ressaltamos o apoio da nossa Orientação e todos envolvidos no nosso projeto de Conclusão de Curso. Aos nossos familiares e colegas de classe. Os professores que fizeram parte desta trajetória. E por fim, nossa Instituição de Ensino.

“O universo ajudará, guiará, apoiará e fará até milagres a seu favor. Mas, primeiro, você tem que se comprometer.”

T. Harv Eker

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso visa buscar alternativas, e/ou melhorias de processos de tratamento efluentes industriais oriundos da indústria galvânica com o foco no tratamento do metal tóxico (Cromo Hexavalente, Cr^{6+}). Diante disso, buscou-se investigar a variável pH na redução química do Cromo Hexavalente (Cr^{6+}), onde por sua vez, quantificou-se algumas informações como: custo final de processo, tempo de reação e viabilidade econômica. Em escala laboratorial, separou-se 1 litro de uma amostra contaminada com cromo hexavalente para os ensaios em diferentes regiões de pH para a redução química (2,3,4,5,6,7 e 8), reduziu-se o material com metabissulfito de sódio e após a respectiva reação, realizou-se a etapa de físico-químico do material. Para isso, dosou-se agente alcalinizante hidróxido de cálcio 30% e agente coagulante PAC 18, realizando a floculação em pH 10,0 para completa precipitação do cromo trivalente (Cr^{3+}). Os resultados mostraram um melhor aproveitamento cinético e de eficiência no tratamento em regiões de pH próximo à 2,0. No entanto, conforme soube-se o pH, constata-se uma maior dificuldade e aumento no tempo de reação, onde por sua vez, adquiriu-se uma água com maior valores de DQO (demanda química de oxigênio) e aumento significativo nos valores de produto químico consumido, além do aumento do volume de lodo e presença de cor.

Palavras-chave: Cromo Hexavalente; Processos de Tratamento; Volume de Lodo; Presença de cor;

ABSTRACT

This undergraduate thesis aims to explore alternatives and/or improvements in the treatment processes of industrial effluents from the galvanic industry, with a focus on treating the toxic metal (Hexavalent Chromium, Cr^{6+}). In light of this, the study investigated the pH variable in the chemical reduction of Hexavalent Chromium (Cr^{6+}), quantifying various aspects such as the final process cost, reaction time, and economic viability. On a laboratory scale, a 1-liter sample contaminated with hexavalent chromium was separated for tests at different pH levels for chemical reduction (2,3,4,5,6,7, and 8). The material was reduced with sodium metabisulfite, and after the respective reaction, the physicochemical step of the material was conducted. To achieve this, a 30% calcium hydroxide alkalizing agent and a coagulating agent PAC 18 were dosed, and flocculation was performed at pH 10.0 for the complete precipitation of trivalent chromium (Cr^{3+}). The results showed better kinetic utilization and efficiency in treatment at pH levels close to 2.0. However, as the pH increases, greater difficulty and an increase in reaction time are observed, resulting in water with higher Chemical Oxygen Demand (COD) values and a significant increase in the consumption of chemicals, as well as an increase in sludge volume and the presence of color.

Keywords: Hexavalent Chromium; Treatment Processes; Sludge Volume; Presence of Color.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Metal branco prateado, cristalino e resistente à corrosão	17
Figura 2: Características de cromo trivalente com coloração esverdeada contém a presença de cloretos, visualizado em um Béquer de 1L	18
Figura 3: Características de cromo trivalente com coloração violeta evidenciando ausência de Cloretos.....	19
Figura 4: Aspecto da solução afirma-se elevada concentração de cromato de sódio.	19
Figura 5: característica no aspecto da solução onde o anión de dicromato de sódio é maior em meio ácido	20
Figura 6: Interações do cromo, onde ocorre o seu ciclo de forma natural.	24
Figura 7: Interações de cromo produzido em decorrência das atividades industriais.	24
Figura 8: Fluxograma do processo da indústria de galvanização	26
Figura 9: Relação pH x Tempo de Reação	35
Figura 10: Efluente bruto e após sofrer redução, nos pH 2,3,4,5,6,7 e 8	37
Figura 11: Efluente clarificado em pH 10. Das amostras de pH 2,3,4,5,6,7 e 8	38
Figura 12: Relação pH e custo de tratabilidade.....	42

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do cromo e de alguns compostos selecionados	20
Tabela 2: Comparativo pH x mV em águas sem compostos oxidantes	34
Tabela 3: Faixa de Sedimentação	34
Tabela 4: Consumo de Produtos Químicos	35
Tabela 5: Consumo de Produtos Químicos	36
Tabela 6: Demanda Química de Oxigênio	36
Tabela 7: Custo de insumos para pH igual a 2,0	39
Tabela 8: Custo de insumos para pH igual a 3,0	39
Tabela 9: Custo de insumos para pH igual a 4,0	40
Tabela 10: Custo de insumos para pH igual a 5,0	40
Tabela 11: Custo de insumos para pH igual a 6,0	41
Tabela 12: Custo de insumos para pH igual a 7,0	41
Tabela 13: Custo de insumos para pH igual a 8,0	42
Tabela 14: Fornecedores dos produtos químicos utilizados	42

LISTA DE SÍMBOLO E SIGLAS

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	Tetraquodictlorocromato
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	Pentaquomonocloromato
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaquocromato III
<LQ	Menor que o Limite Quantitativo
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de alumínio
BaCrO_4	Cromato de bário
CaCrO_4	Cromato de cálcio, <i>Cromato de cálcio</i>
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Hidróxido de Cromo III
Cr^{2-}	Íon Cromoso
Cr_2O_3	Óxido de cromo III
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Íon dicromato
Cr^{3+}	Cromo Trivalente
CrO_3	Trióxido de cromo
Cr^{6+}	Cromo Hexavalente
CrO^{2-}	Íon Cromito
CrO_4^{2-}	Íon Cromato
ETAS	Estação de tratamento de água
ETE's	Estação de tratamento de esgoto
FeCl_3	Cloreto férrico, Cloreto férrico
g/kg	Gramas por quilograma
HCrO_4	Ácido Crômico
kg	Kilograma

kg/ano	Kilograma por ano
mg/kg	Miligramas por kilogramas
mV	milivolts
ORP	Potencial de redução de oxidação
PAC	Policloreto de Alumínio
Pb	Chumbo
PbCrO ₄	Cromato de chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
Zn	Zinco
µg/L	Microgramas por litro
µg/m ³	Micrograma por metro cúbico

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo Geral	15
1.2	Objetivos Específicos	15
2.0	DESENVOLVIMENTO	16
2.1	Cromo	16
2.2	Cromo no meio ambiente	17
2.2.1	Principais compostos de cromo	17
2.3	Produção, consumo e uso natural de cromo	21
2.4	Produção, consumo e uso industrial de cromo	23
2.5	Cromagem	25
2.6	Indústria de galvanoplastia	25
2.7	Efluentes de galvanoplastia	27
2.7.1	Efluentes líquidos.....	27
2.7.2	Tipos existentes de tratamento.....	28
2.8	Toxicidade do cromo	29
2.9	Legislação ambiental	30
3.0	PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1	Materiais e método.....	32
3.1.1	Materiais	32
3.1.2	Reagentes.....	32
3.1.3	Equipamentos	32

3.2	Remoção do cromo hexavalente.....	32
3.3	Procedimento	33
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.0	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS.....	44

1.0 INTRODUÇÃO

Uma das principais metas hoje, quando tratamos da indústria química, é atingir a sustentabilidade de maneira a não diminuir, ou até mesmo a aumentar, os lucros das empresas, sobretudo redução no tempo, em determinada operação unitária ou processo químico. Portanto, a sustentabilidade hoje se torna algo necessário e primordial em qualquer setor químico, para que as vertentes relacionadas com a preocupação ambiental estejam estabelecidas. Desde a antiguidade, a espécie humana buscou por artifícios e meios para sua sobrevivência e, hoje, século XXI, a produção industrial tornou-se avançada e o tempo um dos maiores parâmetros controlados em diversos processos industriais, seja na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética, galvanoplastia, saneantes, tratamento de água, tintas etc. Tanto em reatores químicos ou operações unitárias, pode-se medir a eficiência de um processo industrial relacionando o tempo empregado para sua operação com sua respectiva eficiência e eficácia depois do processamento, isso inclui a qualidade do produto formado, o custo utilizado, utilidades necessárias para a elaboração do trabalho, valores obtidos para rendimento teórico e prático envolvidos, para a síntese ou realização da operação unitária.

Tendo em vista essa situação, o presente trabalho aborda a indústria de galvanoplastia, com um olhar voltado para o resíduo líquido gerado no decorrer do processo de cromação. O Cromo Hexavalente (Cr^{6+}) apresenta-se em efluentes galvânicos na forma de íon Cromato (CrO_4^{2-}), e o mesmo tem como característica elevada toxidez tanto ambiental quanto para a saúde humana, com propriedade intrínsecas do material. A partir dessa situação, o descarte de efluentes galvânicos são minuciosos e controlados rigorosamente por órgãos ambientais a fim de diminuir efetivamente riscos e impactos ambientais gerados por tal contaminante, seja no solo ou em cursos hídricos. Industrialmente, o efluente contaminado com Cromo Hexavalente deve passar por um processo de redução, onde o íon, cujo número de oxidação é 6+ (Cr^{6+}) é reduzido na presença de um agente redutor a Cromo Trivalente (Cr^{3+}), esse por sua vez pode ser precipitado em pH alcalino, formando por sua vez o insolúvel e precipitado Hidróxido de Cromo III $\text{Cr}(\text{OH})_3$ menos tóxico que o grupo molecular presente antes do processo de redução química. A partir dessas informações, torna-se necessário investigar as possíveis variáveis que

retardam ou aceleram o processo de redução do cromo hexavalente presente nos efluentes galvânicos, mantendo o mesmo agente redutor ao longo do processo.

O presente estudo visa traçar parâmetros de pH para a realização da redução do cromo hexavalente, realizando uma otimização e redução de custos na empresa que irá realizar o tratamento do material, uma vez que, quanto menor o tempo empregado na operação, com uma elevada taxa de eficiência e eficácia, melhor serão os resultados obtidos, sejam eles técnicos, financeiros, ambientais, e de geração de resíduos.

1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um estudo em escala laboratorial, visando melhorias em processos existentes, baseando-se na influência do pH, no tratamento de efluentes provenientes da indústria galvânica, com ênfase na redução de cromo hexavalente.

1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da mudança do pH em termos de cinética;
- Observar mudanças no aspecto da água;
- Qualidade da água pós-tratamento;
- Tempo de Reação;
- Volume de lodo gerado no final de processo;

2.0 DESENVOLVIMENTO

2.1 Cromo

De acordo com Araujo (2006), “A estabilidade do cromo depende do seu estado de oxidação”. “Ele apresenta estados de oxidação de -2 até +6. Sua oxidação vai depender de algumas condições como potenciais redox, pH entre outros. O tipo mais comum do cromo na natureza é na forma de Cr^{3+} , assim ele está no estado de maior estabilidade e é responsável por possuir maiores quantidades de compostos” (KAWA, 2014). Conforme Araujo (2006), “Ele se apresenta na forma de hidróxido de cromo III [$\text{Cr}(\text{OH})_3$] ou óxido de cromo III, também conhecido como “*cromo verde*” (Cr_2O_3). Quando se encontra cromo na forma Cr^{6+} geralmente é decorrente de atividades de indústrias, como as de galvanização”. “curtume e de metalúrgicas” (KAWA, 2014).

“O cromo trivalente é insolúvel e menos tóxico quando comparado ao cromo hexavalente, este quando se apresenta em forma solúvel, dicromato ou cromato, oferece risco ao meio ambiente, e seus resíduos galvânicos lançados em aterros, são normalmente reduzidos por matéria orgânica para a forma trivalente como hidróxido, ocorrendo em pH neutro”. (AMBIENTE BRASIL, 2005 citado por ARAÚJO, 2006).

“A forma mais tóxica do cromo é hexavalente, que ocorre como o cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato” ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (MELLA, 2013). “O cromo (VI) está presente em meio neutro ou alcalino, em resíduos e solos, em pequenas quantidades, como ânion cromato (CrO_4^{2-}) solúvel ou sais cromatos – cromatita (CaCrO_4), cromato de chumbo (PbCrO_4) e como cromato de bário (BaCrO_4). Quando na forma hexavalente o cromo é um dos principais metais perigosos e tóxicos para o meio ambiente” (ARAÚJO, 2006). “E para a saúde humana afetando a pele e vias respiratórias, e ainda sendo cancerígeno” (KAWA, 2014).

Segundo Araújo (2006). “O cromo é um metal que se destaca dos demais no tratamento de superfícies metálicas, por ser utilizado para fins decorativos, dar brilho as peças com uma grande reflexibilidade, mas acima de tudo pela sua capacidade de resistência à corrosão, já que o mesmo não sofre reação química por intermédio do oxigênio, umidade, ou outros agentes presentes na atmosfera. Esses fatores são essenciais para a escolha do cromo pelas indústrias”.

Cromo Verde: “Característica mencionada devido à coloração do composto, não se relaciona com autossustentável”.

2.2 Cromo no meio ambiente

O cromo se encontra na natureza de diversas formas, sendo importante evidenciar neste tema abordado, compreendendo como é seu comportamento no meio ambiente.

2.2.1 Principais compostos de cromo

De acordo com Russel (1982), “O cromo é um metal branco prateado, cristalino e resistente à corrosão, onde pode-se visualizar na Figura 1. Seu radical tem origem grega e significa cor”. “O metal de transição é solúvel em ácido clorídrico ou sulfúrico” (VOGEL, 1981) “e passivo em ácido nítrico” (RUSSEL, 1982).

Figura 1: Metal branco prateado, cristalino e resistente à corrosão.



Fonte: CHANG, 1994.

A configuração eletrônica final do átomo de cromo ($3d^5 4s^1$) permite uma gama de estados de oxidação. Segundo Russel (1982), “o cromo apresenta-se em estados de oxidação que vão de -2 a +6”. “Citam os estados divalente (+2), trivalente (+3) e hexavalente (+6) como os mais comuns e estáveis em solução aquosa”. (BARD et. al., 1985),

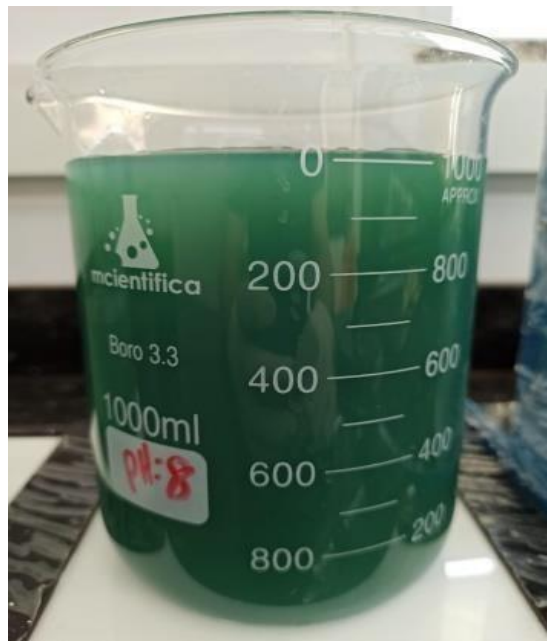
O íon cromoso (Cr^{2+}) tem coloração azulada por ser um íon hexaquo de cor azul (RUSSEL, 1982). De acordo com Vogel (1981), “o cromo divalente é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente na presença de oxigênio atmosférico e que o mesmo decompõe a água lentamente com a formação de hidrogênio”.

Portanto, devido a sua instabilidade, o mesmo não será abordado.

Em água, o cátion crômico (Cr^{3+}) aparece-se na forma de diferentes complexos de coloração verde ou violeta (VOGEL, 1981).

Em soluções verdes, há formação do complexo pentaquomonoclorocromato III, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, ou do complexo tetraquodichlorocromato, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Contudo, a presença de cromo trivalente com coloração esverdeada exige a presença de cloretos, podendo observar na figura 2.

Figura 2: Características de cromo trivalente com coloração esverdeada contém a presença de cloretos, visualizado em um Béquer de 1L.



Portanto nas soluções violetas, há formação do complexo hexaquocromato III, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, exigindo, a ausência de cloretos visualizado na figura 3.

Figura 3: Características de cromo trivalente com coloração violeta evidenciando ausência de Cloretos.

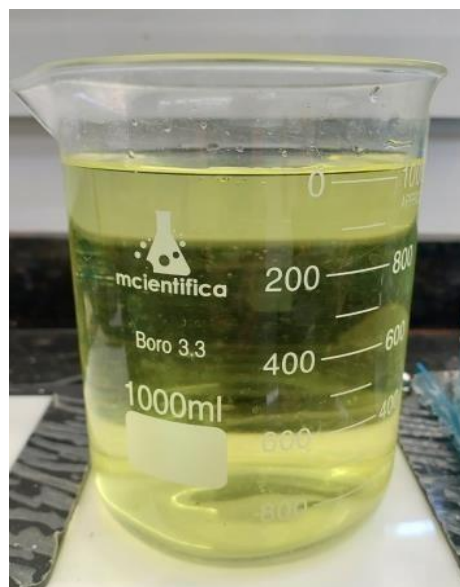


Fonte: CHANG, 1994.

Em água, o cromo hexavalente apresenta-se na forma de ânions de cor laranja ou amarelo (VOGEL, 1981).

As soluções em meio ácido tem o aspecto laranja, a razão da concentração dos ânions dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) por cromato ácido (HCrO_4^-) é menor como podemos ver na figura 4.

Figura 4: Aspecto da solução afirma-se elevada concentração de cromato de sódio.



Nas soluções em meio ácido de aspecto vermelho-alaranjado, a razão entre dicromato e cromato ácido ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HCrO}_4^-$) é maior mostrado na figura 5.

Figura 5: característica no aspecto da solução onde o ânion de dicromato de sódio é maior em meio ácido.



Apresentam-se outros compostos de menor relevância. A seguir, a tabela 1 mostra-se uma síntese dos compostos de cromo e suas principais características físicas.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do cromo e de alguns compostos selecionados

Nome do Composto	Símbolo Químico	Massa Molecular (g/mol)	Densidade	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Cor	Solubilidade (g/L)
Cromo	Cr	51,996	7,19	1857	2672	Prata-Cinza	Insolúvel
Óxido de Cromo III	Cr_2O_3	151,99	5,21	2266	4000	Verde	Insolúvel
Óxido de Cromo VI	CrO_3	99,99	2,70	196	Decomposição	Vermelho	62,41

Nome do Composto	Símbolo Químico	Massa Molecular (g/mol)	Densidade	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Cor	Solubilidade (g/L)
Cromato de Potássio	K ₂ CrO ₄	194,20	2,73	968,3	Decomposição	Amarelo	39,96
Dicromato de Potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	2,68	398	Decomposição	Vermelho	11,7

Fonte: UNEP et. al, 1988.

Antes de começar a analisar-se a toxicidade do cromo, é fundamental compreender suas principais fontes naturais, bem como sua importância para a saúde humana.

2.3 Produção, consumo e uso natural de cromo

“O cromo está presente em praticamente todos os lugares na natureza, podendo ser detectado em concentrações que variam de 0,1 µg/m³ no ar a 4 g/kg no solo”. (UNEP et. al, 1988). A ocorrência natural ocorre quase sempre no estado trivalente enquanto a presença de cromo hexavalente é quase sempre derivada da atividade humana. Isso decorre porque a matéria orgânica não é capaz de produzir energia necessária para oxidar cromo trivalente a hexavalente.

“As principais fontes naturais de cromo são rochas, solos, água e ar”. (NAVARRETE, 1985). “A concentração de cromo em rochas varia de uma média de 5 mg/kg (2 – 60 mg/kg) em rochas graníticas a uma média de 1800 mg/kg (1100 – 3400 mg/kg) e rochas do tipo serpentina e ultrabásicas”. (US NAS, 1974).

“Na maioria dos solos, o cromo aparece quase sempre em baixas concentrações de complexos em estado trivalente”. (SHACKLETTE et. al, 1970), “obtiveram-se uma média de 53 mg/kg em 863 solos americanos. Concentrações mais altas (3,5 g/kg) são encontradas em solos do tipo serpentina” (SWAINE & MIRCHELL, 1960). Contudo, apenas parte do cromo presente no solo está disponível para plantas afirma UNEP et. al, (1988).

Segundo Koop & Kroner (1968), “detectaram-se cromo em apenas 25% das amostras coletadas em águas superficiais nos Estados Unidos”. A concentração de cromo nas águas superficiais do Brasil varia consideravelmente de uma região para outra e depende das atividades industriais, de mineração e do descarte de efluentes nesses locais. Portanto, não há uma porcentagem única que represente todo o país.

Em áreas próximas a indústrias que utilizam cromo em seus processos, ou em regiões onde ocorrem atividades de mineração ou descarte inadequado de resíduos industriais, as concentrações de cromo nas águas superficiais podem ser significativas e representar um risco para a qualidade da água e o meio ambiente.

Para obter informações específicas sobre os níveis de cromo nas águas superficiais de uma região particular no Brasil, é necessário consultar relatórios de monitoramento ambiental conduzidos por órgãos ambientais locais ou pesquisas acadêmicas que se concentrem em áreas específicas. Esses relatórios e estudos fornecerão dados atualizados sobre as concentrações de cromo em corpos d'água específicos.

“Nessas amostras dos US, houve uma faixa de 1 a 112 $\mu\text{g/L}$ com um valor médio de 9,7 $\mu\text{g/L}$. Nas amostras restantes (75%), verificou-se uma concentração inferior a 1 $\mu\text{g/L}$ ”. (DURUM & HAFFTY, 1963), “encontraram-se uma faixa de 0,7 a 84 $\mu\text{g/L}$ em quinze rios americanos. A maioria das amostras estavam-se numa faixa de 1 a 10 $\mu\text{g/L}$. Por outro lado, valores mais altos (até 215 $\mu\text{g/L}$) foram-se encontrados na Rússia” (NOVAKOVA et. al, 1974).

Teoricamente, o cromo hexavalente pode permanecer em água com baixa concentração de matéria orgânica.

“A concentração de cromo no ar em áreas não industrializadas é inferior a 0,1 $\mu\text{g/m}^3$. As fontes naturais de cromo no ar são incêndios florestais e, talvez, erupções vulcânicas. Esses processos de combustão de alta temperatura devem-se produzir parte do cromo no ar no estado hexavalente”. (UNEP et. al, 1988). Embora essas espécies não sejam bem conhecidas, SULLIVAN, (1969), afirmou-se que “o trióxido de cromo (CrO_3) deve ser o composto mais importante”.

“O consumo de cromo é necessário ao homem. Há recomendação de dieta de cromo em pequenas quantidades para pessoas com problemas de metabolismo de glicose (em geral, diabéticos). Estudos epidemiológicos” (UNEP et. al, 1988) sugerem ainda uma correlação entre deficiência de cromo e doenças cardiovasculares. O cromo também é encontrado nas plantas e nos animais.

Nota-se que a presença do cromo na natureza só começa a gerar desequilíbrio a partir do surgimento do cromo no processo industrial.

2.4 Produção, consumo e uso industrial de cromo

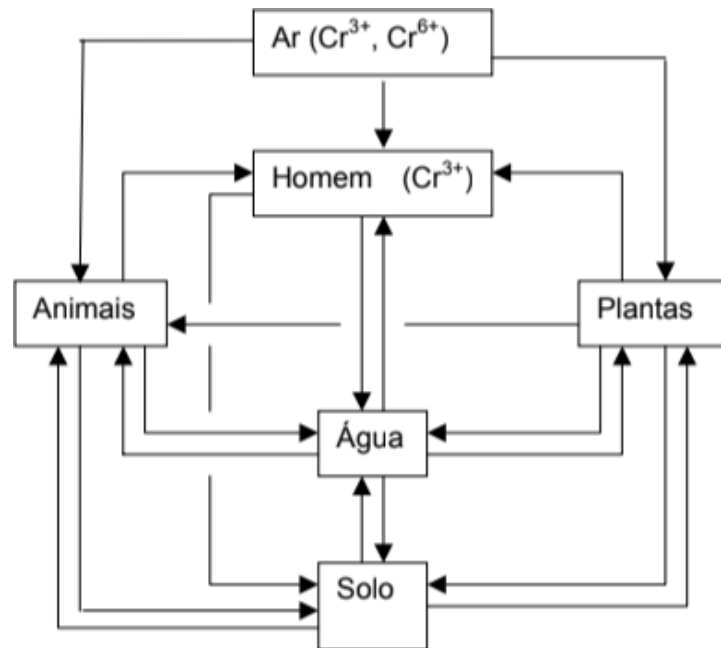
“O uso industrial do cromo e sua oxidação ao estado hexavalente em escala industrial começaram apenas em 1816”. (UNEP et. al, 1988). Portanto, a experiência humana com cromo hexavalente é bastante curta.

“As principais fontes industriais de cromo são galvanoplastias, decapagem de metais, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia, cerâmica”. (BRAILE E CAVALCANTI, 1993). Nesses casos, o cromo encontra-se, no estado hexavalente.

“A contribuição humana de cromo é resíduo ou substâncias que são eliminadas pelo corpo, muitas vezes como parte do processo de excreção. Elas incluem produtos de resíduos metabólicos é de 100 µg/d”. (UNEP et. al, 1988). Segundo Bertine & Goldberg (1971), “estimaram-se a contribuição global natural de $3,6 \times 10^7$ kg. Considerando-se a população de Nova Iorque na época (aproximadamente 10 milhões), uma eficiência de remoção no tratamento de 80% e a contribuição humana (100 µg/d), obter-se-ia uma contribuição diária da ordem de 0,8 kg/d (ou 292 kg/ano). Esse simples cálculo ($2,4 \times 10^5 \cdot 0,2$ kg/ano = 48 toneladas/ano) evidencia que a atividade industrial extrapola em muito a produção natural de cromo nas grandes cidades (48 toneladas/ano >>> 292 kg/ano)”.

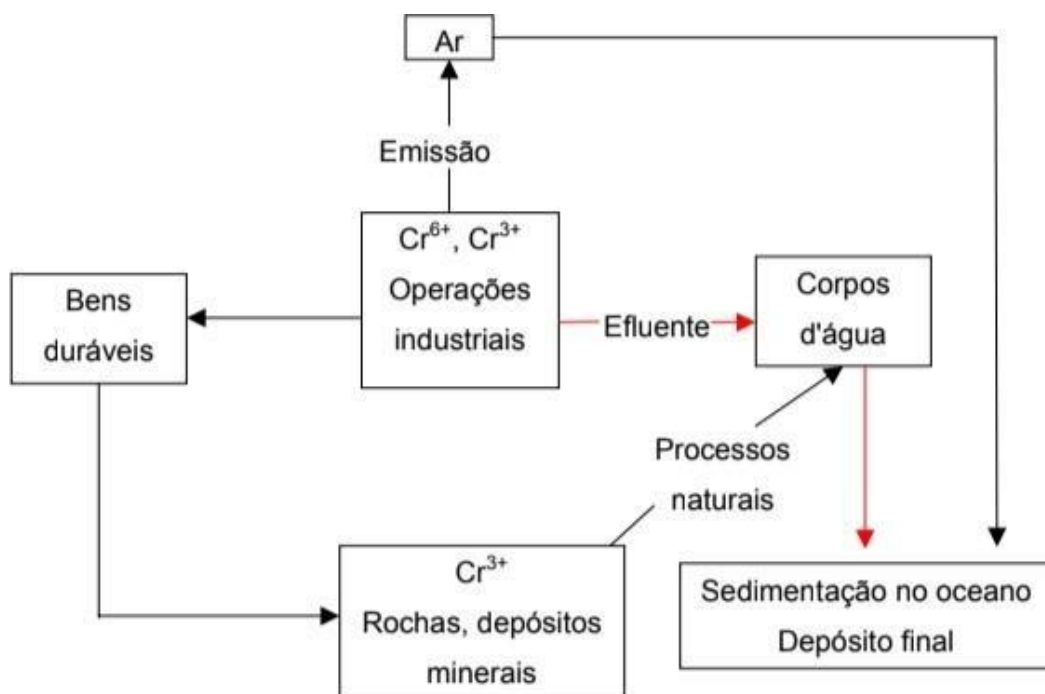
Verificam-se nas figuras as interações do cromo produzido naturalmente na (Figura 6), e através das atividades industriais exibidas na (Figura 7), visualizadas abaixo:

Figura 6: Interações do cromo, onde ocorre o seu ciclo de forma natural.



Fonte: UNEP et. al, 1988

Figura 7: Interações de cromo produzido em decorrência das atividades industriais.



Fonte: UNEP et. al, 1988

2.5 Cromagem

“A cromagem ou cromação é um processo de aplicação de cromo sobre um metal (ou outro material), através de um processo eletrolítico, a fim de torná-lo mais resistente à corrosão, para alterar suas propriedades elétricas ou térmicas, aumentar a resistência ao desgaste (cromação dura) ou apenas por motivos estéticos (cromagem decorativa). O processo se dá a partir de banhos de ácido crômico com pequena porcentagem de ácido sulfúrico. Geralmente este processo realiza-se depois do processo de niquelagem”. (SILVA, 2015).

2.6 Indústria de galvanoplastia

“A finalidade da galvanoplastia é o aumento da dureza e uma maior resistência à corrosão, além de tornar os produtos com aparência mais atrativa através da deposição de uma fina camada metálica sobre a superfície”. (NOGUEIRA; PASQUALETTO, 2008). Segundo Vaz (2009), “entre os principais motivos para o emprego da eletrodeposição galvânica sobre peças metálicas, destacam-se a mudança do coeficiente de atrito e as propriedades elétricas superficiais, promover resistência ao desgaste e a incidência de manchas, prevenir a carbonização, alterar o comportamento superficial com relação aos agentes pigmentantes, entre outros”.

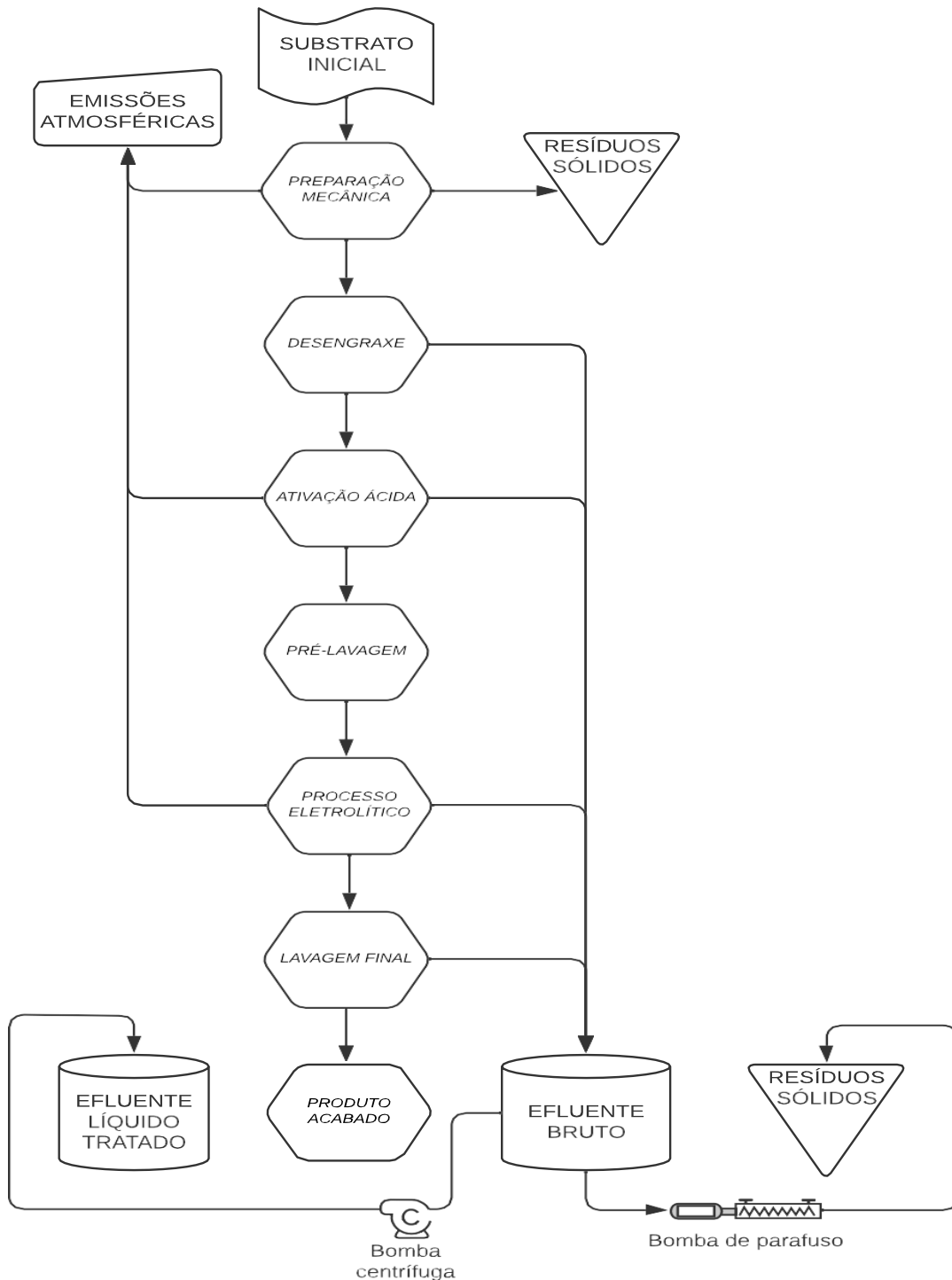
“O processo de galvanização consiste em uma série de banhos, realizados em três etapas - pré-tratamento, revestimento e a passivação azul brilhante”. (AMARAL, 2001 citado por NOGUEIRA; PASQUALETTO, 2008). “Dentre as etapas, a peça sofre um processo de lavagem, gerando efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos que necessitam de tratamento específico”. (VAZ, 2009). “Esses resíduos sólidos são classificados como os mais prejudiciais entre as mais diversas indústrias, por conterem metais pesados, dentre eles Zn, Pb, entre outros” (NOGUEIRA; PASQUALETTO, 2008). “Estes processos de galvanização podem resultar em graves problemas de poluição ao meio ambiente e ao ser humano, pois acima de determinadas concentrações, esses metais podem ser extremamente tóxicos” (VAZ et. al, 2010).

“Os efluentes produzidos pelos processos de galvanoplastia consistem em descartes periódicos e contínuos, obtidos por intermédio dos mais variados banhos aos quais as peças metálicas são submetidas. Essas peças devem estar limpas, sem haver nenhum tipo de desengraxante e/ou decapante. Estes efluentes contêm

água e reativos, que mesmo após o tratamento, apresentam resíduos com altos teores de metais e outros componentes tóxicos". (VAZ, 2009).

Na Figura 8, é possível observar o fluxograma dos processos ocorridos em indústria galvanizadora.

Figura 8: Fluxograma do processo da indústria de galvanização.



Fonte: Adaptado de Vaz, 2009.

“Com base no tipo do revestimento metálico ao qual a peça é submetida, são gerados efluentes líquidos com diferentes características, decorridos das águas de lavagem” (VAZ, 2009).

2.7 Efluentes de galvanoplastia

“O processo de galvanização destaca-se pelo excessivo gasto de água, provenientes da limpeza de peças brutas, alto consumo de energia, bem como pela geração de efluentes líquidos contendo metais pesados como o cromo” (VAZ, 2009).

2.7.1 Efluentes líquidos

“Os efluentes líquidos são decorrentes do descarte de banhos químicos e águas de lavagem das peças submetidas à galvanização”. (NOGUEIRA; PASQUALETTO, 2008). “Os efluentes líquidos provêm dos processos de desengraxe, decapagem, processo de eletrodeposição” (VAZ, 2009).

2.7.1.1 Desengraxe

“Etapa preliminar é obrigatório para a deposição, visando eliminar óleos e graxas que se encontram aderidos às peças metálicas. Esses óleos e graxas resultam de óleos empregados para proteção durante o armazenamento e o transporte, de pastas de polimento, de óleos usados nas operações de corte, entre outros” (VAZ, 2009).

“O desengraxe pode ocorrer por processo de imersão (também denominado químico), que remove óleos e graxas, ou por processo eletrolítico, o qual permite maior limpeza da peça para deposição metálica de boa aderência, e é feito após o processo de imersão. No decorrer desta etapa, a redução das moléculas de água forma o gás hidrogênio e o íon hidroxila, conforme descrita na Reação 1, potencializando o poder de limpeza da solução eletrolítica” (SILVA, 2010).

Reação 1:



2.7.1.2 Decapagem

“A decapagem é responsável, por remoções de óxidos, hidróxidos ou outros tipos de impurezas sólidas”. (VAZ, 2009). “Esse processo pode ser por solução

alcalina eletrolítica que elimina os resíduos do esmerilhamento nas peças, ou por, decapagem ácida usada em peças que contêm óxidos formados em pontos de solda ou pela oxidação da peça metálica com oxigênio do ar atmosférico”. (SILVA, 2010).

2.7.1.3 O processo de eletrodeposição

“No processo de eletrodeposição a qualidade do acabamento superficial é proporcionada através dos banhos de nivelamento (micro penetração) e do abrillantamento. A adição de niveladores aos banhos eletrolíticos permite diminuir ou suprimir as micros irregularidades superficiais presentes no substrato, e o acréscimo de abrillantadores permite a obtenção de depósitos brilhantes” (VAZ, 2009).

“Dentre os diversos processos de galvanização disponíveis (zincagem, cobreagem, estanhagem, niquelação, cromagem, etc), cada um segue para uma limpeza mecânica e química da peça seguida de diversos banhos eletrolíticos específicos. Assim cada forma de acabamento metálico, gera diferentes efluentes líquidos, em virtude das águas empregadas nas etapas de lavagem”. (VEIT, 2006 citado por VAZ, 2009).

2.7.2 Tipos existentes de tratamento

“Muitos fatores são analisados para a escolha do sistema de tratamento de efluentes na galvanização, tais como a concentração do cromo e de outros contaminantes presentes, custos de operação, normas governamentais de descarte, entre outros. Os efluentes de galvanoplastia necessitam de tratamentos físico-químicos” (ARAÚJO, 2006).

“Os tratamentos físicos como flotação, filtração, gradeamento, sedimentação, entre outros, dependem das características físicas do poluente, como por exemplo, viscosidade, tamanho e peso da partícula. Já o tratamento químico depende das propriedades químicas dos contaminantes ou de seus reagentes inseridos, sendo que este processo pode ser realizado através de troca iônica, neutralização, precipitação, coagulação, etc”. (CIMM, 2005 citado por ARAÚJO, 2006).

“Dentre diversos processos disponíveis de tratamento, destaca-se a precipitação química seguida de coagulação/floculação e decantação, para a remoção de metais presentes nesses efluentes líquidos. Este processo transforma as partículas menores em partículas maiores (lodo) passíveis de sedimentação,

porém, ocorre geração de grande quantidade de lodo” (PERINI, 2009), “o qual é considerado perigoso segundo a NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004)”. “No processo de cromagem, um dos métodos convencionais utilizados pela indústria de tratamento de superfície metálica é a redução química, seguida da neutralização e precipitação para a redução do cromo hexavalente a cromo trivalente” (ARAÚJO, 2006).

“A precipitação química é empregada para efluentes contendo elevadas concentrações de metais ($>100 \text{ mg L}^{-1}$), já que em concentrações diluídas, o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, sendo necessário maior quantidade de adição de outros sais, como cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ou de polieletrólitos. Como agentes neutralizantes são utilizados, hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou combinações dos mesmos” (COSTA, 1998. Citado por VAZ, 2009).

2.8 Toxicidade do cromo

“Ao analisar a toxicidade do cromo, deve-se lembrar de que seus efeitos estão relacionados ao estado em que está presente. O cromo hexavalente, por exemplo, é cerca de cem vezes mais tóxico que o cromo trivalente” (LIU et. al, 1999). O cromo trivalente, por sua vez, é um nutriente essencial ao homem em pequena quantidade ($50 - 200 \text{ } \mu\text{g/d}$).

“Grande parte do cromo recebido diariamente pelo homem ocorre no estado trivalente devido à ingestão de comida. Cerca de 0,5% à 3% da entrada total de cromo trivalente é absorvida pelo corpo enquanto 3 à 6% da entrada de cromo hexavalente é absorvida pelo trato gastrointestinal” (UNEP et. al, 1988). A adsorção de cromo hexavalente no trato gastrointestinal é 3 à 5 vezes maior que a adsorção de cromo trivalente, embora partisse do cromo hexavalente seja reduzida pelo suco gástrico.

“Em adultos, a dose oral letal de cromatos solúveis está entre 50 mg/kg de peso corporal” (RTECS, 1978) e “ 70 mg/kg ” (DEICHMANN & GERARDE, 1969).

“Basicamente, registram-se efeitos agudos e crônicos para doses excessivas de cromo hexavalente. As características clínicas tipicamente relativas à toxicidade aguda são vômito, diarreia, hemorragia e perda de sangue no trato gastrointestinal provocando choque cardiovascular. Se o paciente sobreviver a oito dias, os efeitos

colaterais são necrose no fígado” (BRIEGER, 1920), “necrose tubular dos rins e envenenamento dos órgãos produtores de sangue” (LANGARD, 1980).

Efeitos crônicos relacionados à exposição ao cromo hexavalente (exposição da pele e/ou ao ar contaminado) ocorrem no pulmão, fígado, rim, trato intestinal e no sistema circulatório.

Cromo hexavalente causa ainda acentuada irritação do trato respiratório. Ulceração, perfuração do septo nasal, rinites, bronquite espásmica e pneumonia podem surgir em decorrência da exposição ao cromo hexavalente. Compostos de cromato (principalmente sódio e potássio) causam irritação na pele podendo desenvolver-se úlceras.

Estudos epidemiológicos realizados em vários países sugerem que homens trabalhando em indústrias de produção de cromatos na primeira metade do século vinte tiveram uma alta incidência de câncer nos brônquios em comparação à população controle. Segundo Who (1984), “Alguns estudos epidemiológicos sugerem ainda que uma acentuada incidência de câncer no pulmão foi detectada na indústria de pigmentação com cromatos”.

Cromo trivalente não é considerado cancerígeno devido à falta de indícios verificados em estudos epidemiológicos com indústrias que trabalham exclusivamente com cromo trivalente.

Em função dessas constatações, os parâmetros estabelecidos pelas legislações para cromo hexavalente tendem a ser mais rigorosos.

2.9 Legislação ambiental

Em termos de legislação, destacam-se os parâmetros definidos para potabilidade de água e os padrões de lançamento para os cursos d'água. Quando se analisa a qualidade da água para consumo humano, refere-se à sua potabilidade. Esse parâmetro é fixado em âmbito nacional. O padrão de potabilidade, estabelecido através da PORTARIA GM/MS Nº 888, do Ministério de Saúde, é de 0,05 ppm para cromo total (BRASIL, 2021).

Por outro lado, são estabelecidos ainda padrões de lançamento visando à proteção dos recursos hídricos. No caso dos cursos d'água, a principal legislação de âmbito nacional é a resolução nº 357, 17 de Março de 2005, e como complemento a resolução nº 430, 13 de Maio de 2011, estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Ela estabelece as concentrações de 0,1 mg/L de Cromo Hexavalente e 0,5 mg/L como padrões de lançamento de cromo total nos corpos hídricos. Boa parte dos estados adotam os padrões definidos pela resolução do CONAMA.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

O cromo hexavalente, frequentemente encontrado em efluentes industriais, representa uma séria preocupação ambiental devido à sua toxicidade e potencial carcinogênico. Este composto químico, geralmente derivado de processos industriais, como a produção de metais, galvanoplastia e curtimento de couro, tem sido associado a efeitos adversos na saúde humana e no ecossistema aquático.

A busca por métodos eficazes de redução do cromo hexavalente para sua forma menos tóxica, o cromo trivalente, tornou-se uma prioridade na gestão ambiental. A transformação do cromo hexavalente em cromo trivalente não apenas reduz os riscos ambientais, mas também minimiza os impactos negativos na saúde humana, proporcionando uma abordagem sustentável para o tratamento de efluentes contaminados.

Este experimento tem como objetivo explorar e aperfeiçoar técnicas de redução do cromo hexavalente, visando à eficiência na conversão para cromo trivalente. Diferentes agentes redutores, condições de reação e parâmetros experimentais serão investigados para identificar a abordagem mais eficaz e economicamente viável.

Além disso, a compreensão dos mecanismos de redução é crucial para a aplicação prática desses métodos em escala industrial. A identificação de intermediários de reação e o acompanhamento cinético do processo permitirão uma melhor compreensão das etapas envolvidas na conversão do cromo hexavalente, facilitando a concretização de estratégias de tratamento mais eficientes.

Ao finalizar este estudo, espera-se fornecer contribuições significativas para o desenvolvimento de técnicas sustentáveis de remoção de cromo hexavalente, promovendo a preservação ambiental e a mitigação dos riscos à saúde humana associada a esse contaminante químico.

3.1 Materiais e método

3.1.1 Materiais

- Béquer de 1000 mL

3.1.2 Reagentes

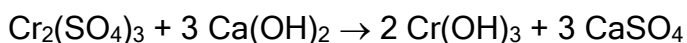
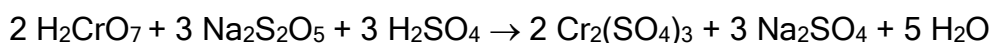
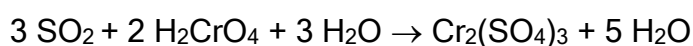
- Ácido Sulfúrico 10%;
- Hidróxido de Cálcio - Ca(OH)₂ - 30%
- Hidróxido de Sódio - NaOH - 50%
- Metabissulfito de sódio - NaHSO₃ - 40%;
- Policloreto de alumínio 18%;
- Polímero aniônico 0,1%;
- Kit Spectroquant Cromo (0,01-3,0 mg/L Cr) Cód. 1147580001 Merck - 250 testes;

3.1.3 Equipamentos

- Analisador de ORP (mV). (Mod.: Q400AS); (Eletrodo de ORP 6A09);
- Jar-Test. (Mod.: AT 406);
- pHmetro Quimis. (Mod.: Q400AS);
- Termorreator de DQO. (Mod.: HI839800 Hanna Instruments);
- Espectrofotômetro. (Mod.: Merck Prove 100);

3.2 Remoção do cromo hexavalente

Torna-se necessário reduzir o cromo hexavalente (encontrado geralmente na forma de cromatos) ao estado iônico de trivalência. Dá-se esse processo através de um agente redutor em pH baixo. Na indústria, utiliza-se geralmente como agente redutor de cromo hexavalente o SO₂ (dióxido de enxofre) ou uma solução de NaHSO₃ (geralmente metabissulfito de sódio) ou também (sulfato ferroso – esse não tão comum). As reações que se processam são as seguintes:



A reação química ocorre com grande velocidade cinética em valores baixos de pH (2-3), para isso, adiciona-se um ácido para que o pH fixe nessa faixa almejada.

Estequiometricamente, calcula-se que sejam necessárias, na redução, 2g de $\text{SO}_2/\text{g Cr}^{6+}$, ou 3g de $\text{NaHSO}_3/\text{g Cr}^{6+}$ e 2g de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g Cr}^{6+}$.

O cromo trivalente resultante pode então ser precipitado em pH alcalino na forma de hidróxido de cromo III $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

3.3 Procedimento

No Jar-test, foi-se separada uma amostra de 1L de efluente oriundo de processo galvânico contendo cromo hexavalente.

Inseriu-se a ponta do eletrodo medidor de pH no efluente e observou-se o valor, efluentes provenientes do processo de cromação possuindo uma característica de ácido forte por conter ácido sulfúrico (2,4 a 3,0 g/L) na composição do banho.

Adicionou-se Hidróxido de Sódio líquido (Soda Cáustica - NaOH) no reator até o pH chegando e estabilizar-se entre 2,0 e 2,5, a soda cáustica deve ser usada nessa etapa pois é uma base forte sendo necessário baixo volume para que esse processo seja concluído.

Introduziu-se o sensor de ORP (Potencial de Oxidação-Redução), em inglês Oxidation-Reduction Potential, é uma medida que descreve a capacidade de uma solução para oxidar ou reduzir substâncias químicas. Na amostra, verificou-se temperatura do efluente estando quente devido à reação ácido/base ser exotérmica, aguardou-se que a temperatura baixar e fique menor que a temperatura de trabalho do sensor;

A medição de ORP pode variar de acordo com a concentração de Cr^{6+} na amostra, porém um fato relevante é comparação do pH x ORP de águas não contaminadas com compostos oxidantes conforme figura 8 a seguir. Efluentes com compostos oxidantes mostram a medição em mV alterada, sendo possível a redução deste utilizando o método de comparação simples entre pH x ORP. Entendemos que não existe mais o que ser reduzido quando a medição de ORP de uma amostra contaminada passa a ser semelhante à medição de ORP de uma amostra não contaminada devido à reação de um agente redutor.

Tabela 2: Comparativo pH x mV em águas sem compostos oxidantes

pH	Medição em mV a 25°C
3,0	236,7
4,0	177,5
5,0	118,3
6,0	59,17
7,0	0,0
8,0	- 59,17
9,0	- 118,3
10,0	- 177,5
11,0	- 236,7

Na amostra, percebe-se uma alteração pH x mV, onde esse efluente está na faixa de pH 3.0 enquanto a mV mostra (ex. 1450 mV), O agente para redução de Cr⁶⁺ para Cr³⁺ será o Metabissulfito de Sódio 40%; Adicionar metabissulfito de sódio até que a milivoltagem baixe para < 250 mV, será possível visualizar a mudança de cor do efluente que antes era laranja e com a redução passa para verde; Estabilizar o efluente e se necessário aguardar até a temperatura ambiente, pois a etapa a seguir também é exotérmica; Subir pH com hidróxido de cálcio 30% até que estabilize em pH 10, pois é a melhor faixa para sedimentação desse metal pesado conforme tabela a seguir:

Tabela 3: Faixa de Sedimentação

pH	Cromo (mg/L)
6,5	17,8
7,0	13,7
8,0	7,1
8,5	5,0
9,0	3,4
10,0	0,3

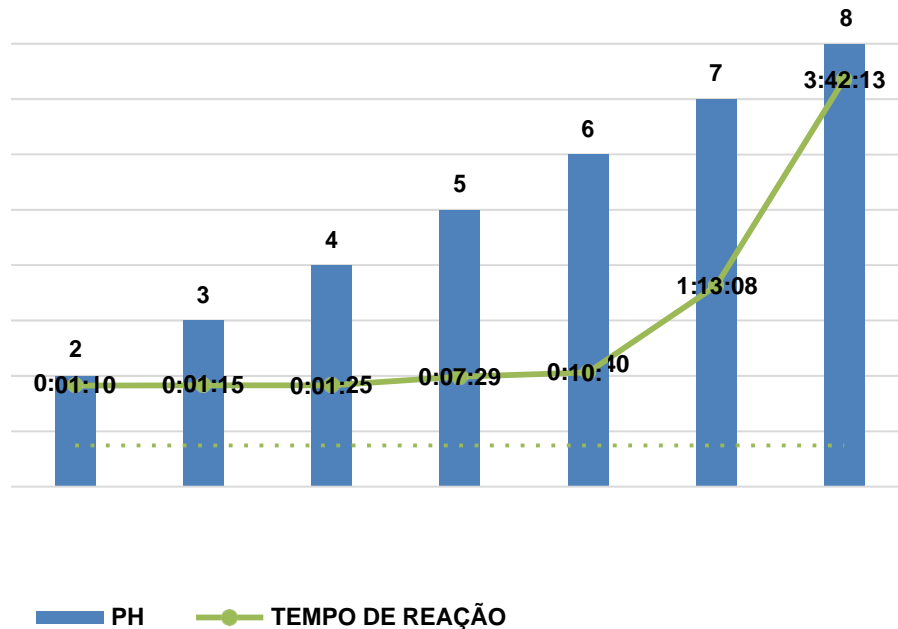
Fonte: Manual técnico Surtec 3ª edição - Roberto Motta de Sillos

Adicionou-se 1,0 mL/L de PAC 18%, nas amostras em pH inicial 7,0 e 8,0. Adicionou-se 5,0 mL de solução 0,1% de polímero aniônico como auxiliar de floculação; desligou-se jar-test e aguardou-se a decantação por 4 horas e analisou-se o efluente;

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Podemos observar à taxa de redução do cromo hexavalente em variação do pH. Observou-se no experimento que a taxa de redução do mesmo diminuiu-se significativamente com o aumento do potencial hidrogeniônico do meio reacional, conforme o gráfico a seguir:

Figura 9: Relação pH x Tempo de Reação



A tabela abaixo mostra o consumo dos produtos químicos utilizados no experimento, além da cinética de reação com o aumento do pH.

Tabela 4: Consumo de Produtos Químicos

pH INICIAL DA AMOSTRA	pH DE REAÇÃO	VOLUME DE SODA (mL)	VOLUME DE ÁCIDO (mL)	VOLUME DE METABISSULFITO 10% (mL)
0,9	2,0	2,5	1,0	17,0
0,9	3,0	3,0	1,0	20,0
0,9	4,0	3,75	0,5	20,0
0,9	5,0	5,0	0,25	20,0
0,9	6,0	6,5	0,0	25,0
0,9	7,0	12,5	0,0	237,0
0,9	8,0	54,0	0,0	430,0

Tabela 5: Consumo de Produtos Químicos

pH DE REAÇÃO	VOLUME DE PAC (mL)	VOLUME DE CAL (mL)	pH FINAL DA AMOSTRA	TEMPO DE REAÇÃO
2,0	0,0	24,0	10,0	0:01:10
3,0	0,0	21,0	10,0	0:01:15
4,0	0,0	18,0	10,0	0:01:25
5,0	0,0	12,0	10,0	0:07:29
6,0	0,0	8,0	10,0	0:10:40
7,0	1,0	8,0	10,0	1:13:08
8,0	1,0	15,0	10,0	3:42:13

As concentrações iniciais e finais de Cromo Hexavalente, seguido de sua Demanda Química de oxigênio, podem ser exemplificadas de acordo com a tabela abaixo.

Tabela 6: Demanda Química de Oxigênio

Cr⁶⁺ INICIAL	Cr⁶⁺ FINAL	DQO FINAL (ppm)
6950	<LQ	154
6950	<LQ	160
6950	<LQ	175
6950	<LQ	192
6950	<LQ	250
6950	<LQ	3621
6950	<LQ	6310

Logo, são notáveis e evidenciadas algumas variáveis do processo, sendo elas: Aumentando-se o pH, observou-se um aumento significativo no tempo de reação do material desejado (Cr⁶⁺ para Cr³⁺), além de aumentar o consumo dos produtos químicos utilizados (agente reduto e agente alcalinizante), consta o aumento da Demanda Química de oxigênio (DQO) na ordem de 4000%.

Abaixo, será mostrado as imagens com o procedimento experimental, demonstrando o efluente bruto (sem processo físico-químico), efluente reduzido (pós-adição do agente redutor metabissulfito de sódio) e a etapa pós-clarificação (com a respectiva precipitação do metal em pH próximo de 10,0).

Figura 10: Efluente bruto e após sofrer redução, nos pH 2,3,4,5,6,7 e 8.

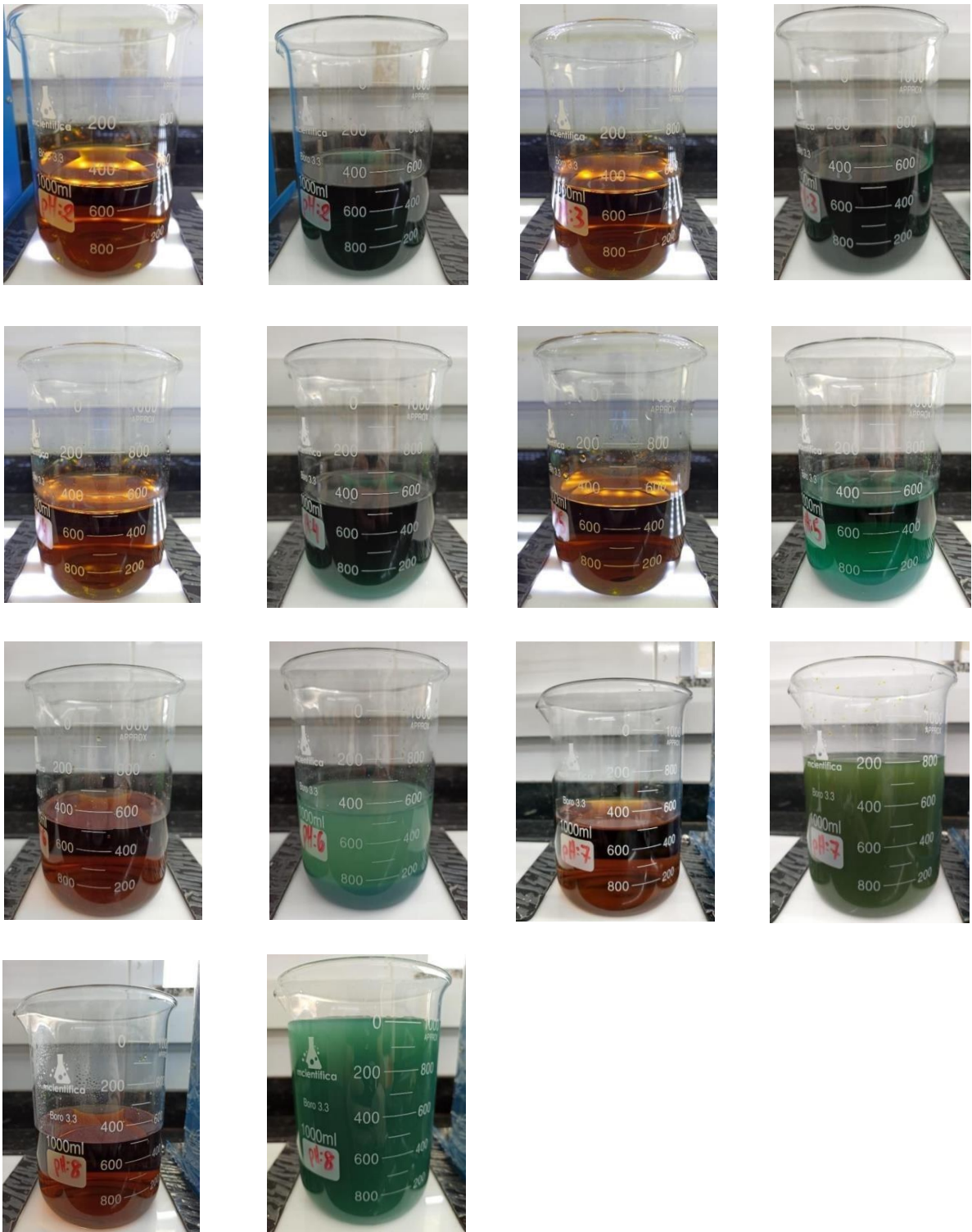
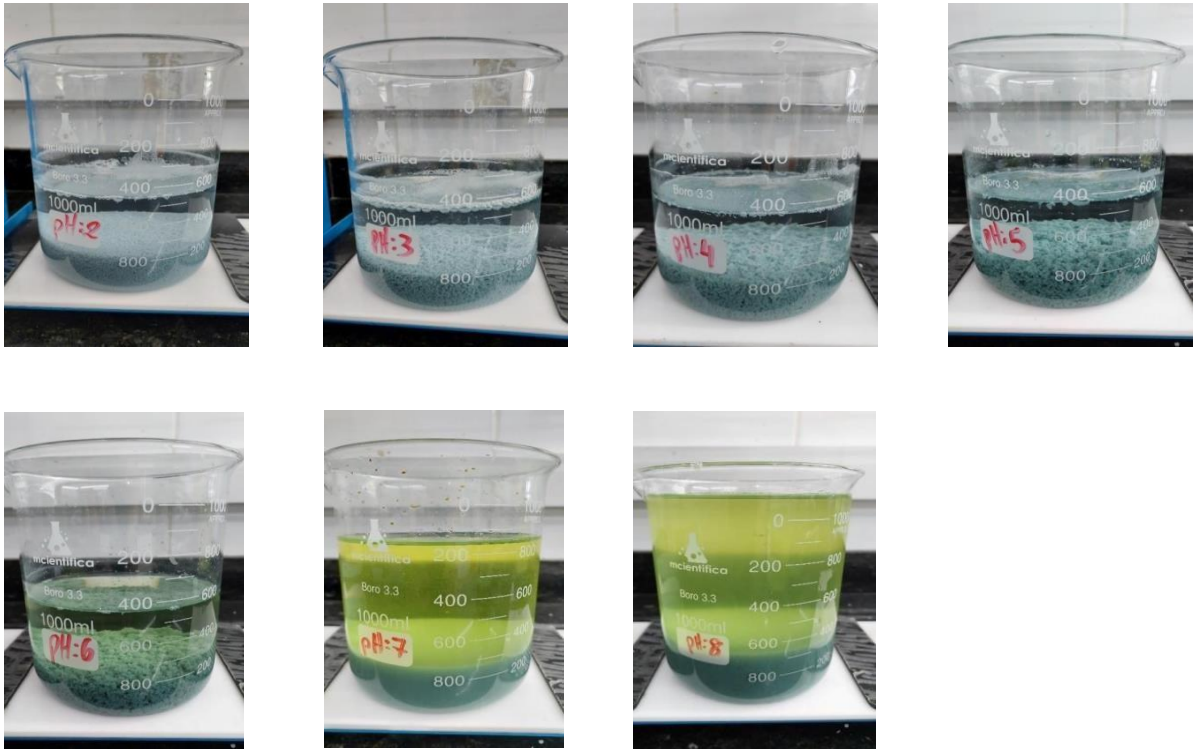


Figura 11: Efluente clarificado em pH 10. Das amostras de pH 2,3,4,5,6,7 e 8.



Diante das imagens, torna-se perceptível que com o aumento do pH, o efluente adquiriu um estado coloidal de coloração amarela. Não foi identificada, a presença de Cromo Hexavalente (Cr^{6+}), uma vez que efluentes contendo esse tipo de contaminante adquirem a coloração amarelada em pH alcalino e laranja em pH ácido. Um fator que pode ter influenciado é o acréscimo de agente redutor ao longo do tratamento, e que esse por sua vez, possa ter feito com que a amostra adquirisse tal coloração.

Abaixo, será mostrado na tabela o custo teórico para cada faixa de pH estudada, com relação na base de valores de produto químico por Kg de material.

Tabela 7: Custo de insumos para pH igual a 2,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO		
Volume da amostra em (mL)	500	
pH inicial da amostra bruta	2,0	
pH final da amostra tratada	10	
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	2,5	
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	24,0	
Vol Policloreto de Alumínio 18%	0,0	
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	1,0	
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	17,0	
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0	
Vol. de lodo gerado (%)	40%	
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M³ DO EFLUENTE	R\$	78,80

Tabela 8: Custo de insumos para pH igual 3,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO		
Volume da amostra em (mL)	500	
pH inicial da amostra bruta	3,0	
pH final da amostra tratada	10	
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	3,0	
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	21,0	
Vol Policloreto de Alumínio 18%	0,0	
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	1,0	
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	20,0	
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0	
Vol. de lodo gerado (%)	40%	
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M³ DO EFLUENTE	R\$	91,01

Tabela 9: Custo de insumos para pH igual 4,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO		
Volume da amostra em (mL)	500	
pH inicial da amostra bruta	4,0	
pH final da amostra tratada	10	
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	3,8	
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	18,0	
Vol Policloreto de Alumínio 18%	0,0	
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	0,5	
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	20,0	
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0	
Vol. de lodo gerado (%)	40%	
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M ³ DO EFLUENTE	R\$	98,03

Tabela 10: Custo de insumos para pH igual 5,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO		
Volume da amostra em (mL)	500	
pH inicial da amostra bruta	5,0	
pH final da amostra tratada	10	
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	5,0	
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	12,0	
Vol Policloreto de Alumínio 18%	0,0	
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	0,3	
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	20,0	
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0	
Vol. de lodo gerado (%)	50%	
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M ³ DO EFLUENTE	R\$	110,82

Tabela 11: Custo de insumos para pH igual 6,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO	
Volume da amostra em (mL)	500
pH inicial da amostra bruta	6,0
pH final da amostra tratada	10
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	6,5
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	8,0
Vol Policloreto de Alumínio 18%	0,0
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	0,0
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	25,0
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0
Vol. de lodo gerado (%)	50%
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M³ DO EFLUENTE	R\$ 138,82

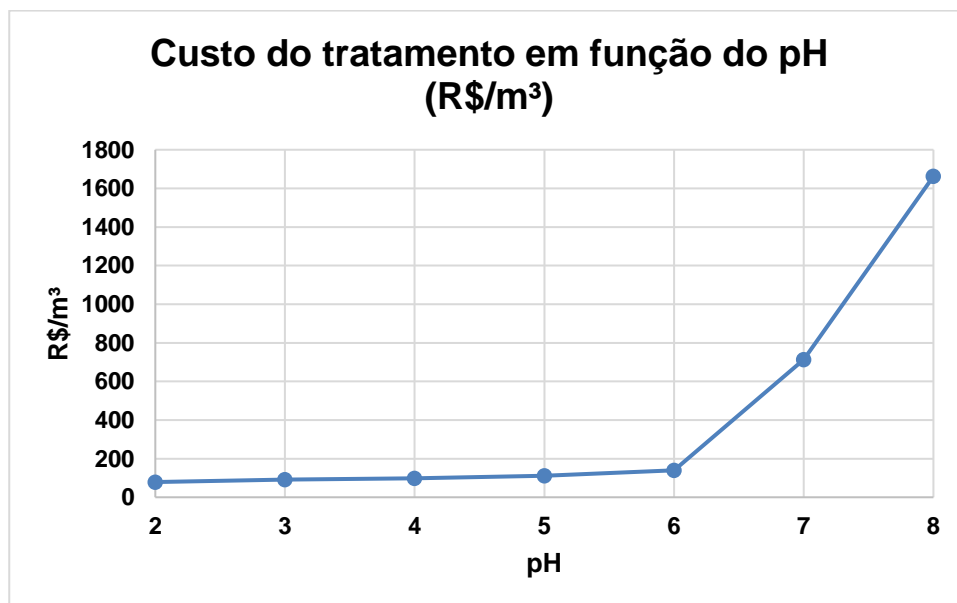
Tabela 12: Custo de insumos para pH igual 7,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO	
Volume da amostra em (mL)	500
pH inicial da amostra bruta	7,0
pH final da amostra tratada	10
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	12,5
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	8,0
Vol Policloreto de Alumínio 18%	1,0
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	0,0
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	237,0
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0
Vol. de lodo gerado (%)	50%
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M³ DO EFLUENTE	R\$ 713,12

Tabela 13: Custo de insumos para pH igual 8,0

CONSUMO DE PRODUTO QUÍMICO	
Volume da amostra em (mL)	500
pH inicial da amostra bruta	8,0
pH final da amostra tratada	10
Vol. Hidróxido de Sódio 50%	54,0
Vol Hidróxido de Cálcio 10%	15,0
Vol Policloreto de Alumínio 18%	1,0
Vol Ácido Sulfúrico 0,1M	0,0
Vol. Metabissulfito de sódio 10%	430,0
Vol. Polímero aniônico 0,1%	5,0
Vol. de lodo gerado (%)	60%
Σ CUSTO DOS PRODUTOS POR M³ DO EFLUENTE	R\$ 1.662,05

Fonte: Acervo Pessoal, 2023.

Figura 12: Relação pH e custo de tratabilidade.

Nota-se que o aumento do pH ocasionou num maior aumento de produto químico utilizado, aumentando-se drasticamente o custo final de tratabilidade.

Tabela 14: Fornecedores dos produtos químicos utilizados

PRODUTO QUÍMICO	FORNECEDOR
Hidróxido de sódio 50%	Ajax química LTDA

Hidróxido de cálcio 10%	Ajax química LTDA
Policloreto de Alumínio 18	Ajax química LTDA
Ácido sulfúrico 0,1	Mogiglass artigos para laboratório
Metabissulfito de sódio 10%	Casa dos químicos
Polímero aniônico	SNF BRASIL COMERCIAL QUIMICA LTDA

Diante das tabelas, é possível observar que além do tempo de reação ser de forma lenta em pH tendendo ao alcalino, o material torna-se mais caro em termos de tratamento no físico-químico, aumentando-se o consumo dos produtos químicos utilizados e por consequência o valor final de tratabilidade, com uma variação de R\$1583,25 com relação ao custo empregado para tratar o material em pH 2,0 e pH 8,0. Nota-se que esse número é apenas o gasto empregado nos agentes químicos, outro fator preponderante também é o volume de lodo gerado na etapa final de tratamento, onde por sua vez em pH 8,0 o mesmo aumentou 20% com relação aos tratamentos realizados em pH 2,3 e 4.

5.0 CONCLUSÃO

Observa-se através do trabalho que se torna de extrema importância conhecermos a natureza química do efluente a ser estudado e tratado seja ele em escala laboratorial ou de processo. Diante do estudo realizado, foi possível verificar como uma variável (potencial hidrogeniônico) é capaz de alterar totalmente o processo do material utilizando do mesmo método, equipamentos e reagentes.

Realizou-se diversos ensaios de tratamentos onde variamos apenas os valores de pH para cada teste, do menor para o maior. Algumas variáveis são de interesse inclusive econômico comercial, uma vez que, por exemplo, para o mesmo efluente, quanto maior o volume de lodo gerado maior será o custo de operação, uma vez que ainda hoje no Brasil, existe pouco reaproveitamento de lodo proveniente de ETE's e ETA's, tornando-se processos de incineração ou despejo em aterros com alto custo.

Em pH situado próximo a 2,0 observa-se um melhor desempenho na conversão do material, uma vez que sua passivação acontece em menor tempo, menor consumo de produtos químicos e menor volume de lodo gerado no término, portanto, torna-se um processo com maior rentabilidade comercial. O contrário ocorre conforme subia-se os valores de pH, onde por sua vez, em pH situado mais próximo ao alcalino, observa-se um aumento considerável do custo de tratamento do material, uma vez que se consumiu mais produtos químicos, empregou-se maior tempo e gerou-se maior volume de lodo residual, quando comparado em regiões de pH ácido.

Por conseguinte, nota-se total importância em realizar a passivação de materiais contendo Cromo Hexavalente em pH situado próximo a 2,0; uma vez que a eficiência e eficácia do processo como um todo foi muito superior quando realizada em pH alcalino.

REFERÊNCIAS

_____, 1986. **RESOLUÇÃO DO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), NÚMERO 20, PUBLICADA EM 18 DE JUNHO DE 1986.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, artigo 21. Acesso em: 15 fev. 2023.

_____, 2005. **RESOLUÇÃO DO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), NÚMERO 357, PUBLICADA EM 17 DE MARÇO DE 2005.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, artigo 21. Acesso em: 24 set. 2023.

_____, 2011. **RESOLUÇÃO DO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), NÚMERO 430, PUBLICADA EM 13 DE MAIO DE 2011.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF. Acesso em: 24 set. 2023.

ARAÚJO, Nícia V. S. de. **GALVANOPLASTIA COM CROMO DIAGNÓSTICOS DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E OCUPACIONAIS EM PEQUENAS EMPRESAS.**

2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006. Acesso em: 27 fev. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.004/2004 - Resíduos sólidos - Classificação.** Biotemas, v. 18, n. 2, p. 7-18, 2004. Acesso em: 28 fev. 2023.

BERTINE, K., K. & GOLDBERG, E. D., 1971. **FOSSIL FUEL COMBUSTION AND THE MAJOR SEDIMENTARY CYCLE.** Science, 173: 233-235. Acesso em: 06 abr. 2023.

BRAILE, P. M. & CAVALCANTI J. E. W. A., 1993. **ACABAMENTO DE METAIS. IN: MANUAL DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS E INDUSTRIAIS,** pp 345-354. São Paulo, CETESB. 06 abr. 2023.

BRASIL (Estado). Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. **REGULAMENTO DA LEI Nº 997, DE 31 DE MAIO DE 1976, QUE DISPÕE SOBRE A PREVENÇÃO E O CONTROLE DA POLUIÇÃO DO MEIO AMBIENTE.** São Paulo, SP, 27 jun. 2009. p. 1-76. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2023.

BRASIL, 2001. **PORTARIA DO MINISTÉRIO DE SAÚDE (MS), NÚMERO 1469 PUBLICADA EM 2 DE JANEIRO DE 2001**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, artigo 14, tabela 3. Acesso em: 20 fev. 2023.

BRIEGER, H., 1920. **CLINICAL ASPECTS OF ACUTE CHROMATE POISONING**. Z. exp. Path. Ther., 21:393-408. Acesso em: 20 fev. 2023.

BROWN, H. G., HESNLEY, C. P., MCKINNEY, G. L. & ROBINSON, G. L., 1973. **EFFICIENCY OF HEAVY METALS REMOVAL IN MUNICIPAL SEWAGE TREATMENT PLANTS**. Environ. Lett., 5: 103-114. Acesso em: 20 fev. 2023.

CHANG, R., 1994. **QUÍMICA**. Portugal: Editora McGraw Hill. Acesso em: 28 fev. 2023.

COSTA, C. A. **SORÇÃO DE ÍONS COBRE, NÍQUEL E ZINCO COM O REJEITO DO BENEFICIAMENTO DE CARVÕES E OUTROS MATERIAIS ALTERNATIVOS**. 1998, 64p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998. Acesso em: 27 fev. 2023.

DEICHMANN, W. B. & GERARDE, H. W., 1969. **TOXICOLOGY OF DRUGS AND CHEMICALS**. New York, London: Academic Press. Acesso em: 06 abr. 2023.

DURFOR, C. N. & BECKER, E., 1964. **PUBLIC WATER SUPPLIES IN THE 100 LARGEST CITIES IN THE UNITED STATES**, 1962. Washington DC: US Geological Survey. Acesso em: 06 abr. 2023.

DURUM, W. H. & HAFFTY, J. 1963. **IMPLICATIONS OF THE MINOR-ELEMENT CONTENT OF SOME MAJOR STREAMS IN THE WORLD**. Geochim. Cosmochim Acta, 27: 1-11. Acesso em: 27 fev. 2023.

KAWA, Luciane. Biossorção - **DESCONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS**. Química, Meio Ambiente e Edificações 2014. Disponível em: < http://professoralucianekawa.blogspot.com.br/2014/10/biossorcao_descontaminacao-das-aguas_15.htm > Acesso em: 28 fev. 2023.

KLEIN, L. A., LANG. M., NASH, N. & KIRSCHNER, S. L., 1974. **SOURCES OF METALS IN NEW YORK CITY WASTEWATER**. J. Water Pollut. Control Fed., 46: 2653: 2662. Acesso em: 06 abr. 2023.

KOPP, J. E. & KRONER, R. C., 1968. **TRACE METALS IN WATER OF THE UNITED STATES: A FIVE-YEAR SUMMARY OF TRACE METALS IN RIVERS AND LAKES OF THE UNITED STATES** (October 1, 1962 – September 30, 1967). Ohio: US Department of Interior. Acesso em: 06 abr. 2023.

LANGARD, S., 1980. **A SURVEY OF RESPIRATORY SYMPTOMS AND LUNG FUNCTION IN FERROCHROMIUM AND FERROSILICON WORKERS**. Int. Arch. occup. environ. Health, 46: 1-9. Acesso em: 15 abr. 2023.

LIU, D. H. F., LIPTÁK, B. G. AND BOUIS, P. A., 1997. **OXIDATION-REDUCTION AGENTS AND PROCESSES. ORP CONTROL (CHROME AND CYANIDE TREATMENT)**. IN: **ENGINEERING CHEMICAL'S HANDBOOK**, pp. 838-852, 2nd edition. País: Editora. Acesso em: 15 abr. 2023.

MELLA, Bianca. **REMOÇÃO DE CROMO DE BANHOS RESIDUAIS DE CURTIMENTO ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E ELETROCOAGULAÇÃO**. 2013, 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Acesso em: 28 fev. 2023.

MELO, Ana Paula Polzin de. **TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA GALVÂNICA UTILIZANDO A PLANTA *Pereskia aculeata* MILLER NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**. 2016. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15334/4/PB_DAQUI_2016_2_16.pdf. Acesso em: 20 fev. 2023.

NAVARRETE, A. F., 1985. **CROMO**. IN: **CURSO BASICO DE TOXICOLOGÍA AMBIENTAL (CENTRO PANAMERICANO DE ECOLOGIA HUMANA Y SALUD, ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD**, Organizacion Mundial de la Salud, Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bioticos). Acesso em: 15 abr. 2023.

NOGUEIRA, L.S.; PASQUALETTO, A. **PLANO DE PREVENÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS (PGRA) PARA EMPRESAS DE GALVANOPLASTIA**. Departamento de Engenharia - Engenharia Ambiental. Goiânia, p. 1-28, dez. 2008. Acesso em: 27 fev. 2023.

NOVAKOVA, S., MAUTNER, G. & DINOEVA, A., (1974). **CONTENT OF HEXAVALENT CHROMIUM IN WATER SUPPLIES AND ITS EFFECT ON THE DEVELOPMENT OF EXPERIMENTAL ATHEROSCLEROSIS IN WARM-BLOODED ANIMALS.** Gig. I Sanit., 5: 78-80. Acesso em: 15 abr. 2023.

PERINI, S. J. B.; SOUZA H.C.M.; MOLIN M.L.; PERINI B.L.B. **AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE EFLUENTE GALVÂNICO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATO DE SÓDIO.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ. Florianópolis/ SC, p. 1-6, out, 2014. Acesso em: 27 fev. 2023.

PIMENTEL, Marcio Antonio da Silva. **CONTROLE DA DOSAGEM DE METABISSULFITO DE SÓDIO EM EFLUENTES CONTENDO CROMO HEXAVALENTE.** 2003. Disponível em: <https://teses.icict.fiocruz.br/pdf/pimentelmasm.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2023.

RTECS, 1978. **REGISTRY OF TOXIC EFFECTS OF CHEMICAL SUBSTANCES.** Washington DC: National Institute for Occupational Safety and Health. Acesso em: 15 abr. 2023.

RUSSEL, J. B., 1982. **OS METAIS DE TRANSIÇÃO. IN: QUÍMICA GERAL,** pp. 716-759, São Paulo:McGraw Hill. Acesso em: 15 abr. 2023.

SAWYER, C. N. & MCCARTY, P. L., 1994. **TRACE INORGANICS. IN: CHEMISTRY FOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING.** United States of America: McGraw-Hill Companies. Acesso em: 15 abr. 2023.

SHACKLETTE, H. T., SAUER, H. I. & MIESCH, A. T., 1970. **GEOCHEMICAL ENVIRONMENTS AND CARDIOVASCULAR MORTALITY RATES IN GEORGIA.** Washington DC: US Governmental Printing Office. Acesso em: 23 abr. 2023.

SILVA, A.; FIRMINO, M.; BASTOS, J. **TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE UMA INDÚSTRIA DE NIQUELAGEM E CROMAGEM DE METAIS.** Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. U. Porto, 2015. Acesso em: 23 abr. 2023.

SILVA, Carlos Sérgio da. **UM ESTUDO CRÍTICO SOBRE A SAÚDE DOS TRABALHADORES DE GALVÂNICAS, POR MEIO DAS RELAÇÕES ENTRE AS AVALIAÇÕES AMBIENTAIS, BIOLÓGICAS E OTORRINOLARINGOLÓGICAS.**

2010. 169f. Dissertação (Doutorado) Universidade de São Paulo. FUNDACENTRO, 2010. Acesso em: 27 fev. 2023.

SULLIVAN, R. J., 1969. **AIR POLLUTION ASPECTS OF CHROMIUM AND ITS COMPOUNDS. NORTH CAROLINA: US DEPARTMENT OF HEALTH**, Education and Welfare. Acesso em: 23 abr. 2023.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION & WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1988. **INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY** - Environmental Health Criteria 61 – Chromium. Finland: World Health Organization. Acesso em: 23 abr. 2023.

US NAS, 1974. **GEOCHEMISTRY AND THE ENVIRONMENT. IN: THE RELATION OF SELECTED TRACE ELEMENTS TO HEALTH AND DISEASE**, pp 113. Washington DC: US National Academy of Sciences. Acesso em: 23 abr. 2023.

VAZ, Luiz G. de L. **PERFORMANCE DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE LÍQUIDO GERADO NA GALVANOPLASTIA**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009. Acesso em: 27 fev. 2023.

VAZ, LUIZ G.de L. et al. **AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES AGENTES COAGULANTES NA REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ EM EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA**. Eclética Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Engenharia Química - Toledo -PR, Universidade Estadual de Maringá (UEM) - Departamento de Engenharia Química - Maringá - PR, v 35, n4, p.45-54, 2010. Acesso em: 27 fev. 2023.

VOGEL, A., 1981. **REAÇÕES DOS CÁTIOS. REAÇÕES DOS ÂNIOS. IN: QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA**, pp. 213-416. São Paulo: Editora Mestre Jou. Acesso em: 27 fev. 2023.

WHO, 1984. **PART I, SECTION IV. IN: HEALTH ASPECTS OF CHEMICAL SAFETY - STUDIES IN EPIDEMIOGY**. Geneve: WORLD HEALTH ORGANIZATION. Acesso em: 27 fev. 2023.

Documento Digitalizado Público

TCC dos alunos Eduardo, Lucas Estevão e Thiago Maia

Assunto: TCC dos alunos Eduardo, Lucas Estevão e Thiago Maia
Assinado por: Alana Santos
Tipo do Documento: Relatório
Situação: Finalizado
Nível de Acesso: Público
Tipo do Conferência: Documento Digital

Documento assinado eletronicamente por:

- Alana Melo dos Santos, COORDENADOR(A) - FUC1 - QUI-SZN, em 29/02/2024 13:49:19.

Este documento foi armazenado no SUAP em 29/02/2024. Para comprovar sua integridade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifsp.edu.br/verificar-documento-externo/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 1594807

Código de Autenticação: f048af9721

