

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

THIAGO TEIXEIRA DE ALUQUERQUE

**TRATAMENTO DE RESÍDUO RICO EM CROMO PROVENIENTE
DE ANÁLISES LABORATORIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

THIAGO TEIXEIRA DE ALBUQUERQUE

**TRATAMENTO DE RESÍDUO RICO EM CROMO PROVENIENTE DE
ANÁLISES LABORATORIAIS**

Projeto referente ao Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Dr. Davi Costa Silva

Pato Branco, 2014

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Tratamento de resíduo rico em cromo proveniente de análises laboratoriais** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 4.1.1.2014-B** de 2014.

Fizeram parte da banca os professores:

Prof. Dr. Davi Costa Silva

Prof. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Prof. Msc. Guilherme José Turcatel Alves

DEDICATÓRIA

À minha mãe Dair Albuquerque e a meu pai João Albuquerque, por acreditarem no meu sonho desde os 6 anos de idade quando decidi ser químico, que me apoiarem e suaram para que eu chegasse à este objetivo.

Aos meus irmãos Roberto, Denise, João Jr. e Thomas, pelos conselhos, apoio moral, e por ter sempre participado do meu processo de formação pessoal.

À minha noiva Grazielle, pelos incentivos nos momentos de saudade e desilusão, e por estar ao meu lado durante os 4 anos de curso, e por me ajudar até nos aspectos técnicos deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me não me deixar faltar saúde e força durante o decorrer de tudo, e àqueles em que dediquei este trabalho pelo apoio direto e indireto.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Davi Costa Silva, por atenção e apoio técnico. Por me conduzir à Guarapuava para fazer análises e ajuda nas etapas burocráticas.

À Fernanda Galvão, técnica do Laboratório de Análises de Traços, da UNICENTRO de Guarapuava, por executar as análises necessárias para o trabalho e fornecer dados.

Ao Prof. Dr. Luiz César Cassol, por ceder o espaço e os materiais do Laboratório de Solos para a execução das práticas.

Ao Prof. Msc. Guilherme José Turcatel Alves por todo apoio no trabalho escrito e nas análises feitas em Guarapuava.

À Prof. Dra. Raquel Dalla Costa Rocha, pela importante contribuição no trabalho escrito.

E aos técnicos do Laboratório de Solos, Marcelo e Mirian, que contribuíram com ideias que exerceram grande papel no trabalho realizado.

EPÍGRAFE

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito, e nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem a vitória, nem a derrota.” – Theodore Roosevelt

RESUMO

ALBUQUERQUE, Thiago T. Tratamento de resíduo rico em cromo proveniente de análises laboratoriais. 2014. 44f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

O objetivo deste trabalho foi avaliar metodologias viáveis para o tratamento de resíduo rico em cromo (Cr), proveniente de análises laboratoriais feitas pelo Laboratório de Solos UTFPR – Campus Pato Branco, e mostrar sua eficiência de remoção com base na concentração de cromo (Cr) presente no resíduo bruto e no resíduo tratado, utilizando o método de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama. O resíduo é produzido na quantificação de matéria orgânica presente no solo, que é feita pelo método de oxidação de matéria orgânica por dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Que no final do processo de análise produz uma quantidade muito alta de cromo [III] (Cr^{3+}). O tratamento utilizou o método de precipitação química que precipita o cromo [III] (Cr^{3+}) em solução na forma de hidróxido de cromo $Cr(OH)_3$, facilmente separado por filtração. O trabalho mostrou grande eficiência, pois o teor de Cr presente no resíduo tratado chegou próximo ao valor exigido pela Resolução CONAMA 430/2011. Necessitando apenas passar por um processo secundário de tratamento para se encaixar nos padrões exigidos.

Palavras-chave: Avaliar, eficiência, precipitação química, resíduos, cromo (Cr).

ABSTRACTS

ALBUQUERQUE, Thiago T. Treatment of chromium-rich residue from laboratory analyzes. 2014. 44f. Completion of course work (Bachelor of Chemistry), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

The aim of this study was to evaluate viable methodologies for the treatment of residue rich in chromium (Cr), from laboratory analyzes performed by the Laboratory of Soil UTFPR - Campus Pato Branco and show its efficiency of removal based on the concentration of chromium (Cr) present in crude and tested residue using the method of atomic absorption spectrophotometry Flame. The residue is produced in the quantitation of organic matter present in soil, which is done by the method of oxidation of organic matter by potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$). That at the end of the analysis process produces a very high amount of chromium [III] (Cr^{3+}). The treatment used the method of chemical precipitation to precipitate chromium [III] (Cr^{3+}) in solution in the form of chromium hydroxide ($Cr(OH)_3$), easily separated by filtration. The work showed great efficiency because the Cr content present in the treated wastewater became very close to the value required by Resolution CONAMA 430/2011, needing only go through a secondary treatment process to fit the required standards.

Keywords: To evaluate, efficiency, chemical precipitation, residue, chromium (Cr).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 METAIS PESADOS	15
3.2 O CROMO.....	15
3.2.1 Estados de Oxidação	16
3.2.2 Toxicologia	17
3.3 LEGISLAÇÃO	18
3.4 LABORATÓRIO DE SOLOS DA UTFPR – PATO BRANCO	19
3.4.1 Resíduos Gerados na Quantificação de Matéria Orgânica no Solo	20
3.5 TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO CROMO.....	21
3.7 UTILIZAÇÕES DE RESÍDUOS DE CROMO	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 METODOLOGIAS PRÉ DEFINIDAS EM TRABALHO TEÓRICO.....	25
4.1.1 Precipitação Direta dos Metais Presentes em Solução - PDMS	25
4.1.2 Precipitação Separada de Íons em Função da Diferença de pH de Precipitação- PSDI.....	26
4.2 – METODOLOGIAS DE TRATAMENTO INCLUSAS DURANTE O TRABALHO PRÁTICO	27
4.2.1 – Tratamento do resíduo, utilizando como variável a sua diluição	27
4.2.1.1 – Tratamento do resíduo diluído– TRD	28
4.2.1.2 – Tratamento do resíduo sem diluição – TRSD.....	28
4.2.2 – Refiltração dos resíduos líquidos resultantes do método anterior – R-TRD e R-TRSD.....	28
4.2.3 – Tratamento do resíduo em meio neutro – TRMN	28
4.2.4 – Tratamento em maior escala – TRME.....	29
4.3 ANÁLISES DOS PRODUTOS OBTIDOS.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 PRECIPITAÇÃO DIRETA DOS METAIS PRESENTES EM SOLUÇÃO - PDMS.....	32
5.2 PRECIPITAÇÃO SEPARADA DE ÍONS EM FUNÇÃO DA DIFERENÇA DO pH DE PRECIPITAÇÃO - PSDI	33
5.3 TRATAMENTO DO RESÍDUO UTILIZANDO COMO VARIÁVEL A SUA DILUIÇÃO – TRD e TRSD	35
5.4 REFILTRAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS RESULTANTES DO MÉTODO ANTERIOR – R-TRD e R-TRSD	36
5.5 TRATAMENTO DO RESÍDUO EM MEIO NEUTRO - TRMN.....	37
5.6 TRATAMENTO DO RESÍDUO EM MAIOR ESCALA - TRME	37
5.7 RESULTADOS DE TODOS TRATAMENTOS	38
6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características físico-químicas do cromo metálico (Cr^0).	16
Tabela 2 – Valores máximos para lançamento de metais	19
Tabela 3 – Quantidade de resíduo sólido obtido e teor médio Cr^{3+} apresentado para o método de precipitação direta	32
Tabela 4 – Resultados de análise dos resíduos líquidos tratados.....	33
Tabela 5 – Resultados de análise dos resíduos sólidos com elevação de pH até 7,00	34
Tabela 6 – Resultados de análise dos resíduos sólidos com elevação de pH até 10,00	34
Tabela 7 – Resultados de análise dos resíduos líquidos após o tratamento de dupla filtração.....	35
Tabela 8 – Resultados de análise dos resíduos tratados diluídos.....	35
Tabela 9 – Resultados de análise dos resíduos tratados concentrados	36
Tabela 10 – Resultados de análise dos resíduos refiltrados	36
Tabela 11 – Resultados de análise dos resíduos precipitados em pH neutro	37
Tabela 12 – Resultados de análise dos resíduos tratados em escala maior.....	37
Tabela 13 – Resultados obtidos em todos os tratamentos.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de solubilidade em função do pH para as espécies de Cr^{3+}	22
Figura 2 - Gráfico da remoção de ferro [III] (Fe^{3+}) (%) em função do pH	23
Figura 3 - Esquema montado para executar o procedimento.....	26
Figura 4 - Processo de filtração das amostras no tratamento	26
Figura 5 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama	30
Figura 6 - Amostras preparadas para leitura	31
Figura 7 – Gráfico de eficiência de remoção, em função do tratamento realizado.....	39

1 INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas cresceram significativamente, gerando a necessidade de muitos novos procedimentos técnicos para auxiliar esse seguimento, entre eles as análises laboratoriais de solos, plantas, grãos, agroquímicos e muitos outros.

As análises químicas exigem reagentes analíticos com elevada pureza para obterem um resultado confiável. Os métodos utilizados em rotinas analíticas sempre devem ser os mais práticos e baratos, de acordo com a precisão exigida. E ao final de praticamente todos os processos analíticos é gerada uma classe variada de resíduos, gerando necessidade de levantamento de dados, documentação e monitoramento das atividades de laboratório e seus aspectos técnicos para a implantação de Sistemas de Gestão da Qualidade e Ambiental – SGQA (VALLE, 1996 apud BORGES 2004).

A sociedade tende em considerar como impactante ao meio ambiente apenas as atividades que produzem grande quantidade de resíduos. Mas há uma grande quantidade de pequenos geradores de resíduos de natureza variada, incluindo metais pesados, que possuem um alto potencial poluidor (NOLASCO et al., 2006). Portanto, há a necessidade de controle de emissão de resíduo dos pequenos geradores. Principalmente aqueles que geram efluentes que contêm metais pesados.

O cromo (Cr), por exemplo, pode ser metabolizado pelo organismo animal, mas em nível traço. Em quantidades mais altas, pode se acumular em peixes, aves e em outros animais, que podem ser consumidos pelo homem que pode adquirir doenças graves de pele, e em altas concentrações o desenvolvimento de células cancerígenas (NOLASCO et al., 2006)..

A utilização de solução sulfocrômica (composta por solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a 1 mol L^{-1} , ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e ácido ortofosfórico (H_3PO_4) a 1 mol L^{-1} em laboratórios de pesquisa e de ensino em procedimentos padrão de determinação do carbono da biomassa microbiana em solos, matéria orgânica e limpeza de materiais e superfície de eletrodos ainda é uma fonte relevante de contaminação do ambiente por cromo (Cr) (GROMBONI et al., 2011).

A produção de resíduos, seu manejo e descarte é um tema que deve ser estudado, devido às implicações sanitárias e ambientais decorrentes do lançamento de substâncias tóxicas (VIEIRA JÚNIOR e MATTOS, 2010).

A eliminação de resíduos, atualmente tem ganhado muita importância no cenário do controle de poluição industrial e tem levado muitos pesquisadores a descobrir novas ferramentas poderosas para diminuir a toxicidade dos efluentes líquidos, sólidos e gasosos, respeitando as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental.

Existem diversos métodos convencionais de tratamento de resíduos contendo metais pesados como precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, dentre outros. Porém, muitas vezes são inviáveis por diversos problemas técnicos, custos de operação e dos materiais utilizados (COSTA; SCHNEIDER; RÚBIO, 1999 apud SOUZA et al., 2012).

O método de precipitação se destaca, por utilizar como principal reagente o hidróxido de sódio que é um reagente relativamente de baixo custo por ser utilizado em larga escala na indústria. O método de precipitação utiliza apenas este reagente em maior quantidade, pode necessitar outros como tiosulfato de sódio, mas em quantidades baixas. Isto é um dos fatores que torna este processo viável.

A legislação permite que contenha ao máximo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo [III] (Cr^{3+}) e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo [VI] (Cr^{6+}) em um resíduo, para que este possa ser descartado na natureza (BRASIL, 2011).

Este trabalho propõe uma técnica para ser incluída na rotina laboratorial de remoção significativa de cromo, utilizando resíduos de laboratório de análises solos, de modo que o a parte tratada esteja de acordo com a legislação, que possa ser descartada na rede de esgoto e o resíduo sólido possa ser reutilizado, ou descartado corretamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor um método de precipitação de quantidade significativa de cromo do resíduo proveniente da análise do teor de carbono em amostras de solo incluindo este na rotina do laboratório.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pesquisar diferentes métodos de tratamento químico em resíduos que contém Cromo (Cr) e testá-los;
- Analisar efetividade da remoção de cromo e testar a pureza do sólido formado;
- Sugerir uma destinação para o resíduo sólido.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 METAIS PESADOS

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem (ICB, 2014).

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta. A presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e pode ser controlada, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais pesados (ICB, 2014).

Os rejeitos contendo metais pesados, provenientes de atividades humanas, podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde humana (YAMAMURA; YAMAURA, 2005 apud SOUZA et al., 2012) Mesmo o cromo (Cr), considerado um metal essencial, quando encontrado em altas concentrações, pode ser prejudicial à vida humana, à fauna e à flora (SOUZA et al., 2012).

3.2 O CROMO

O cromo é considerado um metal pesado, pois sua densidade ser aproximadamente $7,14 \text{ g cm}^{-3}$, e uma das características um metal pesado é possuir uma densidade maior que 5 g cm^{-3} . Sua massa atômica é 52 g mol^{-1} e seu número atômico é 24. É insolúvel na água, mas solúvel em ácidos fortes. Seus graus de oxidação variam entre +2 a +6. A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas desse metal (MODANESE et al, 2009)

Tabela 1 – Principais características físico-químicas do cromo metálico (Cr⁰).

Grandeza	Valor	Unidade
Massa específica do sólido	7140	kg m ⁻³
<i>Calor de fusão</i>	1907	°C
<i>Ponto de fusão</i>	20,5	kJ mol ⁻¹
Ponto de ebulição	2671	°C
Calor de vaporização	350	kJ mol ⁻¹
Eletronegatividade	1,66	Pauling
Estados de oxidação	+6 +3 +2 0	-
Resistividade elétrica	12,7 10 ⁻⁸	Ωm
Condutividade térmica	94	W/(m °C)
Calor específico	448	J/(kg °C)
Velocidade do som	0,49	10 ⁻⁵ (°C ⁻¹)
Coeficiente de Poisson	0,21	-
Módulo de elasticidade	279	GPa
Coeficiente de expansão térmica	5940	m/s

Fonte: Pimentel, 2003

O cromo (Cr) é produzido em larga escala e extensivamente empregado em ligas com ferro (Fe) e com metais não ferrosos, e em revestimentos obtidos por eletrodeposição. O dicromato de sódio (Na₂Cr₂O₇) também é usado em grandes quantidades. Tanto óxido de cromo [VI](CrO₃) como óxido de cromo [III](Cr₂O₃) são usados para fins industriais (LEE, 1999).

O único minério de cromo (Cr) comercialmente importante é a cromita (FeCr₂O₄) que apresenta um leve brilho e um aspecto semelhante ao do piche, mas com tons castanhos (LEE, 1999). A produção mundial de cromita (FeCr₂O₄) foi de 22 milhões de toneladas em 2008 (MME, 2014).

Os principais produtores de cromita (FeCr₂O₄) são a antiga URSS com 32%, África do Sul 30%, Turquia e Índia 9% cada, Albânia e Zimbábue 5% cada. Pequenas quantidades de crocoíta (PbCrO₄), e óxido de cromo [III] Cr₂O₃, também são minerados (LEE, 1999).

3.2.1 Estados de Oxidação

Os íons nos estados (2+), (3+) e (4+) são os mais importantes. O cromo [II] (Cr²⁺) é redutor, o cromo [III] (Cr³⁺) é o mais estável e importante e o cromo [VI] (Cr⁶⁺) é fortemente oxidante.

Um número restrito de compostos de cromo [VI] (Cr^{6+}) é conhecido. Eles são agentes oxidantes muito fortes e compreendem os cromatos ($[\text{CrO}_4]^{2-}$), os dicromatos, ($[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$), óxido de cromo [VI](CrO_3), oxo-haletos (CrO_3X^- e CrO_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{ou I}$)), CrOX_4 ($\text{X} = \text{F}$ ou Cl), e CrF_6 .

Poucos compostos com cromo [V] (Cr^{5+}) são conhecidos. Todos eles são instáveis e se decompõem a compostos de cromo [III] (Cr^{3+}) e cromo [VI] (Cr^{6+}). Um exemplo, é o K_3Cr_8 , que é um composto de coloração vermelho castanho que se forma na reação de cromato de sódio (NaCrO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio alcalino, o qual contém a espécie tetraperoxocromico $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$. Outro exemplo é o CrF_5 , que é obtido pelo aquecimento dos elementos a 500°C , ou então aquecendo-se óxido de cromo [VI](CrO_3) em presença de F_2 . É um sólido vermelho, constituído por octaedros de CrF_6 interligados para formar um polímero *cis*. E os compostos de cromo [IV] (Cr^{4+}) também são raros. CrF_4 , por exemplo, é obtido mediante o aquecimento dos elementos a 350°C (LEE, 1999).

Na forma de cromo [III] (Cr^{3+}) é onde exerce maior essencialidade, e esta é a forma mais estável. Em solução os íons podem ser verdes ou violetas. Nas soluções verdes, pode estar presente na forma dos complexos pentaquoclorocromo $[\text{III}][[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}]$ ou tetraquodictlorocromo $[\text{III}][[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+}]$, já nas soluções violetas o cromo está presente complexado no íon hexaquocromo $[\text{III}][[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}]$ (VOGEL, 1981).

O cromo [II] (Cr^{2+}) é um íon fortemente redutor, propriedade que os tornam instáveis. Ele se derivado óxido de cromo [II] (CrO). O oxigênio atmosférico, por exemplo, pode oxidá-os facilmente a íons cromo [III] (Cr^{3+}) (LEE, 1999).

O íon cromo [I] (Cr^{+1}) é raramente observado, havendo dúvidas sobre sua existência, exceto quando estabilizado em complexos (LEE, 1999).

3.2.2 Toxicologia

O cromo (Cr) é um mineral-traço que exerce uma função essencial no organismo, pois participa ativamente do metabolismo de carboidratos, principalmente co-atuando com a insulina, contribuindo para a tolerância à glicose (MERTZ, 1969 apud GOMES, 2005). Por agir estimulando a sensibilidade à insulina, o cromo também influencia no metabolismo proteico, promovendo um estímulo maior da

absorção de aminoácidos e, com isso, aumentando a síntese proteica (CLARKSON, 1997 apud GOMES, 2005).

Porém, efeitos deste elemento que trazem benefícios devem ser considerados cautelosamente. Na verdade, doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças. Para um estudo mais aprofundado sobre os efeitos da ingestão excessiva de cromo (Cr), deve-se considerar não só a dose de exposição bem como o estado de oxidação na natureza. A dose diária de exposição a partir da qual o elemento passa a ser nocivo à saúde é dada como 0,100 mg Kg⁻¹ dia⁻¹ para o cromo [VI] (Cr⁶⁺) e 1,000 mg Kg⁻¹ dia⁻¹ para o cromo [III] (Cr³⁺) (BARROS, 2014).

Esta diferença de toxicidade se justifica pelo fato do cromo [VI] (Cr⁶⁺) penetrar facilmente através da membrana celular e ser um agente oxidante muito forte e pode interagir com constituintes da célula, inclusive material genético, provocando mutações. O cromo [III] (Cr³⁺) é considerado um nutriente essencial e relativamente não tóxico para humanos e mamíferos. No entanto, como se pode verificar, o cromo [III] (Cr³⁺) pode oxidar-se na natureza, transformando-se assim na sua forma mais tóxica (BARROS, 2014).

3.3 LEGISLAÇÃO

Para despejos líquidos provenientes de atividades ou processos utiliza-se o termo efluente para caracterizá-lo. E este é descartado quando não têm viabilidade de reuso em outras finalidades. Então cabe à legislação exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor (BRASIL, 2011).

O CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente tem a responsabilidade de regular a utilização dos recursos naturais e criou as resoluções como a nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2011). E esta estabelece os valores da concentração máxima em mg L⁻¹ de cada que deve conter nos resíduos para ser permitido seu lançamento na natureza. A Tabela 2 mostra os valores tolerados de metais contidos em efluentes líquidos.

Tabela 2 – Valores máximos para lançamento de metais

Metal	Concentração (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,50
Bário total	5,00
Cádmio total	0,20
Chumbo total	0,50
Cianeto total	0,20
Cobre dissolvido	1,00
Cromo hexavalente	0,10
Cromo trivalente	1,00
Estanho total	4,00
Ferro dissolvido	15,00
Manganês dissolvido	1,00
Merúrio total	0,01
Níquel total	2,00
Prata total	0,10
Selênio total	0,30
Zinco total	5,00

Fonte: Brasil, 2011.

E estes valores devem ser considerados no trabalho de tratamento de efluentes para avaliar se o resíduo poderá ser descartado ou passar por um segundo tratamento.

3.4 LABORATÓRIO DE SOLOS DA UTFPR – PATO BRANCO

O Laboratório de solos presta serviços para a universidade, cooperativas, empresas e produtores da região, que totalizam em média 200 amostras por semana.

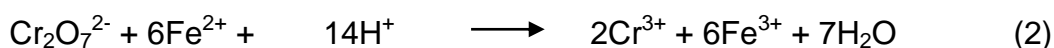
No processo da análise se inclui a recepção das amostras que são cadastradas e enumeradas seguindo uma ordem do laboratório. Em seguida são encaminhadas para secagem, onde permanecem por 48 horas. Passadas as horas, as amostras são moídas para facilitar o processo analítico.

As análises de rotina quantificam o teor de cálcio (Ca), magnésio (Mg), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), Matéria Orgânica, Índice SMP (Shoemaker, Mac lean e Pratt), pH, ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn). Seguindo o Manual de análises de solos (EMBRAPA, 2009).

Os resíduos gerados por todas as análises não possuem um significativo potencial poluidor, exceto o gerado na quantificação da matéria orgânica.

3.4.1 Resíduos Gerados na Quantificação de Matéria Orgânica no Solo

O teor de matéria orgânica no solo é feito pelo método da combustão úmida, onde o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é reduzido por compostos de carbono orgânico (equação 1) e, em seguida, determinado o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que não reduziu, através de titulação de oxirredução com ferro [II] (Fe^{2+}) (equação 2) (NELSON e SOMERS, 1996 apud SCHLLEMER, 2011).



O método utilizado pelos laboratórios pertencentes à rede CELA-PR (Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agronômicas do Paraná) é o proposto por Walkley-Black, descrito por Alison (1965), com alguns ajustes para a rotina dos laboratórios. Aproximadamente 200.000 amostras de solos são analisadas por ano no Paraná, mostrando um lançamento muito elevado de resíduos tóxicos (SCHLLEMER, 2011).

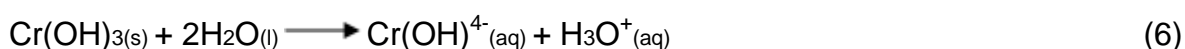
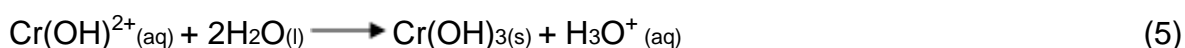
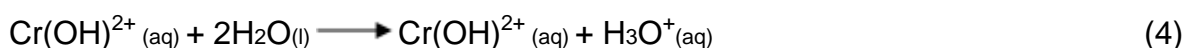
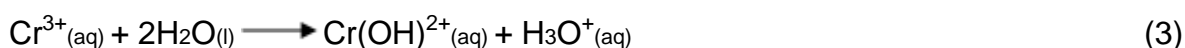
Com essa média de 200.000 análises por ano, e que de acordo com a metodologia de determinação de matéria orgânica no solo, que está presente no manual de análises de plantas e solos da EMBRAPA, são gerados 80 mL de resíduo rico em cromo [III] (Cr^{3+}) por amostra analisada. Pode-se estimar então, que por ano são lançados na natureza cerca de 16.000 L de resíduo.

Também é importante de se observar, que há a presença de íons de ferro [III] (Fe^{3+}) como produto da reação de redução do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) presente ainda na solução, fato que pode implicar no trabalho.

3.5 TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO CROMO

Para tratamento de resíduo contendo cromo (Cr) são conhecidas diversas formas, como já descrito, mas literalmente a forma que aparenta ser a mais viável é a de precipitação química.

As reações de precipitação do cromo [III] (Cr^{3+}) começam com a hidratação do cátion com a adição de uma base forte, seguida de reações secundárias até a formação do hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) (equações 3, 4 e 5). Em condições extremas de pH, ocorre a formação do íon cromito ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$), solúvel (equação 6) (CALDER 1988 apud FRANCO, 2008).



Observando as reações que ocorrem à medida que o íon de cromo [III] (Cr^{3+}) é hidratado, ocorre a ligação de íons hidroxila (OH^-) no mesmo, reduzindo seu NOX (Número de Oxidação) até a estabilidade em hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Isto ocorre em um intervalo de pH de aproximadamente 5,5 a 11,0. Mas se a hidratação não for sessada ocorre a formação do íon cromito ($[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$) que é solúvel em água (CALDER 1988 apud FRANCO, 2008). Então para um processo de tratamento por precipitação deve-se seguir rigorosamente esta faixa de pH citada, para obter bons resultados na remoção do íon em questão. A Figura 1 ilustra este processo, para facilitar o entendimento.

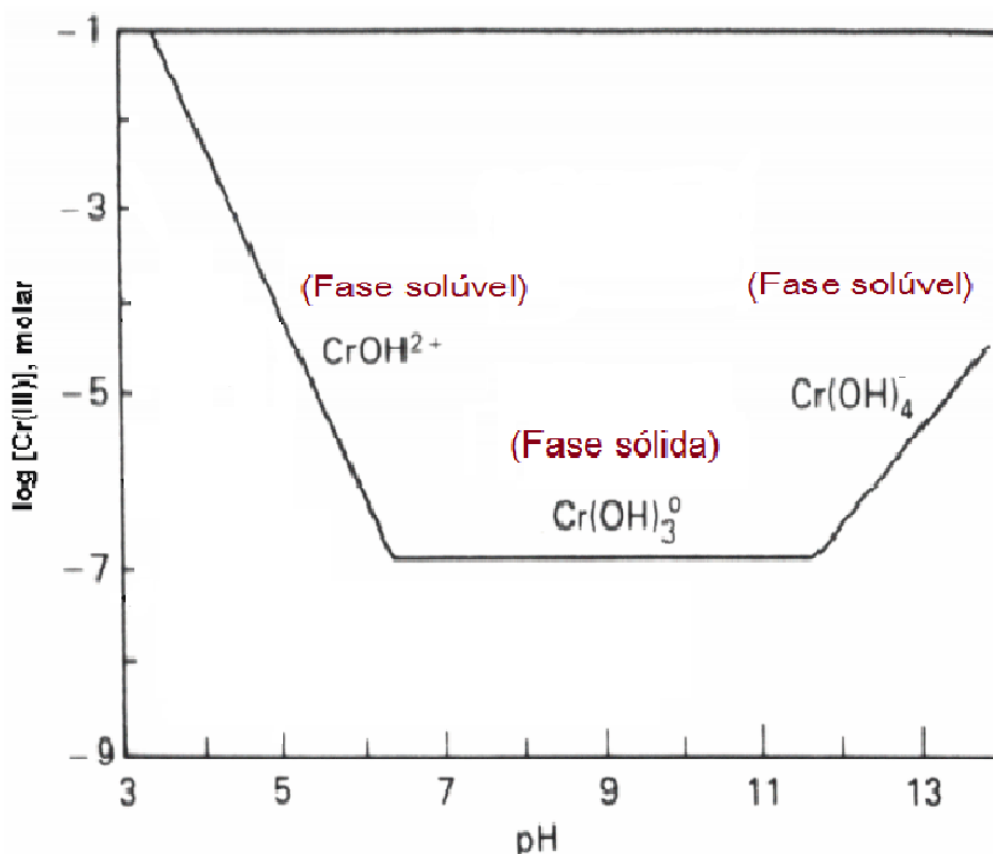


Figura 1 – Diagrama de solubilidade em função do pH para as espécies de Cr^{3+}
 Fonte: Adaptada de Franco (2008)

3.6 PRECIPITAÇÃO DE FERRO

Levando em conta as reações envolvidas no processo de análise de matéria orgânica é possível concluir que no final do processo haverá presença de íons de ferro [III] (Fe^{3+}), então, sabendo-se que em presença de hidroxila (OH^-), o ferro [III] (Fe^{3+}) precipitará em hidróxido de ferro [III] ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), juntamente com o hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$).

Este fato pode ser considerado benéfico, pois os íons de ferro [III] (Fe^{3+}) estarão em grande quantidade no resíduo, tornando prejudicial à natureza o seu descarte. Mas conforme observado por SCHLLEMER (2011), é possível precipitar o ferro [III] (Fe^{3+}), pois há uma diferença entre o pH de precipitação entre o cromo [III] (Cr^{3+}) e do ferro [III] (Fe^{3+}), devido às suas propriedades. Pode-se então, realizar uma precipitação seletiva.

A Figura 2 mostra o gráfico referente à eficiência de precipitação em função do pH de uma solução 10 g L^{-1} de ferro [III] (Fe^{3+}) (SCHLLEMER, 2011).

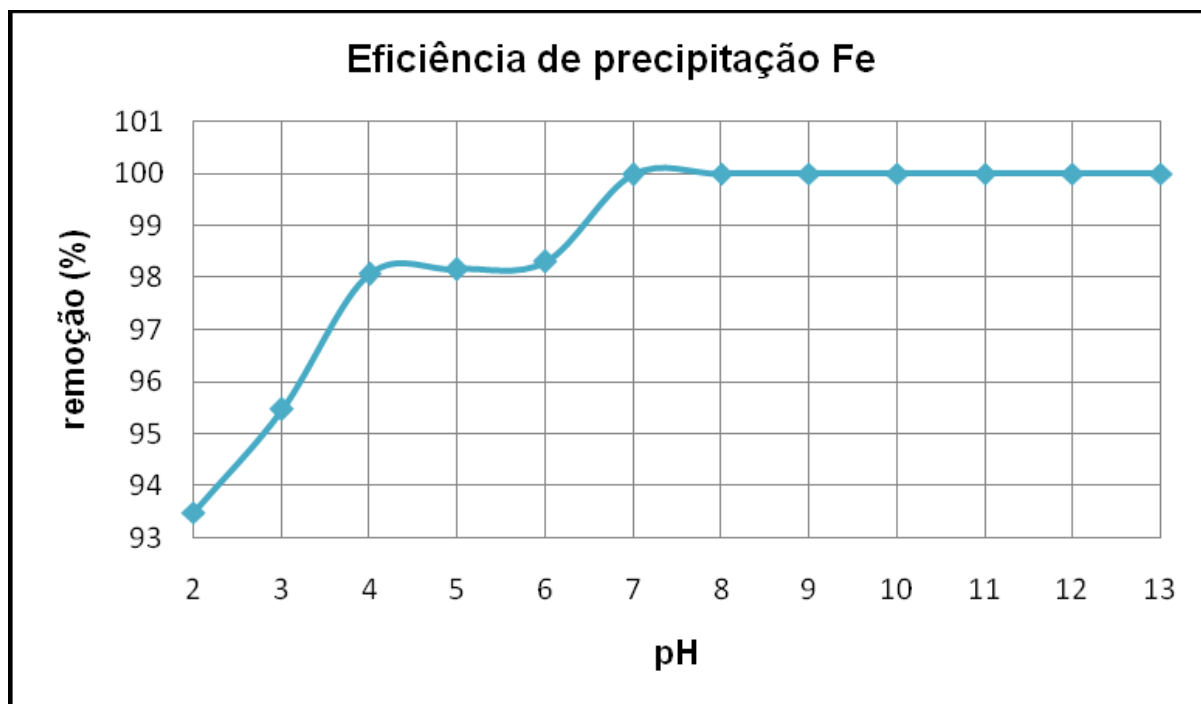


Figura 2 - Gráfico da remoção de ferro [III] (Fe^{3+}) (%) em função do pH
 Fonte: SCHLLEMER, 2011

De acordo com o gráfico, em $\text{pH} = 6$ a remoção é maior que 98%, e em $\text{pH} = 7$ possui 99,9% de eficiência, e o excesso de OH^- não influencia na solubilidade de produto formado (SCHLLEMER, 2011).

No intervalo de maior eficiência (pH acima de 7) a concentração de ferro [III] (Fe^{3+}) varia de 0,13 a 1,85 mg L^{-1} , que são valores consideravelmente abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011, que determina que a concentração máxima de ferro [III] (Fe^{3+}) para lançamento em corpos hídricos é de 15 mg L^{-1} (SCHLLEMER, 2011).

3.7 UTILIZAÇÕES DE RESÍDUOS DE CROMO

O cromo pode ser utilizado em variadas formas, como em ligas metálicas deixando o material mais duro e resistente à corrosão. Ele pode ser adicionado à liga durante o processo de fundição ou também aplicado sobre a superfície de metais através de eletrodeposição.

O cromo (Cr) pode ser utilizado em pigmentos azuis e verdes, que são pouco utilizados no Brasil, pois são de alto custo, estes são à base de óxido de cromo ou

cobalto, mas podem ser substituídos por pigmentos orgânicos, porém podem não apresentar boa resistência a ambientes externos. E os pigmentos metálicos como o óxido de cromo podem conferir maior resistência aos concretos (AGUIAR, 2006).

Mas para cada aplicação exige uma determinada pureza, como se trata de um resíduo não se espera um produto de elevada pureza. Sendo assim sua aplicação pode ser mais restrita ou ser simplesmente destinado a um aterro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta fase os testes serão feitos apenas em níveis experimentais e a partir das conclusões tomadas, o processo poderá ser ampliado para atender à demanda do resíduo produzido. E as amostras de cada tratamento foram identificadas com siglas que indicam qual tratamento foi realizado, e estas siglas aparecem na frente do título de cada tratamento.

4.1 METODOLOGIAS PRÉ-DEFINIDAS EM TRABALHO TEÓRICO

De acordo com VIEIRA JÚNIOR e MATTOS (2010) e SCHLLEMER (2011) foi possível concluir quais metodologias de precipitação que podem atender as expectativas esperadas.

4.1.1 Precipitação Direta dos Metais Presentes em Solução - PDMS

Adaptado de VIEIRA JÚNIOR e MATTOS (2010), este experimento desconsidera a presença dos íons ferro [III] (Fe^{3+}) em solução por ele estar em menor quantidade comparado ao cromo [III] (Cr^{3+}).

Os materiais utilizados foram três béqueres de 250 mL, três funis médios, papel de filtro quantitativo - número 42, previamente pesado, pHmetro, 2 pipetas volumétricas de 25 mL e balança analítica.

As reações de precipitação foram realizadas em capela de exaustão em banho de gelo, executadas em triplicata. Utilizando-se alíquotas de 50 mL de resíduo gerado composto pelos produtos finais da análise de matéria orgânica, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 10mol L^{-1} ao resíduo até atingir $\text{pH} = 9$. Em seguida, passou por filtração. O resíduo presente no papel de filtro foi seco em estufa à 60°C por 12 horas. Então foi determinada a quantidade de sólido obtido através da diferença de massa. O precipitado seco de hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) foi depositado em cápsulas, e levado à calcinação em forno mufla à temperatura de 750°C por duas horas. O óxido de cromo [III] (Cr_2O_3) obtido pela calcinação do hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) foi resfriado em dessecador, acondicionado em frascos de polietileno e posteriormente passou por testes para verificar o teor de cromo (Cr) por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama..



Figura 3 - Esquema montado para executar o procedimento

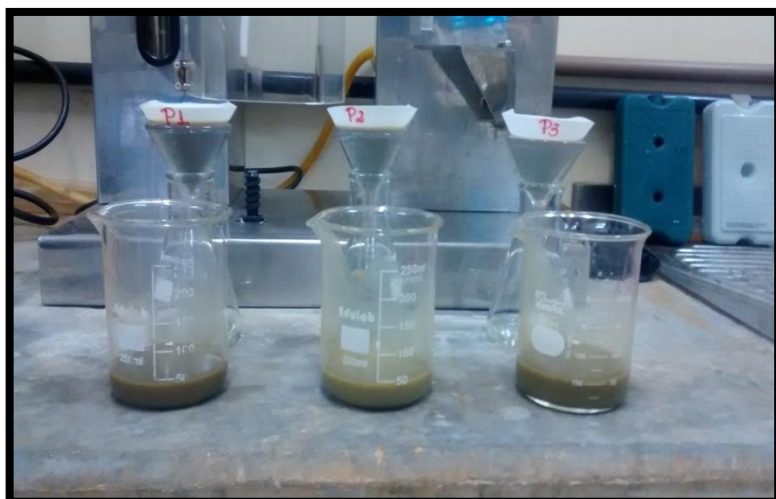


Figura 4 - Processo de filtração das amostras no tratamento

4.1.2 Precipitação Separada de Íons em Função da Diferença de pH de Precipitação-PSDI

Adaptado de SCHLLEMER (2011) este processo consiste em evitar a co-precipitação de íons metálicos diferentes, pois os produtos finais da análise de matéria orgânica contêm íons de ferro [III] (Fe^{3+}). Sabendo que os íons ferro [III] (Fe^{3+}) em presença de hidroxila (OH^-) precipita em hidróxido de ferro [III] ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), sabe-se então que haverá co-precipitação do mesmo com o hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) no final do processo. Para evitar esse acontecimento adotou-se a seguinte metodologia:

Os materiais utilizados foram três béqueres de 500 mL, três funis médios, papel de filtro quantitativo - número 42, previamente pesado, pHmetro, 2 pipetas graduadas e 25 mL e balança analítica.

O que diferiu do processo anterior será o fato de utilizar como fator determinante a diferença do pH de precipitação de cromo [III] (Cr^{3+}) e ferro [III] (Fe^{3+}). Sabe-se que o ferro [III] (Fe^{3+}) precipita de pH = 7 a 13, não havendo problema de ele ser solubilizado novamente devido ao excesso de hidroxila (OH^-). O cromo [III] (Cr^{3+}) começa a precipitar em pH = 7, mas efetivamente apenas em pH de 8,5 a 11, acima de 11, o hidróxido de cromo [III] ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) começa a se transformar em cromito ($[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$) que é solúvel em água.

Então, partindo-se também de alíquotas de 50 mL de resíduo, foram adicionados 50 mL de água ao mesmo. Feito isso, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol L^{-1} até atingir pH = 7, considerando que apenas os íons ferro [III] (Fe^{3+}) irão precipitar, em seguida procedeu-se a filtração. O papel de filtro com a fase sólida foi encaminhado para secagem em estufa a 60 °C por 12 horas. No resíduo filtrado, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol L^{-1} até atingir pH = 10. Então foi levado à estufa juntamente com o primeiro precipitado, e depois de seco quantificada massa de ambos, e depois se procedeu a calcinação em mufla a 750°C por duas horas.

4.2 – METODOLOGIAS DE TRATAMENTO INCLUSAS DURANTE O TRABALHO PRÁTICO

No decorrer da prática das metodologias citadas acima, executaram-se métodos diferenciados variando outros fatores, visando a obtenção de resultados mais conclusivos.

4.2.1 – Tratamento do resíduo, utilizando como variável a sua diluição

Para verificar, se a diluição da amostra pudesse apresentar diferença na eficiência de remoção de cromo [III] (Cr^{3+}), adotou-se a seguinte metodologia executada em duplicata para os dois tipos de tratamento.

Os materiais utilizados para os procedimentos abaixo foram, duas pipetas graduadas de 25 mL, cinco béqueres de 250 mL, dois funis de vidro, papel de filtro

quantitativo - número 42, suporte universal, bastão de vidro, cápsulas de porcelana, duas provetas de 50 mL, pHmetro, balança analítica, estufa de fluxo de ar e mufla.

4.2.1.1 – Tratamento do resíduo diluído– TRD

Em 50 mL de resíduo foram adicionados 50 mL de água da torneira, em seguida foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L^{-1} até atingir um pH próximo de 10. Em seguida a mistura foi filtrada em papel de filtro quantitativo - número 42, onde o filtrado foi armazenado e encaminhado para análise.

4.2.1.2 – Tratamento do resíduo sem diluição – TRSD

Em 100 mL de resíduo foi adicionado hidróxido de sódio NaOH 10 mol L^{-1} até atingir um pH próximo de 10. Em seguida a mistura foi filtrada em papel de filtro quantitativo - número 42, onde o filtrado foi armazenado para ser encaminhado para análise.

4.2.2 – Refiltração dos resíduos líquidos resultantes do método anterior – R-TRD e R-TRSD

Para testar a eficiência de uma segunda filtração, parte dos filtrados obtidos a nas metodologias tratamento do resíduo diluído e do resíduo concentrado, foram filtrados novamente no mesmo tipo de papel de filtro sem alteração no pH. Mas antes disso, seu pH foi medido para ver se havia sido alterado durante a primeira filtração. Então, os filtrados foram armazenados e encaminhados para análise.

4.2.3 – Tratamento do resíduo em meio neutro – TRMN

Com o objetivo de reduzir os custos do tratamento, adotou-se o seguinte método, que utiliza menos reagente precipitante, pois o pH atinge apenas a neutralidade. Os testes foram feitos em triplicata.

Os materiais utilizados para este procedimento foram, duas pipetas de 25 mL, cinco béqueres de 250 mL, dois funis de vidro, papel de filtro número 42, suporte universal, bastão de vidro, pHmetro e hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L⁻¹.

Pipetou-se 50 mL de resíduo, com adição de hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L⁻¹, foi elevado o pH até 7. Em seguida a mistura foi filtrada, e o filtrado encaminhado para análise.

4.2.4 – Tratamento em maior escala – TRME

Considerando o grande volume de resíduo produzido pelo laboratório, é de grande valia simular o tratamento de um volume maior, para verificar se haverá danos no papel de filtro durante a filtração e também se o processo de decantação do precipitado mostrará eficiência de separação da maior parte do líquido. Possibilitando a redução no fluxo de líquido no filtro, o que poderia ocasionar na passagem de íons de cromo [III] (Cr³⁺) por ele.

Para o procedimento foram utilizados um béquer de quatro, e outro de um litro de capacidade, barra de agitação magnética, decantador de 2 L, pipeta volumétrica de 50 mL, pHmetro e hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L⁻¹.

1 L de resíduo foi adicionado em um béquer de quatro litros, em seguida este foi colocado sob agitação com barra magnética. Em seguida foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L⁻¹ até que se atingisse um pH = 10. Feito isso, a mistura foi adicionada em um decantador e permaneceu por 24 horas.

Após a decantação, 50 mL de resíduo sobrenadante foram pipetados, e encaminhados para análise. A fase inferior foi filtrada e o filtrado também encaminhado para análise.

Após a filtração, o papel de filtro foi lavado com 400 mL de água quente, para eliminar do filtro, sais pouco solúveis em água. A fim de contribuir para a reutilização do resíduo sólido, e verificar se a água pode carregar íons de cromo [III] (Cr³⁺).

4.3 ANÁLISES DOS PRODUTOS OBTIDOS

Nos produtos obtidos nos tratamentos citados acima, foram analisados apenas os teores de cromo [III] (Cr³⁺), devido ao resultado apresentado no método

que levava em conta a presença de ferro [III] (Fe^{3+}). Nos resíduos sólidos apenas das metodologias de Precipitação Direta dos Metais em Solução e Precipitação Separada dos Íons em Função do pH de Precipitação, pois nas demais métodos, analisou-se apenas o teor de cromo [III] (Cr^{3+}), nos resíduos líquidos.

Nos filtrados, o teor de cromo [III] (Cr^{3+}) foi determinado utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica de chama marca VARIAN modelo SpectraAA – 220.



Figura 5 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama

A leitura foi feita utilizando lâmpada de cátodo oco multielementar, aplicando corrente para emitir radiação no comprimento de onda de 357,9 nm. Uma chama oxidante foi regulada empregando-se uma mistura ar/acetileno e assim, obtida uma curva de calibração com absorção em comprimento de onda definido. Essa curva foi feita partindo-se de um padrão de 1000 ppm de cromo [III] (Cr^{3+}), e diluída para: 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 ppm.

As amostras que apresentaram um teor muito alto foram diluídas, mas os resultados serão apresentados com os valores reais.

Para as amostras sólidas foi necessário solubilizá-las em 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A, diluídos a um volume final de 50 mL. E a leitura foi feita da mesma forma citada acima.



Figura 6 - Amostras preparadas para leitura

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRECIPITAÇÃO DIRETA DOS METAIS PRESENTES EM SOLUÇÃO - PDMS

Os resultados de cada repetição são apresentados individualmente para verificar que uma pequena variação do pH de precipitação influencia no resultado.

Tabela 3 – Quantidade de resíduo sólido obtido e teor médio Cr^{3+} apresentado para o método de precipitação direta

Amostra	Massa de resíduo sólido pós-secagem	Massa de resíduo sólido pós-calcinação
PDMS-1	9,53 g	9,49 g
PDMS-2	9,81 g	9,68 g
PDMS-3	9,66 g	9,40 g
Teor de cromo [III] (Cr^{3+}) (mg g^{-1}) na mistura dos resíduos calcinados		8,893

Levando em conta o fato de o resíduo conter grande quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) ocorreu formação de uma grande quantidade de sais e outros compostos, então, os resultados gravimétricos não mostram apenas a presença de compostos de cromo (Cr). Mas os resíduos sólidos obtidos foram misturados e passaram por análise de teor de cromo puro e apresentaram o valor citado na tabela 3. O valor é relativamente baixo, mostrando então, que a massa era composta prioritariamente de outros compostos.

A Tabela 4 apresenta os valores da concentração de cromo [III] (Cr^{3+}) nos resíduos líquidos tratados, juntamente com a concentração de cromo [III] (Cr^{3+}) no resíduo concentrado e sua eficiência de remoção. É importante observar que as repetições apresentaram um pH diferente, por dificuldade no controle durante o procedimento.

Tabela 4 – Resultados de análise dos resíduos líquidos tratados

Amostra	pH de Precipitação	Concentração Cr³⁺ (mg L⁻¹)	Eficiência (%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
PDMS-1	10,15	41,030	96,579
PDMS-2	9,30	15,367	98,719
PDMS-3	9,55	21,252	98,228

Segundo Franco (2008), a faixa de pH para a precipitação do cromo [III] (Cr³⁺) varia aproximadamente entre 5,5 a 11, em que ao passar de pH = 11 ocorre a formação do íon cromito ([Cr(OH)₄]⁻), que é solúvel em água, ou seja, o resíduo tratado terá maior concentração de cromo [III] (Cr³⁺). Mas com base nos resultados descritos acima, o pH mais próximo de 9 apresentou maior eficiência de remoção. O que representa que ocorreu a formação de íons solúveis, à medida que se apresentou pH maior do que 9.

Também se pode considerar a hipótese que quanto mais hidróxido de sódio (NaOH) é adicionado ao tratamento, ocorre maior aquecimento da mistura ocasionando na ruptura de poros no papel durante a filtração. Isto pode permitir a passagem de hidróxido de cromo [III] (Cr(OH)₃), aumentando assim o teor de cromo [III] (Cr³⁺). Sendo então um fator negativo a amostra ser filtrada logo após a precipitação. Fazendo-se necessário, deixá-la em repouso para que esfrie antes da filtração.

Os valores do teor de cromo [III] (Cr³⁺) apresentado, ultrapassam significativamente o valor exigido por BRASIL (2011) que é de 1,0 mg L⁻¹ para emissão de efluentes. Necessitando um tratamento de polimento, como o uso de adsorventes.

5.2 PRECIPITAÇÃO SEPARADA DE ÍONS EM FUNÇÃO DA DIFERENÇA DO pH DE PRECIPITAÇÃO - PSDI

Nesta técnica, foram feitas duas filtrações, portanto, serão apresentadas duas tabelas de valores de teor de cromo [III] (Cr³⁺) no resíduo sólido. Os testes neste experimento foram executados em triplicata.

Tabela 5 – Resultados de análise dos resíduos sólidos com elevação de pH até 7,00

Amostra	Massa de resíduo sólido pós-secagem (pH=7)	Massa de resíduo sólido pós-calcinação (pH=7)
PSDI-1	9,72 g	9,0558 g
PSDI-2	10,21 g	Quebra de cápsula
PSDI-3	9,06 g	8,3763 g
Teor de cromo [III] (Cr³⁺) (mg g⁻¹) na mistura dos resíduos calcinados		6,512

Como o pH foi elevado só até atingir a neutralidade, o teor de resíduo tendeu a ser mais baixo, pois o filtrado continuou contendo íons de cromo [III] (Cr³⁺). Mas a massa de resíduo, mesmo antes e após a calcinação, também se apresenta com valores altos, devido à presença de outros sais, conforme discutido no método anterior.

Então os resultados abaixo mostram, se uma nova e elevação de pH e juntamente com outra filtração poderia remover mais cromo [III] (Cr³⁺) da solução.

Tabela 6 – Resultados de análise dos resíduos sólidos com elevação de pH até 10,00

Amostra	Massa de resíduo sólido pós-secagem (Filtrado em pH=10)	Massa de resíduo sólido pós-calcinação (Filtrado em pH=10)
PSDI-1	0,68 g	0,7610 g
PSDI-2	0,79 g	0,8764 g
PSDI-3	0,63 g	0,7513 g
Teor de cromo [III] (Cr³⁺) (mg g⁻¹) na mistura dos resíduos calcinados		0,0335

A ideia inicial deste experimento era de precipitar separadamente os íons de ferro [III] (Fe³⁺) e cromo [III] (Cr³⁺), para obter resíduos sólidos mais puros, mas como o cromo [III] (Cr³⁺) começa a precipitar em pH = 5,5, ao atingir pH = 7 sua precipitação foi alta pois com a elevação do pH até 10 observou-se uma pequena remoção, pois no resíduo sólido obtido continha um teor muito baixo de cromo [III] (Cr³⁺) conforme visto na Tabela 6. E também se deve considerar que os íons de ferro [III] (Fe³⁺), estão presentes em níveis baixos, pois é adicionado ao resíduo em uma pequena concentração.

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises feitas nos resíduos líquidos para verificar a eficiência do tratamento.

Tabela 7 – Resultados de análise dos resíduos líquidos após o tratamento de dupla filtração

Amostra	pH de Precipitação	Concentração Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
PSDI-1	11,86	7,703	99,358
PSDI-2	10,50	2,384	99,801
PSDI-3	10,63	1,131	99,906

Este tratamento se destacou, pois os valores, não ultrapassaram significativamente o valor exigido por BRASIL (2011) que é de 1,0 mg L⁻¹ para emissão de cromo [III] (Cr³⁺). Necessitando um tratamento de polimento mais simples para atender às normas.

5.3 TRATAMENTO DO RESÍDUO UTILIZANDO COMO VARIÁVEL A SUA DILUIÇÃO – TRD e TRSD

Para verificar se a diluição das amostras mostra diferença na eficiência no tratamento do resíduo, foram analisados os filtrados provenientes dos processos e a Tabela 8 descreve os resultados atingidos utilizando o método de diluição em uma parte de água para uma de resíduo.

Tabela 8 – Resultados de análise dos resíduos tratados diluídos

Amostra	pH de Precipitação	Concentração Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
TRD-1	10,27	8,338	99,305
TRD-2	10,83	21,296	98,224

A diluição do resíduo possibilitou uma eficiência considerada boa, pois a concentração de cromo [III] (Cr³⁺) apresentou-se baixa. Mas um fato importante de se observar, foi que a amostra PRD-2 apresentou um resultado muito superior comparado à amostra PRD-1, isto pode ser devido ao pH de precipitação que foi mais alto. O que pode ter ocorrido a formação de cromito ([Cr(OH)₃]⁻), que foi lixiviado do filtro, aumentando a concentração de cromo [III] (Cr³⁺) no filtrado.

Os resultados obtidos ultrapassam o valor exigido por BRASIL (2011) que é de 1,0 mg L⁻¹ para emissão de efluentes. Necessitando um tratamento de polimento para atender às normas.

A tabela 9 apresenta os resultados apresentados pelo tratamento de 100 mL de resíduo concentrado, conforme descrito no método de Precipitação do resíduo sem diluição.

Tabela 9 – Resultados de análise dos resíduos tratados concentrados

Amostra	pH de Precipitação	Concentração Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
TRSD-1	10,18	20,779	98,267
TRSD-2	10,24	26,939	97,754

Os resultados apresentados mostram que a diluição, pode resultar em maior eficiência de remoção. Considerando apenas a amostra PRD-1 do experimento anterior, que foi tratada com pH mais adequado. Mesmo o seu valor de concentração de cromo [III] (Cr³⁺) sendo multiplicado por dois, ele ainda é inferior às duas amostras do tratamento do resíduo concentrado.

5.4 REFILTRAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS RESULTANTES DO MÉTODO ANTERIOR – R-TRD e R-TRSD

A Tabela 10 apresenta os resultados das concentrações de cromo [III] (Cr³⁺) das duas amostras de resíduo tratado com diluição (TRD-1 e TRD-2) e das duas amostras de resíduos tratado sem diluição (TRSD-1 e TRSD-2), e a eficiência de remoção após passar por uma segunda filtração.

Tabela 10 – Resultados de análise dos resíduos refiltrados

Amostra Refiltradas	Concentração Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)
Resíduo Bruto	1199,231	...
R-TRD-1	6,611	99,449
R-TRD-2	13,354	98,886
R-TRSD-1	15,103	98,741
R-TRSD-2	22,605	98,115

O processo de refiltração dos resíduos tratados garantiu aumento na eficiência de remoção de cromo [III] (Cr³⁺), pois garante o bloqueio da passagem dos íons pelo filtro. Mas resultados obtidos ainda ultrapassam o valor exigido por BRASIL (2011) que é de 1,0 mg L⁻¹ para emissão de efluentes. Necessitando um tratamento de polimento para atender às normas.

5.5 TRATAMENTO DO RESÍDUO EM MEIO NEUTRO - TRMN

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos para os testes realizados no resíduo tratado no método 6.2.3, para verificar se em pH = 7 há remoção eficiente de cromo [III] (Cr^{3+}).

Tabela 11 – Resultados de análise dos resíduos precipitados em pH neutro

Amostra	pH de Precipitação	Concentração Cr^{3+} (mg L^{-1})	Eficiência de Remoção(%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
TRMN-1	7,00	4,730	99,606
TRMN-2	7,21	3,817	99,682
TRMN-3	6,72	3,421	99,715

O tratamento com pH neutro, foi eficiente e vantajoso pois o resíduo gerado não precisará ser neutralizado para descarte, sendo empregado menos reagente. Reduzindo os custos para o tratamento rotineiro. Mas não obedece a exigência de BRASIL (2011) que é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para emissão de efluentes. Necessitando um tratamento de polimento (eliminação de níveis baixos de poluente) para atender às normas.

5.6 TRATAMENTO DO RESÍDUO EM MAIOR ESCALA - TRME

A Tabela 12 apresenta os resultados de análise dos resíduos tratados na metodologia de tratamento de um litro de resíduo.

Tabela 12 – Resultados de análise dos resíduos tratados em escala maior

Amostra	pH de Precipitação	Concentração de Cr^{3+} (mg L^{-1})	Eficiência de Remoção (%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
TRME-1	10,00	23,331	98,055
TRME-2	10,00	26,092	97,824

A quantidade de cromo [III] (Cr^{3+}) presente no filtrado (amostra TRME-1) e no sobrenadante (amostra TRME-2), são próximas, então, optando-se pelo processo de decantação para reduzir o tempo de filtração pode ser um processo viável.

A água quente utilizada para a lavagem do papel de filtro para a remoção de sais parcialmente solúveis apresentou um teor de cromo [III] (Cr^{3+}) de $2,112 \text{ mg L}^{-1}$. Mostrando de que íons de cromo [III] (Cr^{3+}) são arrastados junto com os sais,

contaminando a água utilizada e diminuindo a eficiência do processo de tratamento. E este processo também ultrapassa o limite imposto por BRASIL (2011) que é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para emissão de efluentes. Necessitando um tratamento de polimento (eliminação de níveis baixos de poluente) para atender às normas.

5.7 RESULTADOS DE TODOS OS TRATAMENTOS

A Tabela 13 mostra todos os resultados exatos dos tratamentos para que possibilite uma comparação mais precisa entre eles.

Tabela 13 – Resultados obtidos em todos os tratamentos

Amostra	pH de Precipitação	Concentração de Cr^{3+} (mg L^{-1})	Eficiência de Remoção (%)
Resíduo Bruto	...	1199,231	...
PDMS-1	10,15	41,030	96,579
PDMS-2	9,30	15,367	98,719
PDMS-3	9,55	21,252	98,228
PSDI-1	11,86	7,703	99,358
PSDI-2	10,50	2,384	99,801
PSDI-3	10,63	1,131	99,906
TRD-1	10,27	8,338	99,305
TRD-2	10,83	21,296	98,224
TRSD-1	10,18	20,779	98,267
TRSD-2	10,24	26,939	97,754
R-TRD-1	10,27	6,611	99,449
R-TRD-2	10,83	13,354	98,886
R-TRSD-1	10,18	15,103	98,741
R-TRSD-2	10,24	22,605	98,115
TRMN-1	7,00	4,730	99,606
TRMN-2	7,21	3,817	99,682
TRMN-3	6,72	3,421	99,715
TRME-1	10,00	23,331	98,055
TRME-2	10,00	26,092	97,824

A Figura 7 mostra graficamente quais tratamentos apresentaram melhor eficiência, facilitando a visualização. Para saber precisamente qual tratamento foi realizado em cada coluna do gráfico, basta verificar a numeração nos materiais e métodos.

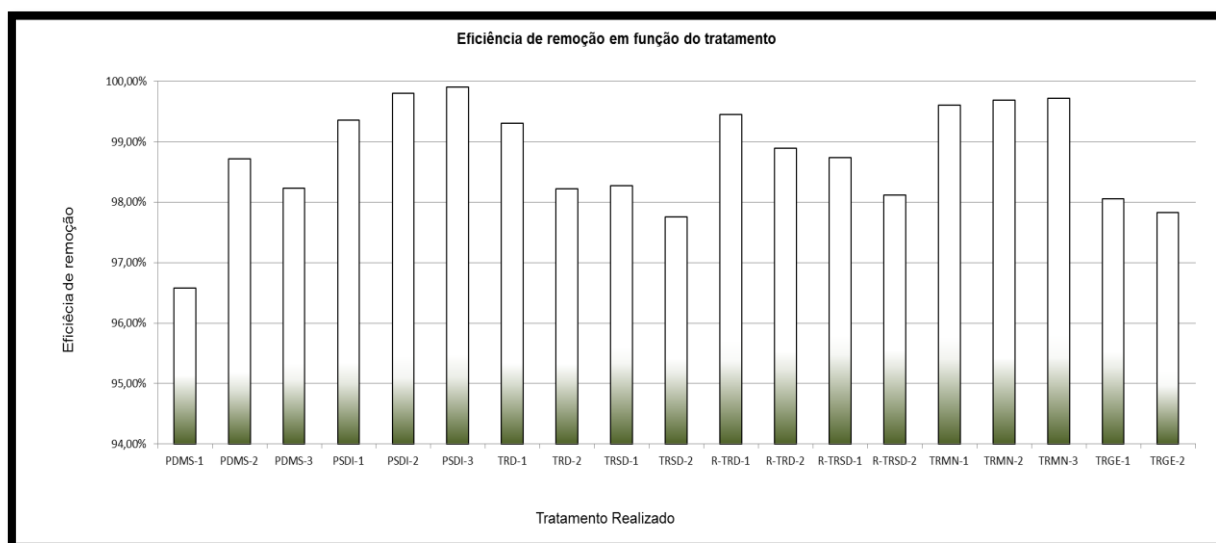


Figura 7 – Gráfico de eficiência de remoção, em função do tratamento realizado

O método que apresentou maior eficiência na remoção foi o método de Precipitação Separada dos Íons em Função da Diferença de pH, especialmente a amostra PSDI-3, que após o tratamento o teor foi de $1,131 \text{ mg L}^{-1}$, mas ainda não obedece a exigência de BRASIL (2011) que é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, havendo a necessidade de um tratamento secundário. Sendo este o melhor método para ser empregado na rotina do laboratório.

A metodologia de Tratamento do Resíduo em Meio Neutro, se destaca significativamente, pois a eficiência de remoção foi muito satisfatória. Então, juntamente com a vantagem de o resíduo não precisar ser neutralizado para descarte, isto pode trazer benefícios financeiros, por utilizar menos reagentes.

Mas as outras amostras precipitadas utilizando este método também apresentaram bons resultados. E passando por processos de tratamento secundários para polimento, pode obedecer a legislação.

6 CONCLUSÃO

Todos os procedimentos apresentaram-se eficientes conforme visto nos resultados. Mas um método se destacou, pois a concentração de cromo (Cr) no resíduo tratado foi o mais próximo do valor exigido por BRASIL (2011). Então se passar por um método secundário de tratamento poderá se adequar às exigências.

A destinação do resíduo sólido pode ser em curto prazo, para um aterro para resíduos perigosos. Mas podem ser estudadas outras aplicações, como pigmentação de vidros, concreto, tratamento de superfícies metálicas, etc.

Considerando a produção semanal média de resíduo igual a 16 L, o custo para o tratamento será de aproximadamente R\$ 70, 00 por semana, ou seja, um valor baixo comparada à redução do impacto ecológico que o tratamento irá trazer e a viabilização do método de análise de matéria orgânica, que já é considerado um método obsoleto justamente pelo fato de sua geração de resíduo, mesmo sendo um método eficiente e confiável.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resoluções do Conama. Brasília, DF, 2005.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial de União República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 2005.

AGUIAR, C.A – **Concreto de Cimento Portland Branco Estrutural: Análise de adição de Pigmentos quanto a resistência a compressão**, 2006, 84 f. Trabalho de Conclusão (mestrado em engenharia) – Curso de Mestrado Profissionalizante em Engenharia, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

ALLISON, L. E. - Organic Carbon, IN: BLACK, C. A., eds. **Methods of soil analysis**. Agronomy series no. 9.ASA, Madison, 1965. P. 1367-1379.

BARROS, D.S.A.M, Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil, e-mail: angelica@deq.uem.br Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, **Escola de Química/UFRJ, CENPES/PETROBRAS**, Rio de Janeiro-RJ-Brasil, e-mail: falabella@cenpes.petrobras.com.br. Disponível em: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulo1.pdf>. Acesso em jul de 2014.

BORGES, M.S; NASCIMENTO, R,F,S; AIDA, A,K; KRAFT,P, B - Tratamento de resíduos galvânicos de laboratório da Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2004. **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás**, 2004 - IBP – Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0532_05.pdf. Acesso em: jul de 2014.

CALDER, L.M. (1988). Chromium contamination of groundwater. Em: Nriagu, J.O. & Nieboer, E. **Chromium in the natural and human environments**. New York: Wiley. pp. 215-230.

CLARKSON, P.M. Effects of exercise on chromium levels: Is supplementation required. **Sports Med** 1997; 23:341-9

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RÚBIO, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. **Saneamento ambiental**, n. 59, p. 50-56, 1999.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2ª ed. Brasília, DF – 2009. Disponível em: http://livraria.sct.embrapa.br/liv_resumos/pdf/00083136.pdf. Acesso em jan 2014.

FRANCO, D. V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente**. 2008. 160f. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/000448407.pdf>. Acesso em jul 2014.

GROMBONI, C. F.; MATOS, W. O.; DONATI, G. L. Avaliação de alternativas para o tratamento de resíduo contendo cromo hexavalente. In: **29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0886-1.pdf>. Acesso em: dez de 2013.

GUEDES, I. M.R.: **Metais pesados em solos: ocorrência**. Science Blogs, 2008. Disponível em: <http://scienceblogs.com.br/geofagos/2008/07metais-pesados-em-solosocorrencia.php>. Acesso em: dez de 2013.

HECKMANN, Ben H. **Utilização de esponja de aço para tratamento de resíduos contendo cromo hexavalente**. 2010. 73f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

GOMES, M. R.; ROGERO, M. M.; TIRAPÉGUI, J. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. 2005. **Revista Brasileira de Medicina no Esporte**, 2005. Disponível em: www.scielo.br/pdf/rbme/v11n5/27585.pdf. Acesso em: jul de 2014.

MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiol Rev**, 1969; 49:163-239

MODANESE I. C.; ROSOLEM R. J. C.; GRUBHOF N. J.; ANDRADE S. A. O Cromo e o Meio Ambiente. 2009. Química Ambiental - **Centro Universitário Franciscano - UNIFAE**, Curitiba 2009. Disponível em: www.ebah.com.br/content/ABAAAco0AF/cromo-meio-ambiente. Acesso em ago 2014.

INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS. **Metais pesados – Um perigo eminente**. Disponível em: <<http://www.icb.usp.br>> acesso em jan de 2013.

LEE, J.D. – **Química inorgânica não tão concisa** / J.D. Lee; tradução da 5ª ed. Inglesa: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C, Rocha - São Paulo Edgard Blucher, 1999.

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL. São Paulo: Pinheiro Neto Advogados, 2007. 5p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - Relatório Técnico 21 “**Perfil da Mineração de Cromo**”. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso: jan 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). **Acolhimento e classificação de risco nos serviços de urgência**. Brasília: Ministério da Saúde, 2009.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. 2ªed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

NELSON, D. W. E SOMMERS, L. E. **Total carbon, organic carbon and organic matter**. Methods of soil analysis: Chemical methods. Part3, Madison, Soil Science Society of America, 1996. P. 961-1010.

NOLASCO, F. R.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em universidades: Análise crítica e recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, nº 2, p. 118 - 124,2006.

PIMENTEL, M. A. **Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente**. 2003. 115f. Tese - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/4782/2/597.pdf. Acesso em: jan 2014.

SCHLLEMER, M. A. **Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo**. 2011. 48f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

SILVA, C. S.; PEDROZO, Maria F. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. **Série cadernos de referência ambiental**, v.5. Salvador: CRA, 2001.

SOUZA, J. V. T. M. et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012, 25 abr. 2012. Disponível em: <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/10048>. Acesso em: ago 2014.

VALLE, C.E. Como se Preparar para as Normas ISO 14000– Qualidade Ambiental o Desafio de ser competitivo Protegendo o Meio Ambiente. São Paulo: **Pioneira – Administração e Negócios & ABIMAQ/SINDIMAQ**, 1996.

VOGUEL, Arthur Israel – **Química analítica qualitativa**. 5ª Edição. Ed. Mestre Jou, São Paulo, 1995

YAMAMURA, A.P.G.; YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC, Santos, 2005. CD-ROM.