



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química

CAROLINA CIONE COPPI

**TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE EFLUENTE LÍQUIDO  
PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA**

CAMPINAS – SP

2018

CAROLINA CIONE COPPI

**TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE EFLUENTE LÍQUIDO  
PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA**

*Dissertação de mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Campinas como parte  
dos requisitos exigidos para a obtenção do título  
de Mestra em Engenharia Química*

Orientadora: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. KATIA TANNOUS

ESSE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA CAROLINA  
CIONE COPPI, E ORIENTADA PELA  
PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. KATIA TANNOUS

CAMPINAS - SP

2018

**Agência de fomento e número de processo:** CAPES, Código de Financiamento 001.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C795t Coppi, Carolina Cione, 1985-  
Tratamento por precipitação química de efluente líquido proveniente de indústria de galvanoplastia / Carolina Cione Coppi. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Katia Tannous.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Precipitação (Química). I. Tannous, Kátia, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Treatment of effluent liquid via chemical precipitation from the electroplating industry

**Palavras-chave em inglês:**

Precipitation (Chemical)

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Kátia Tannous

Patrícia Prediger

Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin

Romeu Cantúcio Neto

**Data de defesa:** 02-08-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4318-7368>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7154881602415749>

Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Carolina Cione Coppi e aprovada em 02 de agosto de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Profa. Dra. Katia Tannous

FEQ / UNICAMP

---

Prof. Dr. Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin

UNIFESP

---

Profa. Dra. Patrícia Prediger

FT / UNICAMP

A ata de defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a minha orientadora Profa. Dra. Katia Tannous, por todo conhecimento compartilhado, por toda paciência dispensada e por confiar na minha capacidade.

Dedico esse trabalho à minha mãe, Lia e as minhas duas filhas Maria Eduarda e Betina, que me acompanharam e estavam ao meu lado quando precisei.

## **AGRADECIMENTOS**

Meus agradecimentos são, inicialmente à Deus por ter me permitido chegar até esta etapa e me dar condições de alcançar mais essa conquista.

Agradeço à minha mãe Lia Carla Cione Coppi, que sempre acreditou em mim e prometi que essa conquista seria para ela. Ela que esteve ao meu lado desde o início, e cuidou da minha filha sempre que precisei. Às minhas filhas Betina e Maria Eduarda Coppi Muzetti que me confortavam nos momentos que precisei e pelos momentos que me ausentei. À minha família, em especial ao meu marido e meu pai pelo apoio e compreensão.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Katia Tannous, pela paciência, parceria, ensinamentos, disponibilidade e orientação durante esses longos anos de trabalho.

À todos os meus colegas de trabalho do Laboratório Quimi Quali Laboratório, Engenharia e Serviços Ambientais, em especial a Ana Clara Proteti, pelo apoio nos momentos que me ausentei.

À Fernanda Paiva, por toda disponibilidade e ensinamentos prestados a mim e parceria durante a execução do trabalho.

Ao prof. Dr. Romeu Cantúcio Neto, por me incentivar e por ser uma inspiração para mim.

À Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, por disponibilizar todos os elementos e informações necessárias, bem como apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

E a todos aqueles que, embora não citados, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é analisar e propor tratamento para um efluente líquido bruto de uma indústria de galvanoplastia, localizada no estado de São Paulo, a fim de atender as legislações ambientais brasileiras e adequação de seu descarte em corpo hídrico. O estudo experimental foi composto por duas etapas: (1) avaliação preliminar dos níveis de concentração dos elementos químicos, cromo total, ferro, manganês e níquel (espectrofotometria de absorção atômica). Com auxílio do software Statistica<sup>®</sup> e um planejamento fatorial estatístico  $2^3$  com ponto central (ensaios em duplicata) foi aplicado para obtenção do melhor tratamento de redução química mediante eficiência de remoção ( $\eta$ ) e efeitos comparativos entre as eficiências. As variáveis aplicadas foram: pH (2, 5 e 8), temperatura (20, 30 e 40°C) e agentes redutores (metabissulfito de sódio, MS, tiosulfato de sódio, TS, e 50% MS/50% TS). Os resultados dessas análises foram: (a) aumento do pH de 2 para 8 reduziu a eficácia do tratamento de 96,0% para 78,7%; (b) aumento da temperatura de 20°C a 40°C,  $\eta$  provocou um aumento de no máximo de 72% para o cromo total. No entanto, através dos gráficos de Pareto, esta variável não teve efeito significativo sobre a eficiência no tratamento; (c) melhor eficiência na utilização do agente redutor TS (89,4%). Mediante os gráfico de Pareto, esta variável foi mais significativa nos ensaios do cromo total e manganês. (2) avaliação complementar das concentrações dos elementos químicos encontrados no efluente, contemplando aqueles da etapa (1) assim como para alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, cálcio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo hexavalente, estanho, fluoreto, magnésio, mercúrio, molibdênio, potássio, prata, e selênio, sulfato, vanádio e zinco. A condição ótima estabelecida para o tratamento foi pH 2,0, temperatura 40°C e agente redutor TS. A partir destas condições, um tratamento de precipitação química com hidróxido de sódio (NaOH) foi aplicado, para que os elementos reduzidos pudessem ser separados por filtração, na qual o precipitado sólido foi recolhido na forma de lodo e o sobrenadante líquido foi encaminhado para as análises de íons inorgânicos (ensaios de espectrofotometria de absorção atômica, colorimetria, turbidimetria e íon seletivo) para comparação da eficiência de tratamento e validação com a legislação. Os resultados mostraram elevada eficiência para o tratamento destes íons presentes na amostra, tendo a menor eficiência para fluoreto (19%) e maior para o cromo e cromo hexavalente (>99%). Para alumínio, antimônio, bário, berílio, molibdênio, selênio e vanádio, não foi encontrada teores significativos na amostra bruta, por isso não foi calculado a eficiência de remoção. Destaca-se que apesar da eficiência do tratamento, a concentração de sódio (1.617,00 mg/L) apresentou um aumento de mais de 20 vezes em relação ao valor encontrado na amostra bruta (67,94 mg/L), visto que este constitui a fórmula química do agente redutor (TS), bem como o agente precipitante (NaOH). Apesar disso, estes resultados foram eficazes com as legislações para efluentes nacionais e estaduais em vigor na data, o atendimento as normas.

**Palavras-chave:** cromo hexavalente, metais tóxicos, precipitação química, tratamento de efluente

## ABSTRACT

The objective of this work is to analyze and to propose treatment for a gross liquid effluent of the electroplating industry, located in the São Paulo State, in order to attend the Brazilian environmental legislation and adequacy of its disposal in hydrous body. The experimental study was composed of two steps: (1) preliminary evaluation of chemical elements concentration levels, total chromium, iron, manganese, and nickel (atomic absorption spectrophotometry). Applying the software Statistica© and a statistical factor planning  $2^3$  and one central point (duplicate essays) the best chemical reduction treatment through removal efficiency ( $\eta$ ) and comparative effects between efficiencies was selected. The variables applied were: pH (2, 5, and 8), temperature (20, 30 and 40°C), and reducing agents (sodium metabisulfite, MS, sodium thiosulphate, TS, and 50% MS/50% TS). The results of these analyses were: (a) increasing the pH from 2 to 8, the reduced treatment effectiveness from 96.0% to 78.7%; (b) increasing the temperature from 20 °C to 40 °C, caused an increase of a maximum of 72% for total chromium. However, through Pareto charts this variable had no significant effect on treatment efficiency. (c) better efficiency in the use of the TS reducing agent (89.4%). Using Pareto charts this variable was more significant in total chromium and manganese assays. (2) complementary evaluation of the chemical elements concentrations found in the effluent, considering those of step 1 as well as for aluminum, antimony, arsenic, barium, beryllium, calcium, cadmium, lead, cobalt, copper, hexavalent chromium, tin, fluoride, magnesium, mercury, molybdenum, potassium, silver, and selenium, sulfate, vanadium and zinc. The optimal condition established for the treatment was pH 2.0, temperature 40°C, and reducing agent TS. Based on these conditions, a chemical precipitation treatment with sodium hydroxide (NaOH) was applied, so that the reduced elements could be separated by filtration, in which the solid precipitate was collected in the form of sludge and the liquid supernatant was for inorganic ion analyses (assays of atomic absorption spectrophotometry, colorimetry, turbidimetry, and selective ion) for comparison of treatment efficiency and validation with legislation. The results showed high efficiency for the treatment of these ions present in the sample, having the lowest efficiency for fluoride (19%) and higher for chromium and hexavalent chromium (>99%). For aluminum, antimony, barium, beryllium, molybdenum, selenium and vanadium, no significant levels were found in the gross sample, so no removal efficiency was calculated. It is noteworthy that despite the treatment efficiency, the sodium concentration (1,617.00 mg/L) showed an increase of more than 20 times compared to the value found in the gross sample (67.94 mg/L), since this constitutes the chemical formula of the reducing agent (TS), as well as the precipitating agent (NaOH). Despite this, these results were effective with the legislation for national and state effluents into force on the date of its publication, compliance with standards.

**Keywords:** chemical precipitation, hexavalent chromium, toxic metal, wastewater treatment



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 Porcentagem de distribuição de água e de população pertencentes a cada região do Brasil	23
Figura 1.2 Curva de solubilidade dos hidróxidos de cádmio, cobre, chumbo, níquel, prata e zinco	38
Figura 1.3 Tratamento de cádmio, magnésio, manganês e zinco com hidróxido de cálcio	46
Figura 1.4 Influência do pH	47
Figura 1.5 Tratamento de Cádmio, magnésio, Manganês e Zinco com hidróxido de cálcio e polímero	47
Figura 1.6 Tratamento de Zinco (a) e manganês (b) com hidróxido de cálcio (NaOH) para diferentes concentrações de sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> S)	48
Figura 1.7 Concentração de cromo no sobrenadante em função do pH para os agentes precipitantes NaOH e Ca(OH) <sub>2</sub>	50
Figura 1.8 Eficiência de remoção de chumbo em amostras sintéticas (a) concentração 100 mg/L, (b) 200 mg/L, (c) 300 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 500 mg/L e (f) 600 mg/L	50
Figura 1.9 Eficiência de Remoção do Ferro (a) e Cobre (b)	54
Figura 1.10 Porcentagem de Eficiência de Remoção e Curva de Decaimento da Concentração de cádmio, cromo e níquel	55
Figura 1.11 Eficiência de remoção de diferentes elementos em função da concentração de sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> S) em pH 8,5 (a), pH 9,5 (b) e pH 11 (c)	57
Figura 1.12 (a) Volume de diferentes sobrenadantes em função do tempo (b) Volume de lodo gerado no tratamento de efluente de curtume por agente precipitante para t = 5h	59
Figura 1.13 Volume de lodo decantado no tratamento de cromo para MgO, CaO e NaOH para tempo de 3 a 4 horas	59
Figura 1.14 Taxa de geração de lodo e eficiência de remoção de Cr(VI) em função da adição de agente precipitante (cloreto férrico e sulfato de sódio)	60
Figura 2.1 Efluente Líquido Bruto	62
Figura 2.2 Espectrofotômetro de Absorção Atômica	64
Figura 2.3 Aspiração da Amostra	68
Figura 2.4 Absorção Atômica com acessórios para Geração de Hidretos (a) vista frontal do equipamento (b) vista do gerador de hidretos	71
Figura 2.5 Preparo da amostra para a análise de cromo hexavalente (a) e amostra rosada após reação de cor (b)	73
Figura 2.6 Espectrofotômetro UV-Visível para Determinação do Cr (VI)	74
Figura 2.7 Fluorímetro	74
Figura 2.8 Análise de Sulfato por Turbidímetro (a) Agitação da amostra e cloreto de bário (b) Leitura do resultado de sulfato	75
Figura 2.9 pHmetro	78
Figura 3.1 Amostras do efluente bruto com precipitação (a) cromo total (b) ferro	83
Figura 3.2 Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Cromo	86
Figura 3.3 Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Níquel	86
Figura 3.4 Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Ferro	87

Figura 3.5 Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Manganês .....	87
Figura 3.6 Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência do Tratamento.....	88
Figura A.1 Concentração X absorvância – cromo hexavalente .....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Limites Máximos nas Legislações Estadual e Federal dos Elementos Químicos .....	26
Tabela 1.2 Efeitos dos Elementos Químicos na Saúde .....	31
Tabela 1.3 Limites Máximos do Cromo nas Legislações .....	33
Tabela 1.4 Vantagens e Desvantagens de técnicas de tratamento de Cromo Hexavalente .....	36
Tabela 1.5 Comparação de tratamentos de efluente com e sem oxidação .....	39
Tabela 1.6 Cálculo da Eficiência de Remoção dos Metais dos tratamentos parcial e completo obtidos a partir dos dados de Feng et al. (sem e com oxidação).....	40
Tabela 1.7 Comparação de tratamentos de efluente com e sem oxidação .....	41
Tabela 1.8 Testes com Diferentes Quantidades de Metabissulfito de Sódio .....	42
Tabela 1.9 Testes com diferentes quantidades de sulfato ferroso .....	43
Tabela 1.10 Testes com diferentes quantidades de ferro zero-valente.....	43
Tabela 1.11 Testes com diferentes quantidades de ferro zero-valente e diferentes tempo de contato..	44
Tabela 1.12 Testes com dimetil ditio-carbamato .....	44
Tabela 1.13 Concentração de Alguns Elementos Químicos por Precipitação Química (PQ) e Eletrodiálise (ED).....	61
Tabela 2.1 Características Estatísticas dos Métodos de Ensaio dos Elementos Químicos dos Grupos I, II e mercúrio.....	66
Tabela 2.2 Características Estatísticas dos Métodos de Ensaio de Cromo Hexavalente, Fluoreto e Sulfato.....	67
Tabela 2.3 Parâmetros de Ajuste do Equipamento para os elementos do Grupo I.....	69
Tabela 2.4 Parâmetros de Ajuste do Equipamento para os elementos do Grupo II .....	70
Tabela 2.5 Parâmetros de Ajuste do Equipamento para os elementos do Grupo III.....	71
Tabela 2.6 Parâmetros de Ajuste do Equipamento para Mercúrio.....	72
Tabela 2.7 Fatores e Níveis para o Planejamento Experimental.....	76
Tabela 3.1 Caracterização do Efluente Bruto.....	79
Tabela 3.2 Caracterização da Amostra Semanais de Efluente Bruto .....	80
Tabela 3.3 Caracterização da Amostra Composta de Efluente Bruto .....	81
Tabela 3.4 Amostras do Planejamento Estatístico .....	82
Tabela 3.5 Resultados das Análises das Amostras do Planejamento Estatístico .....	84
Tabela 3.6 Médias dos Resultados das Duplicatas.....	84
Tabela 3.7 Matriz do planejamento fatorial com a porcentagem da redução dos metais do efluente tratado em relação ao efluente bruto .....	85
Tabela 3.8 Comparação entre os efeitos estudados sobre a eficiência em relação a média do tratamento .....	88
Tabela 3.9 Comparação entre os efeitos estudados sobre a eficiência de tratamento .....	90
Tabela 3.10 Resultados Comparativos das Análises dos Íons no Efluente Bruto e Tratado.....	92
Tabela 3.11 Eficiência de Remoção de Cromo .....	95
Tabela A.1 Absorbância experimental dos padrões de cromo hexavalente .....	106
Tabela A.2 Recuperação do padrão de 0,005 mg/L de cromo hexavalente .....	108

## LISTA DE ABREVIações

ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes
APHA	Associação Americana de Saúde Pública/ <i>American Public Health Association</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ED	Eletrodíálise
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer / <i>International Agency for Research on Cancer</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia
ISO	Organização Internacional de Padronização / <i>International Standardization Organization</i>
LD	Limite de Detecção
LED	Diodos Emissores de Luz
LQ	Limite de Quantificação
MBS	Metabissulfito de sódio
NA	Não aplicável
NE	Não ensaiado
NQ	Não quantificado
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Para Análise
PET	Polietileno
PQ	Precipitação química
pH	Potencial hidrogeniônico
RPM	Rotações por minuto
SMEWW	Métodos Padrão para o Exame de Água e Esgoto / <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SUS	Sistema Único de Saúde
TS	Tiosulfato de sódio

USEPA *United States Environmental Protection Agency /*  
Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

VMP Valor Máximo Permitido

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Be	Berílio
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cr (VI)	Cromo Hexavalente
Cr (III)	Cromo Trivalente
Cu	Cobre
F	Flúor
F <sup>-</sup>	Fluoreto
Fe	Ferro
Hg	Mercúrio
Li	Lítio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Sn	Estanho
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato
V	Vanádio

## NOMENCLATURA

$C_B$	Concentração do elemento no efluente bruto	[mg/L]
$C_T$	Concentração do elemento no efluente tratado	[mg/L]
$D_F$	Diferença entre concentração teórica e experimental	[%]
$L_d$	Limite de detecção	[mg/L]
$L_q$	Limite de quantificação	[mg/L]
$RE$	Resultado da Recuperação Experimental	[mg/L]
$R_m$	Média da recuperação	[mg/L]
$RT$	Resultado da Concentração Teórico	[mg/L]
$T$	Temperatura	[°C]

### Letras Gregas

$\xi$	Comparativo entre as eficiências	[%]
$\eta$	Eficiência de Redução / Remoção de metal	[%]
$\eta+1$	Eficiência da redução da concentração de metal no nível +1	[%]
$\eta-1$	Eficiência da redução da concentração de metal no nível -1	[%]
$\sigma$	Desvio padrão da recuperação	[mg/L]

# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	I
AGRADECIMENTOS .....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT .....	IV
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	V
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE ABREVIACÕES .....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS .....	X
NOMENCLATURA .....	XI
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	19
Objetivo Geral .....	20
Objetivos Específicos .....	20
CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA .....	22
1.1. A água no mundo e no Brasil .....	22
1.2. Legislações Ambientais .....	24
1.2.1. O Decreto Estadual nº 8.468 .....	24
1. Seção I .....	24
2. Seção II .....	25
1.2.2. Resolução CONAMA .....	27
1.2.3. Portaria de Consolidação nº 5 .....	28
1.3. Elementos Químicos .....	29
1.3.1. Íons Inorgânicos no Meio Ambiente .....	29
1.3.2. Elementos Químicos na Saúde .....	30
1.4. Cromo .....	33
1.4.1. Toxicidade do Cromo .....	34
1.4.2. Tratamento de Água Contaminada com Cromo .....	34
1.5. Técnicas de Tratamento Químico .....	35
1.5.1. Tratamento de Efluentes com Íons de Metais Tóxicos por Precipitação Química .....	37
1.5.2 Princípios Químicos da Precipitação Química .....	38



1.6.	Influência do Agente Redutor no Tratamento de Precipitação Química.....	39
1.7.	Influência do pH e Concentração no Tratamento de Precipitação Química.....	45
1.8	Influência do Agente Precipitante no Tratamento com Precipitação Química .....	53
1.8.1	Influência do Tipo do Agente Precipitante.....	53
1.8.2	Influência da Concentração do Agente Precipitante .....	56
1.9	Influência da Eficiência de Tratamento de Precipitação Química na Geração de Lodo .....	58
<b>CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>		<b>62</b>
2.1.	Caracterização do Efluente Industrial Bruto .....	62
2.2.	Amostragem do Efluente Líquido Industrial Bruto e Preservação da Amostra .....	62
2.3.	Equipamentos e Técnicas de Análises.....	63
2.4.	Metodologia Experimental.....	65
2.4.1.	Digestão da Amostra – Tratamento Preliminar .....	65
2.4.2.	Dados Estatísticos dos Ensaio Químicos .....	65
2.4.3.	Determinação das Concentrações de Cádmio, Cálcio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo Total, Ferro, Lítio, Magnésio, Manganês, Níquel, Potássio, Prata, Sódio e Zinco - Grupo I .....	67
2.4.4.	Determinação das Concentrações de Alumínio, Bário, Berílio, Estanho, Vanádio, e Molibdênio – Grupo II .....	69
2.4.5.	Determinação das Concentrações de Antimônio, Arsênio e Selênio – Grupo III .....	70
2.4.6.	Determinação das Concentrações de Mercúrio .....	72
2.4.7.	Determinação das Concentrações de Cromo Hexavalente e Cromo Trivalente.....	72
2.4.8.	Determinação das Concentrações de Fluoreto por Íon Seletivo.....	74
2.4.9.	Determinação das Concentrações de Sulfato .....	75
2.5.	Planejamento Experimental.....	75
2.6.	Determinação das Condições Ideais de Tratamento.....	77
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>		<b>79</b>
3.1	Caracterização Inicial do Efluente .....	79
3.2.	Análises dos Resultados Experimentais dos Tratamentos.....	81
3.3.	Análises dos Resultados das Eficiências de Tratamento e a Comparação com as Legislações .....	90
3.4.	Análises dos Resultados Experimentais sobre as Eficiências dos Tratamentos de Metais ....	94
3.4.1.	Chumbo .....	94
3.4.2.	Cromo.....	94
<b>CONCLUSÕES.....</b>		<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>99</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>		<b>104</b>

A.1 Cálculos Estatísticos de Ensaio .....	104
A.2 Cálculo dos Limites Mínimos de Detecção e Quantificação.....	104
A.3 Determinação da Faixa Ótima de Trabalho.....	105
A.4 Cálculos Estatísticos para o Cromo Hexavalente.....	106

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Antigamente, ao se falar sobre a preocupação ambiental, logo se pensava na extinção de animais e no desmatamento de florestas. Com o passar do tempo, esses assuntos estavam intimamente ligados à preservação da vida, já que os seres humanos estão inseridos no ecossistema e tem grande impacto sobre ele.

Com isso as empresas passaram também a ter preocupação ambiental, a qual está cada vez mais evidente tanto por questões estratégicas mercadológicas quanto pelo seu posicionamento no mercado. O que era apenas um diferencial, atualmente tem sido cuidado por órgãos fiscalizadores.

Pensando nessas preocupações, é crescente nas indústrias a necessidade de reduzir os impactos causados pelos processos e a quantidade de resíduo gerado, bem como destiná-los adequadamente. Essas medidas educativas, a princípio, eram vistas como aumento dos custos operacionais. No entanto sabe-se que são investimentos e podem trazer economia, tanto para a empresa, como para a sociedade e governo que deverão dispor e tratar adequadamente esses resíduos. Para isso, algumas legislações foram criadas a fim de definir os padrões de despejo desses efluentes bem como da nomeação de um órgão para a fiscalização ambiental (CETESB), no estado de São Paulo.

Quando o efluente não recebe nenhum tratamento e/ou é despejado de forma inadequada, pode ser que haja contaminação com alguns metais tóxicos que podem atingir os lençóis freáticos, reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O mais crítico é quando esses contaminantes, na forma de íons, são disseminados através da cadeia alimentar, por serem acumulativos nos organismos dos seres vivos. Estes podem causar doenças e problemas fisiológicos, como por exemplo, o mal de Alzheimer que está associado ao elemento alumínio (PERL, 1988).

A indústria de galvanoplastia é responsável por descarte de grandes volumes de efluente líquido contaminado com metais tóxicos, como cromo, níquel, ferro e etc., e devido à toxicidade que esses elementos apresentam, tanto em caráter ambiental como social, é necessário que as empresas descartem seus efluentes de maneira adequada. Para proceder com o descarte adequado, as empresas devem dispor de estações de tratamento, sendo estas projetadas de acordo com a necessidade de cada uma delas.

Como cada operação unitária do tratamento envolve custos para a empresa, é ideal encontrar o tipo de efluente e a partir dele, determinar a condição ótima de trabalho,

viabilizando o processo com menor consumo de matéria-prima e melhor eficiência de redução das concentrações dos elementos químicos. A precipitação química é amplamente empregada, pois não exige muito espaço, é de fácil operação e os materiais utilizados são comercialmente fáceis de serem obtidos além de alcançarem bons resultados.

O método de precipitação química é o mais utilizado atualmente e consiste na adição de uma base ao efluente líquido, para que haja a formação de insolúveis sob a forma de óxidos e hidróxidos. Dependendo do elemento a ser tratado, assim como é o caso do cromo, se faz necessário a adição de agente redutor para que o metal fique na sua forma insolúvel. Em seguida, a fase sólida (lodo) é separada do sobrenadante pela operação unitária de sedimentação ou filtração e tratadas posteriormente (JIMENEZ, 2004).

Diante desse cenário, a análise e caracterização dos efluentes industriais é fundamental para a definição dos parâmetros a seres tratados.

### **Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi avaliar as condições operacionais dos processos químicos de uma estação de tratamento de efluentes contaminado com excesso de elementos químicos inorgânicos (como por exemplo, o cromo e o níquel) de uma indústria de galvanoplastia mediante precipitação química.

### **Objetivos Específicos**

- Avaliar as características (pH e íons químicos) do efluente em seu estado bruto.
- Analisar e quantificar os íons químicos inorgânicos presentes na amostra bruta e na amostra depois de tratada com as melhores condições encontradas (Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário, Berílio, Cádmio, Cálcio, Cobalto, Cobre, Ferro, Fluoreto, Lítio, Molibdênio, Magnésio, Manganês, Mercúrio, Níquel, Prata, Potássio, Selênio, Sódio, Sulfato, Vanádio e Zinco) através da metodologia de absorção atômica.
- Realizar planejamento experimental a fim de definir a melhor condição de tratamento (planejamento experimental estatístico de 2 níveis com 3 variáveis, com ponto central e duplicata).

- Propor um tratamento através de redução química e avaliar qual o melhor agente redutor (tiosulfato de sódio ou metabissulfito de sódio) baseado nas análises dos elementos disponíveis em maiores concentrações.
- Definir as melhores condições operacionais para pH (2 e 8)
- Definir as melhores condições operacionais para temperatura (20 e 40 °C)

# CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

No Capítulo 01 serão abordados assuntos relevantes ao trabalho, como por exemplo, a toxicidade dos íons químicos inorgânicos, técnicas para tratamento e remoção destes elementos e entre outros temas relacionados.

## 1.1. A água no mundo e no Brasil

A água é utilizada para diversas finalidades como abastecimento, geração de energia, harmonia paisagística, além de representar o principal elemento de todos os seres vivos. De toda água existente no planeta, 97% é salgada, 1,75% formam geleiras inacessíveis, 1,243% são águas subterrâneas, restando apenas 0,007% de água própria para consumo e de fácil aproveitamento (BRANCO, 2014).

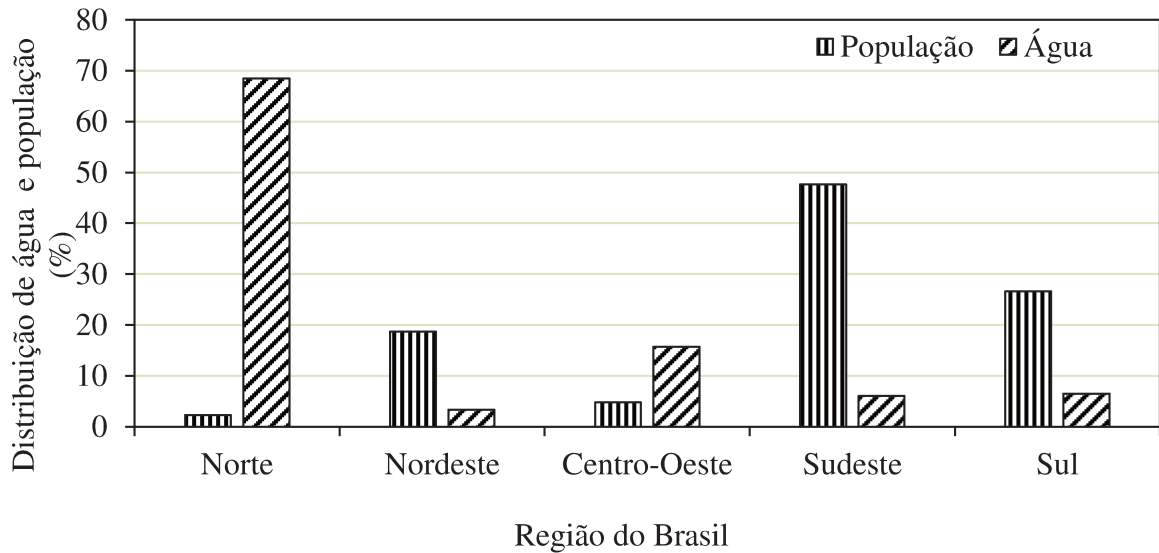
Esta água, no entanto, está distribuída de forma irregular no Brasil, que detém 12% da reserva de água doce superficial disponível no planeta terra. A região Norte do Brasil, com 7% da população, possui 68% da água; enquanto a região Nordeste, com 29% da população, possui 3%; e a região Sudeste, com 43% da população, conta com apenas 6%. Só a Amazônia tem 80% da água existente no Brasil.

Na Figura 1.1 é mostrada a percentagem de água e de população correspondente para cada região do país, e é possível notar a má distribuição dos recursos hídricos no território brasileiro, e que, segundo Moraes, Jordão (2002) ainda existe a tendência de desperdiça-los.

Entretanto, nas décadas mais recentes, esse recurso vem sofrendo ameaças pelo uso indevido do homem (MORAES; JORDÃO, 2002). O velho pesadelo dos ambientalistas de que as reservas mundiais de água doce iriam entrar em colapso em algum momento do século XXI, nunca esteve tão próximo de virar realidade. Nos últimos cinquenta anos, a população mundial triplicou e o consumo de água aumentou seis vezes (ANGELO et al., 2000).

O homem, através de seu comportamento é o principal responsável por esses problemas, uma vez que não se respeita o equilíbrio ecológico, mediante o despejo de resíduos em quantidades maiores que o ciclo natural é capaz de “absorver”. Além disso, o sistema ecológico sofre com o consumo dos recursos naturais em ritmo mais acelerado do que é capaz de renovar e com a introdução de materiais tóxicos que destroem e contribuem para tornar esse cenário mais crítico (MORAES; JORDÃO, 2002).

**Figura 1.1** Porcentagem de distribuição de água e de população pertencentes a cada região do Brasil



Fonte: Adaptado de Pena (2018, apud IBGE / Agência Nacional das Águas, 2010)

De acordo com Penkaitis (2012), quase três (3) milhões de toneladas de resíduos são gerados anualmente no Brasil e grande parte dos resíduos gerados no planeta, seja ele líquido ou sólido, não recebe tratamento adequado, sendo depositado em vazadouros a céu aberto ou descartado em cursos de água fluente sem nenhum pré-tratamento, atuando como contaminantes ambientais. Segundo ABETRE (2019), a Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010, em seu artigo 54, o prazo limite para extinção dos lixões no Brasil foi agosto de 2014. Cinco anos após o fim do prazo, 60% das cidades ainda fazem uso dessa forma inadequada de descarte, depositando resíduos sólidos a céu aberto e sem os cuidados necessários para assegurar a contaminação do solo e lençol freático. Como exemplo destes contaminantes, têm-se os metais tóxicos do tipo cromo, níquel, ferro e manganês, os quais também são lançados pelas indústrias siderúrgicas, metalúrgicas, químicas, têxtil, galvanoplastia e curtume. Segundo Suksabye (2008), as indústrias de galvanoplastia são responsáveis pelo lançamento de aproximadamente 1000 m<sup>3</sup>/dia de efluente contaminado com cromo.

Além destas indústrias, têm-se aquelas que realizam controle de corrosão, pintura e pigmentação de peças metálicas. Alguns desses metais podem atingir os lençóis freáticos, reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O mais crítico é quando esses contaminantes, na forma de íons, são disseminados através da cadeia alimentar,

por serem acumulativos nos organismos dos seres vivos. Estes podem causar doenças e problemas fisiológicos (KONG, 2011).

## **1.2. Legislações Ambientais**

A legislação nacional brasileira que rege a disposição sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes é estabelecida através da Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, Artigo 16, que prevê os padrões onde não há legislação pertinente. No estado de São Paulo, Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), cobra o cumprimento das leis baseado nos artigos 18 e 19 do Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.

### **1.2.1. O Decreto Estadual nº 8.468**

O Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 é um documento que aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Esse decreto passou a vigorar a partir da data da sua publicação e ainda encontra-se em vigor no estado de São Paulo.

No Artigo 3º desta legislação há a definição de poluente como “toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada nas águas, no ar ou no solo” que apresentem intensidade, em quantidade e concentração, em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos no Regulamento. Além dessa definição, também é considerado poluente, substâncias que possam tornar as “águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde, inconvenientes ao bem-estar público; danosos aos materiais, à fauna e à flora; prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como às atividades normais da comunidade.”

Esse Decreto está dividido em duas seções, sendo a primeira delas que determina os padrões de qualidade dos corpos d’água e na Sessão II sobre os padrões de Emissão. A Sessão I compreende os Artigos 10 a 16 e a Sessão II, na qual regulamenta sobre a emissão e lançamento de um efluente por uma indústria, compreende os Artigos 17 a 19.

### **1. Seção I**

No Artigo 7º, está descrito os quatro tipos de classificação das águas interiores situadas no estado de São Paulo, sendo elas descritas da seguinte forma:



- Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico, sem tratamento prévio ou com simples desinfecção; Para as águas que se encaixam nessa classe, é previsto pelo Artigo 10º do mesmo Decreto, que não serão tolerados lançamentos de efluentes, mesmo tratados.

- Classe 2: são as águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho); para lançamento nessa classe, o efluente deve atender aos limites definidos no Artigo 11º dessa legislação.

- Classe 3: “águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais”; O Artigo 12º define os limites de lançamento da classe.

- Classe 4: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento avançado, ou à navegação, à harmonia paisagística, ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes, e seus limites para lançamento está descrito no Artigo 13º do Decreto.

## **2. Seção II**

Como descrito anteriormente, a Sessão II determina os critérios para emissão de efluente. No Artigo 18, há a descrição que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente terão licença para serem lançados nas coleções de água, seja indireta ou diretamente, desde que obedeçam aos limites e condições nele estabelecidos.

O Artigo 19 por sua vez, menciona que onde houver sistema público de esgotos, os efluentes de qualquer fonte poluidora deverão ser nele lançado, e é de responsabilidade da fonte geradora do efluente o encaminhamento até a rede coletora. Pelo Artigo 19 A, a fonte geradora do efluente deve assegurar ainda que não haja mistura com águas pluviais e que atendam aos limites determinados nesse item.

O Decreto Estadual nº 8.468 (artigo 18 e 19) contempla outros ensaios, além dos metais estudados nesse trabalho, como por exemplo, substâncias solúveis em hexano, DBO e DQO (demanda bioquímica e química de oxigênio), cianeto e etc. Na Tabela 1.1 estão apresentados os limites máximos das legislações estadual e federal para os elementos químicos que foram analisados no trabalho.

**Tabela 1.1** Limites máximos nas legislações estadual e federal dos elementos químicos

Elemento	Legislação Federal		Legislação Estadual	
	Portaria de	Resolução	Decreto	Decreto
	Consolidação nº 5	Conama nº 430	nº 8.468 Art. 18	nº 8.468 Art. 19
(mg/L)				
Alumínio	0,200	NA	NA	NA
Antimônio	0,005	NA	NA	NA
Arsênio	0,01	5,0	0,2	1,5
Bário	0,700	5,0	5,0	NA
Berílio	NA	NA	NA	NA
Cádmio	0,005	0,2	0,2	1,5
Cálcio	500	NA	NA	NA
Chumbo	0,01	0,5	0,5	1,5
Cobalto	NA	NA	NA	NA
Cobre	2,0	1,0	1,0	1,5
Estanho	NA	4,0	4,0	4,0
Ferro	0,3	15,0	15,0	15,0
Fluoreto	1,5	10,0	10,0	10,0
Lítio	NA	NA	NA	NA
Molibdênio	NA	NA	NA	NA
Magnésio	NA	NA	NA	NA
Manganês	0,1	1,0	1,0	NA
Merúrio	0,001	0,01	0,01	1,5
Níquel	0,07	2,0	2,0	2,0
Prata	NA	0,1	0,02	1,5
Potássio	NA	NA	NA	NA
Selênio	0,01	0,3	0,02	1,5
Sódio	200	NA	NA	NA
Sulfato	250	NA	NA	1.000
Vanádio	NA	NA	NA	NA
Zinco	5,0	5,0	5,0	5,0

NA = Não se aplica

### 1.2.2. Resolução CONAMA

O CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente propõe algumas resoluções para preservar e monitorar as condições ambientais. A Resolução nº357 de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e também as condições de lançamento de efluente. Esse enquadramento dos corpos de água, não é baseado no estado atual dos mesmos, mas sim em como deveriam ser, para atender as necessidades da comunidade. e é este que define os padrões de lançamento que os órgãos fiscalizadores devem avaliar. Esse controle da poluição se faz necessário, pois está diretamente ligado com a proteção da saúde e qualidade de vida, e garantia de um meio ambiente em equilíbrio.

De acordo com a Resolução nº357, as classificações das águas doces, ou seja, aquelas que apresentam salinidade igual ou inferior a 0,5 % são descritas da seguinte forma:

- i. **Classe Especial:** se refere às águas destinadas “ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção, à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas e a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral”.
- ii. **Classe 1:** são as águas destinadas ao abastecimento para o consumo humano depois de receberem um simples tratamento, à proteção das comunidades aquáticas e comunidades aquáticas em terras indígenas, à recreação de contato primário, como para a prática de natação, por exemplo, e também para irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvam rente ao solo e são consumidas cruas sem remoção da casca.
- iii. **Classe 2:** esta classe também contempla as águas para proteção das comunidades aquáticas, e para recreação de contato primário, bem como as que são destinadas ao consumo humano após tratamento convencional, à aquicultura e à atividade de pesca e para a “irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto”.
- iv. **Classe 3:** esse grupo são das águas destinadas ao consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e também à dessedentação de animais.
- v. **Classe 4:** esta classe destina-se as águas para navegação e harmonia paisagística.

Essa Resolução também apresenta classificações para água salobra e águas salinas que são classificadas das seguintes formas:

- I. **Classe Especial:** águas destinadas a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral e a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
- II. **Classe 1:** águas destinadas a recreação de contato primário, conforme Resolução Conama nº274, a proteção de comunidades aquáticas e à aquicultura e a atividade de pesca. Somente para águas salobras são destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançados e a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e frutas que cresçam rentes ao solo, sejam ingeridas cruas sem remoção de película e a irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, nos quais o público possa ter contato direto.
- III. **Classe 2:** águas destinadas a pesca amadora e a recreação de contato secundário.
- IV. **Classe 3:** águas destinadas a navegação e harmonia paisagística.

No Artigo nº14 dessa Resolução são descritas as condições de qualidade das águas doces, sendo algumas dessas condições gerais, como por exemplo pH, oxigênio dissolvido e DBO, para todas as classes, e alguns padrões mais selecionados que são direcionados para cada classe especificamente. Os limites máximos permitidos por essa legislação para alguns elementos estão na Tabela 1.1 – Limites Máximos nas Legislações Estadual e Federal dos Elementos Químicos.

#### 1.2.3. Portaria de Consolidação nº 5

A Portaria de Consolidação nº 05 do Ministério da Saúde publicada em 03 de outubro de 2017 teve por objetivo unificar diversas portarias, estabelecendo as normas sobre as ações e os serviços do Sistema Único de Saúde (SUS). Dentre estas, destaca-se a Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que na atual legislação corresponde ao Anexo XX (vinte), referenciando os procedimentos de controle da qualidade da água e padrões de potabilidade para o consumo humano independente da origem (ex.: ingestão, preparo e produção de alimentos, higiene pessoal).

Essa lei é direcionada para águas provenientes de sistema de abastecimento e para as soluções alternativas. Os sistemas de abastecimentos são instalações de obras civis e equipamentos, que interligam desde a captação nos mananciais até as ligações prediais, por meio de rede de distribuição visando o fornecimento coletivo de água, como exemplo, as

estações públicas de tratamento de água. As soluções alternativas são sistemas que fornecem água potável através de captação subterrânea ou superficial, podendo haver ou não canalização e rede de distribuição, como nos casos dos poços artesianos, por exemplo.

Essa Portaria prevê que as análises laboratoriais para controle dos padrões de qualidade da água sejam realizados por laboratórios que trabalhem sob os requisitos de qualidade do INMETRO através da NBR ISO/IEC 17025:2005 e para determinação dos parâmetros de ensaio, se utilize de metodologias analíticas normatizadas, sejam elas nacionais ou internacionais, como por exemplo, o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* de autoria da APHA (*American Public Health Association*), USEPA (*United States Enviromental Protection Agency*) e/ou normas publicas pela ISO (*International Standartization Organization*) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os padrões de qualidade estabelecidos nessa Portaria estão definidos nos anexos, sendo os principais deles são os Anexos VII, VIII, IX e X. A Tabela de Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco a Saúde, apresentado no Anexo VII, apresenta valores máximos para substâncias inorgânicas (arsênio, bário, cádmio, chumbo, entre outros), agrotóxicos (tricloroeteno, alaclor, atrazina, clordano, entre outros), orgânicas (estireno, benzeno, acrilamida, entre outros) e por fim desinfetantes e subprodutos da desinfecção (bromato, clorito, cloro residual livre, entre outros). O Anexo VIII apresenta a tabela de padrão de cianotoxinas (microcistinas e saxitoxinas) e o Anexo IX os padrões de radioatividade (rádio-226 e rádio-228) ambos para água de consumo humano. O Anexo X apresenta a tabela com os valores padrões para os parâmetros organolépticos, como por exemplo, gosto e odor, cor aparente, amônia, ferro, manganês e etc. Os demais anexos, não menos importantes, definem outros aspectos, como frequências das análises e condições de monitoramento. Os valores máximos das substâncias inorgânicas estão apresentados na Tabela 1.1 Limites Máximos nas Legislações Estadual e Federal dos Elementos Químicos.

### **1.3. Elementos Químicos**

#### **1.3.1. Íons Inorgânicos no Meio Ambiente**

Alguns íons inorgânicos apresentam efeitos tóxicos e têm a característica de serem bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los e podem ter efeitos adversos à saúde humana, assim como o Cromo, Mercúrio e Níquel.

Os íons metálicos tóxicos podem entrar no corpo humano pelas vias orais, aéreas ou por contato da pele uma vez que alimentos como vegetais e sementes acumulam esses metais através da água de irrigação, solo contaminado e até mesmo de deposições atmosféricas. Jing Zheng et al. (2013) realizaram um estudo em regiões rurais em desenvolvimento no sul da China, cujo lixo eletrônico não foi devidamente tratado, e este foi carregado de metais tóxicos, avaliou os riscos a saúde humana causada pelo consumo de alimentos como vegetais, sementes e carne, água e também pela inalação da poeira da casa em áreas de reciclagem.

Sobre os elementos que foram avaliados nesse trabalho, serão descritas algumas de suas características, bem como informações sobre sua toxicologia e, quando avaliados pelas legislações, os limites dispostos a cada um deles. Os elementos foram separados por grupos de mesma metodologia de ensaio, e serão descritos a seguir.

### 1.3.2. Elementos Químicos na Saúde

Alguns problemas de saúde que já foram relatados devido à exposição humana aos metais pesados e despejos industriais variam desde dor de cabeça, náuseas e problemas dermatológicos, até redução das funções hepáticas e neurológicas. Doenças mais graves como câncer, defeitos congênitos e anomalias reprodutivas também foram apontados e outros problemas como carcinomas gastrointestinais e de bexiga, e anomalias reprodutivas foram encontradas em populações que vivem aos redores de depósitos de despejo, sendo que alguns efeitos tóxicos agudos e câncer podem ser causados devido aos danos causados no DNA dos mamíferos por metais pesados (MORAES; JORDÃO, 2002).

Alguns metais são essenciais à vida, tanto para manutenção e equilíbrio da saúde, e também são naturalmente incorporados através de processos geoquímicos aos sistemas aquáticos. No entanto, os processos de urbanização e industrialização alteraram as características naturais do meio ambiente, e decorrente do excesso, tornam-se nocivos e extremamente agressivos para os seres vivos (MORAES; JORDÃO, 2002). Diante dessa situação, faz-se necessário a utilização de técnicas adequadas para o tratamento desses metais, para, conseqüentemente minimizar seus efeitos na natureza. O acúmulo de metais em indivíduos é devido à alta concentração dos contaminantes no solo e na água, sendo as maiores vítimas as comunidades sem acesso a sistemas de tratamento e distribuição de água e esgoto adequados (HERNANDÉZ, 2009). Na Tabela 1.2 são apresentados alguns efeitos dos elementos na saúde.

**Tabela 1.2** Efeitos dos elementos químicos na saúde

<b>Elemento e nível e oxidação</b>	<b>Benefícios e Aplicações</b>	<b>Toxicidade</b>
Alumínio +3	Tratamento de água como coagulante e na aeronáutica, pela maleabilidade.	Ocorrência de Mal de Alzheimer (PERL, 1988).
Antimônio +3, +5, -3	Compostos para tratamento de Leishmaniose, fabricações de baterias e como catalisador na produção de polietileno (PET).	Provoca doenças pulmonares, aborto, parto prematuro e retardo no crescimento infantil. IARC (2016) relatou incidência de tumores animal $Sb_2O_3$ .
Arsênio +3, +5, -3	Utilizado na conservação de madeira ( $Cu_3AsO_4$ ), na indústria eletrônica (produção de LED - diodos emissores de luz (GaAs) e na medicina (tratamento de sífilis).	Utilizado como raticida (ALVES, 2008).
Bário+2	Utilizado como pigmento verde nos fogos de artifício, na fabricação de capacitores cerâmicos ( $BaTiO_3$ ), contraste ( $BaSO_4$ ) na radiologia e em tintas (pela branquura e opacidade do composto) (ALVES, 2008).	Provoca alteração do ritmo cardíaco ou paralisia. Não possui evidências de carcinogenia segundo <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> .
Berílio +2	Usado em janelas de equipamentos de raio-X e em liga de cobre-berílio para fabricação de contatos elétricos.	Provoca calafrios, febre, tosse, inflamação dos pulmões, falta de ar, granulomatose pulmonar crônica e beriliose, doença sem cura podendo levar à morte (FOGAÇA, 2018).
Cádmio +2	Fabricação de baterias (níquel-cádmio) e galvanoplastia em solda e pigmento amarelo ( $ZnS$ ) (PEREZ et al., 2013).	Tóxico à plantas e animais. Causa doença crônica nos rins, edemas e lesões nos pulmões, bronquite crônica a enfisema.
Cálcio +2	Essencial para o crescimento dos ossos. Aplicado na indústria e construção civil na forma de cal hidratada $Ca(OH)_2$ e gesso (gipsita) para fabricação de moldes e na medicina (ALVES, 2008).	Excesso de cálcio no sangue pode causar depressão, perda de memória, câibras, pedra nos rins e infarto, devido ao enrijecimento dos tecidos e bloqueio de veias (GONÇALVES, 2016).
Chumbo +2, +4	Liga de solda, pigmento (branco de chumbo), para munições, protetor de cabos e Raios-X, elemento na construção civil.	Provoca alteração óssea (queda de dentes e osteoporose). Provoca anemia, disfunção renal, neurológicas e sistema nervoso. Pode levar a morte (saturnismo) (PEREZ et al., 2013).
Cobalto +2, +3	Micronutriente importante ao homem e animais, faz parte da Vitamina B12. É aplicado em vidros e cerâmica como pigmento azul, na indústria de aços devido a sua dureza e resistência (DELLA ROSA; ALVES, 2003).	Exposição por via oral ou respiratória, lesões no miocárdio, tem efeito carcinogênico, ao apresentar fortes evidências em experimentos com animais.
Cobre +1, +2	Essencial a vida. Participa de atividades metabólicas do organismo e devido as interações, é difícil saber sua tolerância (PEREZ et al, 2013). É utilizado na construção civil, em sistemas elétricos (fiação), em produtos para controle de algas.	Animais e plantas são muito sensíveis a sua contaminação podendo ser letal para algumas espécies mesmo em baixas concentrações (0,02 a 0,08 mg/L).
Estanho +2, +4	Produção de ligas de bronze (Sn e Cu), ligas para soldagem de componentes eletrônicos, revestimento de latas de conservas e fabricação de displays de cristal líquido.	Provocam problemas gastrointestinais, danos ao fígado e rins. Se inalado, os compostos orgânicos provocam danos no sistema nervoso levando a óbito (BORGES, 2008).
Ferro +2, +3, +4, +6	Essencial à vida, sua deficiência provoca anemia (cor vermelha do sangue devido a hemoglobina que é constituída de ferro). Quarto elemento em abundância na crosta terrestre e é o mais produzido e mais utilizado no mundo. Produção de chapas, lingotes, tubos, trilhos (metalurgia) e em ligas para utensílio doméstico (painéis de ferro) (ALVES, 2008).	Acima de 20 mg/kg de ferro puro é considerado moderadamente tóxico para humanos e acima de 60 mg/kg pode causar doenças sérias. Maior responsável por morte pela intoxicação infantil, sendo comprimidos semelhantes a balas de goma (O'MALLEY, 2018). Problema ambiental se inicia na sua extração (lama de rejeito contendo $Fe_2O_3$ e silício), desde ao impacto local, social ou econômico

**Tabela 1.2 (continuação) – Efeitos dos elementos químicos na saúde**

<b>Elemento e nível e oxidação</b>	<b>Benefícios e Aplicações</b>	<b>Toxicidade</b>
Lítio +1	Utilizado na medicina como antidepressivo ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e para transtorno bipolar, assim como em graxas de lítio e baterias (ALVES, 2008).	Provoca náuseas, vômitos e diarreia, convulsões, estado de epilepsia e encefalopatia. Pode levar a óbito por insuficiência respiratória e colapso cardiovascular (NETO, 2017).
Magnésio +2	Essencial à vida animal e vegetal (constituente da clorofila) (ALVES, 2008). Na medicina é usado como laxante ( $\text{MgSO}_4$ ).	Causa diarreia, dor abdominal, dor no peito, perda de consciência, dificuldade respiratória e alteração cardíaca (PAROY, 2018).
Manganês +1, +2, +3, +4, +6, +7	Compostos de $\text{Mn}^{+7}$ são oxidante e $\text{Mn}^{+2}$ redutor (BACCAN et al., 1997). Essencial à vida, constitui enzimas, tecido conjuntivo e esquelético, e favorece crescimento e reprodução (MAHAM; ESCOTT-STUMP, 2012). Usado em ração e suplemento alimentar, em ligas, aço e pilhas secas ( $\text{MnO}_2$ ).	Doenças neurodegenerativas (Parkinson e Alzheimer) e o manganismo (doença causada pela sua exposição, provoca distúrbios psiquiátricos e motores (HERNÁNDEZ, 2009).
Mercurio +1, +2	Lâmpadas fluorescentes e ultravioleta, em termômetros e junto com a prata, constitui a liga amálgama.	Causa problemas neurológicos, disfunções imunológicas (câncer). Atinge a circulação sanguínea facilmente. Problema ambiental pelo descarte inadequado (ALVES, 2008).
Molibdênio +2,+3,+4, +5, +6	Essencial à vida, é usado em fertilizante, ração e suplemento alimentar. Usado como aditivo ( $\text{MoS}_2$ ) em óleo lubrificante e graxa, na fabricação de fios resistentes a corrosão e de aço inox (ALVES, 2008).	A ingestão em excesso do elemento pode provocar uma síndrome parecida com a gota (MAHAM, ESCOTT-STUMP, 2012).
Níquel +2, +3	Protege e confere acabamento em peças metálicas, produção de aço inoxidável, em baterias Ni-Cd e em resistência elétrica de Ni-Cr (ALVES, 2008).	Quando em excesso provoca irritação gastrointestinal, apatia, diarreia, febre, insônia e náuseas.
Prata +1,+2, +3	Joalheria e utensílios domésticos, em baterias de $\text{Ag}_2\text{O}$ , na fabricação de filmes e papéis fotográficos e em ligas, como o amálgama (obturações dentárias) (ALVES, 2008).	Pode provar agria, doença na qual a pessoa adquire coloração azulada na pele e órgãos, por um longo período de tempo.
Potássio +1	Essencial à vida, atua nos músculos e células nervosas. KCl substitui o NaCl em caso de hipertensão arterial. Utilizado em fertilizantes e explosivos ( $\text{KNO}_3$ ) (ALVES, 2008).	Pode provocar fraqueza, paralisia muscular, sensação de formigamento e alterações cardíaca e parada cardíaca (GONÇALVES, 2016).
Selênio -2, +4, +6	Essencial à saúde humana e animal. Na medicina é utilizado no tratamento de doenças do couro cabeludo ( $\text{SeS}_2$ ), na fotografia para produzir tons de sépia e na indústria eletrônica em dispositivos retificadores de correntes (ALVES, 2008).	Bastante tóxico, provoca irritação do sistema respiratório (tosse e pneumonia), vômito, náusea, efeitos cardiovasculares, enfarte do miocárdio, insuficiência renal, dores de cabeça, mal-estar e irritação oftálmica (THOMAS, 2016).
Vanádio +2, +3, +4 +5	Essencial a saúde humana e animal. Utilizado como catalisador na produção de ácido sulfúrico e em ligas de aço cromo-vanádio na fabricação de ferramentas.	Causa irritação do trato respiratório, bronquite., diminuição do apetite, diarreia e problemas de ordem neurológica (ação com neurotransmissores) por ser neurotóxico (MELO, 2014).
Sódio +1	Essencial á vida. Seus sais são utilizados na culinária (NaCl), como conservante alimentar ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ ) e na composição de soro fisiológico. Seu hidróxido é muito utilizado na indústria (soda cáustica).	Na forma metálica é explosivo e em contato com água reage violentamente. Quando ingerido em excesso provoca hipertensão arterial.
Zinco +2	Essencial à vida animal e vegetal, por isso é adicionado em fertilizantes e suplementos alimentares (ALVES, 2008). Utilizado em pomadas, cremes ( $\text{ZnO}$ ) e colírios ( $\text{ZnSO}_4$ ) assim como em revestimentos para proteção de materiais ferrosos e em liga metálica (latão).	Letal em peixes e algas. Em excesso provoca vômito, diarreia, dores de cabeça, náuseas, letargia e efeitos gastrintestinais (PEREZ et al., 2013). Provoca síndrome caracterizada pela dormência nos membros inferiores e na cabeça, febre, respiração acelerada, transpiração e tremor.



## 1.4. Cromo

O cromo é um metal que ocorre na natureza nas valências +2, +3 e +6 e tem número atômico 24u. Nas legislações, os limites desse elemento variam também conforme o seu estado oxidativo, como apresentado na Tabela 1.3.

**Tabela 1.3** Limites máximos do cromo nas legislações

Estruturas do cromo	Legislação Federal		Legislação Estadual	
	Portaria de Consolidação nº 5	Resolução Conama nº 430	Decreto nº 8.468 Art. nº 18	Decreto nº 8.468 Art. nº 19
	(mg/L)			
Cromo Total	0,05	1,0	5,0	5,0
Cromo Trivalente	NA	NA	NA	NA
Cromo Hexavalente	NA	0,1	0,1	1,5

NA = Não se aplica

Este é um elemento essencial à vida e as principais fontes alimentares de cromo são as oleaginosas, aspargo, cerveja, cogumelo, ameixa, cereais integrais, carnes, vísceras, leguminosas e vegetais, sendo o cromo trivalente o mais presente nos alimentos. A função desse mineral no organismo é auxiliar a insulina, que é o hormônio responsável pela distribuição do açúcar proveniente dos alimentos. A falta de cromo pode provocar uma perda na sensibilidade da ação da insulina, que faz com que o açúcar de pães e doces sejam absorvidos mais rápido, provocando uma diminuição da saciedade e favorecendo o ganho de peso.

O consumo diário de cromo por adultos é recomendado entre 20 a 35 µg/dia e, apesar de ser considerado um elemento essencial, em altas dosagens pode fazer mal a saúde, porém não há limite superior tolerável para a ingestão. A dificuldade de definir esses valores para o cromo deve-se às limitações da estimativa da quantidade ingerida, pois existem dificuldades da sua determinação, devido às baixas concentrações e a problemas de caráter ambiental.

O cromo é utilizado na produção de aço inoxidável, como corantes e pigmentos, como catalisador na síntese do amoníaco, no curtimento de couros e peles, isto é, ele é utilizado em diversos tipos de indústrias como por exemplo a de galvanoplastia, têxtil, metalúrgica e

curtume. Quando usado em banho quente há liberação de vapores tóxicos e corrosivos, devendo ser instalado um sistema de exaustão apropriado para evitar a emissão atmosférica (Perez et al., 2013). Em Bangkok, na Tailândia, por exemplo, a maior parte do cromo é utilizada na galvanoplastia, gerando um volume de efluente contaminado com cromo VI de cerca 1000 m<sup>3</sup>/dia (SUKSABYE, 2008).

#### 1.4.1. Toxicidade do Cromo

O cromo é altamente tóxico e a sua ingestão pode causar sintomas como dores epigástrica, náuseas, vômito, forte diarreia e até mesmo hemorragia e perda de sangue no trato intestinal, causando choque vascular (SUKSABYE, 2008). Embora o cromo trivalente seja benéfico, a forma hexavalente (Cr<sup>6+</sup>) é altamente tóxica.

No corpo humano, se distribui quase que igualmente pelos tecidos, com exceção do pulmão, que contém cerca de três vezes a concentração dos outros tecidos e pode ser responsável pelo desenvolvimento de câncer no pulmão. A exposição crônica ao metal inclui mudanças na pele e mucosa, dermatites alérgicas e efeitos bronco-pulmonares, sendo os órgãos comumente afetados: fígado, rim, trato gastrointestinal e sistema circulatório (Perez et al., 2013).

#### 1.4.2. Tratamento de Água Contaminada com Cromo

O princípio básico desse tratamento para remoção do cromo hexavalente é transformar o metal dissolvido na forma iônica em outro produto deste mesmo metal que não seja solúvel em água através de hidróxidos metálicos.

Para a formação dos hidróxidos basta que seja adicionado ao efluente, íons hidróxidos, através da cal e/ou da soda cáustica, por exemplo. Isso acontece, porque todos os metais com exceção do cromo hexavalente, reagem com facilidade em contato com as hidroxilas. O cromo é a única exceção, pois só reage com a hidroxila se estiver na forma trivalente, portanto é necessário reduzi-lo de 6+ para 3+, com o auxílio de um agente redutor.

O agente redutor utilizado neste caso é o metabissulfito de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) que precisa estar em meio fortemente ácido, ou seja, igual ou menor que pH 2,0. Desta forma, para acidificar o efluente é utilizado o ácido sulfúrico, em seguida o metabissulfito (PONTE, 2014).

As reações envolvidas nesse processo são descritas a seguir:

- Metabissulfito de sódio dissolvido em água formando o bissulfito de sódio como apresentado em (a).



- Cromo hexavalente é reduzido a trivalente em meio ácido conforme apresentado em (b)



- Neutralização com hidróxido de cálcio formando precipitado conforme apresentado em (c).



A neutralização tem como objetivo o ajuste de pH, que consiste em proporcionar as condições ótimas para precipitação dos hidróxidos, carbonatos e sulfatos dos íons metálicos e ânions presentes para permitir sua remoção posterior

### 1.5. Técnicas de Tratamento Químico

Existem diversos tratamentos que podem auxiliar na minimização dos riscos potenciais oferecidos à saúde pública e ao meio ambiente, sendo estes: tratamento físico, químico, físico-químico e biológico. Com relação aos tratamentos físico-químicos realizados em estações de tratamento de efluentes, a diminuição da concentração de metais tóxicos pode ser realizada mediante os processos de precipitação, oxidação química, neutralização, troca iônica, redução iônica, adsorção e extração por solventes (ESMAEILI, 2005). Segundo Jimenez (2004), esses processos tradicionais são inadequados para a descontaminação de grandes volumes de efluentes com baixa concentração de metais tóxicos, devido à pouca eficiência operacional e aos elevados custos de remoção.

Outras técnicas que são aplicadas no tratamento de elementos químicos como o cromo, desde métodos convencionais incluindo redução, precipitação, troca iônica, osmose reversa e adsorção. Algumas destas tem seu uso limitado, devido aos elevados custos dos materiais e reagentes químicos envolvidos e da dificuldade da disposição do lodo residual (SUKSABYE, 2008).

No trabalho de Owwad et al. (2008) estão apresentadas várias técnicas de tratamento para o cromo hexavalente, Cr (VI). Na Tabela 1.4 está apresentada, de forma resumida, o comparativo das vantagens e desvantagens de cada uma destas.

**Tabela 1.4** Vantagens e desvantagens de técnicas de tratamento de Cromo Hexavalente

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Adsorção por carvão ativado	Adsorvente mais efetivo, com elevada superfície de contato.	Consegue remover poucas mg de íon por grama de carvão. Alto custo de reativação e dificuldades na regeneração.
Adsorção por quitosana	Natural e de excelente custo-benefício. Alta eficiência e seletividade, indicado tanto para baixas como para altas concentrações. De fácil regeneração.	A capacidade de adsorção depende da origem do polissacarídeo e das características da espécie utilizada. É influenciado pelo pH e necessita de modificação química.
Adsorção por Biossorvente	Bom custo-benefício para baixas concentrações. Produz menos lodo biológico e precisa de menos produto para regeneração. Permite recuperar o metal.	Sensível as condições operacionais (pH, força iônica, compostos orgânicos). Necessita de grande quantidade de biossorvente e deve ser substituído após 5 a 10 ciclos.
Adsorção por membrana inorgânica	Elevada estabilidade química e térmica. Necessita pouco espaço.	Alto custo e pouca superfície de contato. Saturação dos poros.
Filtração por membrana polimérica	Necessita pouco espaço.	Baixa estabilidade química e térmica. Saturação dos poros.
Filtração por membrana líquida	Alta seletividade e taxa de difusão. Não gera lodo e tem baixa demanda de tempo e energia.	Alto custo e, demanda operacional e de manutenção. Monitoramento constante do efluente bruto.
Troca iônica	Eficiência energética e baixa manutenção.	Concentração do efluente bruto deve ser monitorada. Aquecimento melhora eficiência.
Tratamento eletroquímico	Não necessita reagentes adicionais. Alta seletividade e baixo custo.	Produção de dendrito e lodo.

Fonte: *Adaptado de OWLAD et al. (2008)*

Suksabye (2008) e Owwad et al. (2008) propõem o tratamento através da adsorção com materiais de baixo custo, como farelo de arroz cru, resíduo de fábricas de chá, substrato de lignocelulose extraído do farelo de aveia, quitosana, carvão ativado e entre outros.

Um material proposto como adsorvente é o pó de coco que sobra do processo de separação da fibra da sua casca para utilização no preenchimento de colchão. O baixo custo do material e a facilidade de regeneração do material em comparação com os métodos convencionais. Utilizando-se de colunas de leito fixo, a adsorção depende da taxa de fluxo e da profundidade da coluna, e após a sua saturação, deve-se iniciar com o processo de regeneração. Na coluna de coco a dessorção do cromo III utilizando-se de  $\text{HNO}_3$  2M, em três ciclos foi de cerca de 70%, o que significa que outras formas do metal estão ainda adsorvidas (SUKSABYE, 2008).

#### 1.5.1. Tratamento de Efluentes com Íons de Metais Tóxicos por Precipitação Química

Segundo Wang (2005), a precipitação química não depende somente do íon a ser removido, mas também das etapas anteriores que irão facilitar a reação química, sendo estas de oxidação e redução, por exemplo. Essa técnica pode ser aplicada para remover elementos como alumínio, antimônio, arsênio, berílio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio e zinco e também substâncias que apresentam formas insolúveis, como por exemplo fluoretos, sulfetos e fosfatos. Esta técnica tem ganhado uso devido ao seu custo-benefício e pela facilidade de manuseio.

O autor ainda apresenta alguns dos compostos utilizados para este processo, que são:

- Hidróxidos: A precipitação química por hidróxido é utilizada para remoção de cátions metálicos por ser um processo simples. Este consiste na adição de forte alcalinizante, como: hidróxido de sódio, cal ( $\text{CaO}$ ) ou hidróxido de cálcio. Quando as amostras apresentam vários desses íons, o pH ótimo de remoção pode não coincidir para todos os elementos.
- Carbonatos: A precipitação com carbonato tem o mesmo princípio que o hidróxido, porém pode ocorrer em pH mais baixo, e o lodo gerado é mais fácil de ser sedimentado e filtrado.
- Sulfetos: A precipitação com sulfeto tem custo mais elevado, mas tem mais eficiência. Este tende a diminuir a solubilidade do metal, tem menor geração de lodo e tendem a lixiviar menos que o lodo de hidróxido. No entanto, é necessário haver controle de odor e à própria contaminação do efluente, pois o Decreto Estadual nº 8.468 no artigo nº 19 prevê o máximo

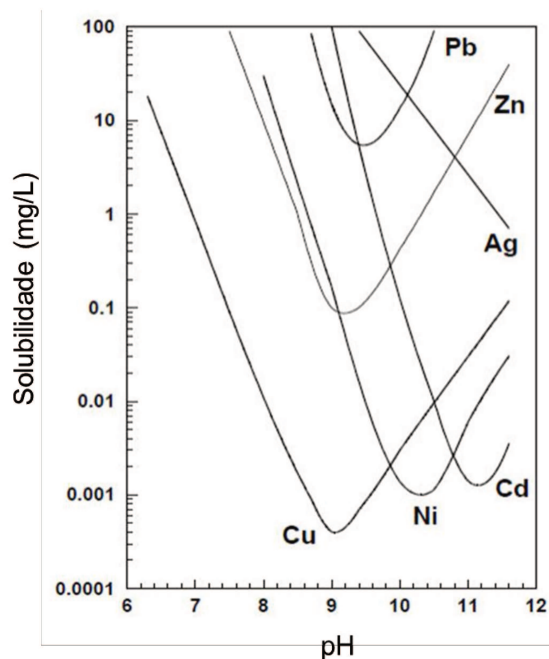
de 1 mg/L. Este tratamento é recomendado como um tratamento secundário a precipitação por hidróxidos, alcançando um processo mais eficaz e com menor custo.

- Cianetos: essa técnica é utilizada quando a destruição do cianeto não é viável devido a presença de complexos de cianeto, que por sua vez, são difíceis de destruir.
- Óxido de Magnésio: Seu custo é mais elevado, e por isso é recomendável ser utilizada após a precipitação por hidróxido. O lodo gerado é relativamente compacto, tem solubilidade mais baixa e tende a se agregar, o que inibe a re-suspensão do metal.

### 1.5.2 Princípios Químicos da Precipitação Química

O processo de precipitação química é baseado no princípio químico de solubilidade dos compostos metálicos, já que nenhum deles, na sua forma pura, é solúvel em água. O conceito que envolve o tratamento é transformar o elemento químico que estava dissolvido no efluente para sua forma insolúvel, às vezes necessitando uma reação intermediária como, por exemplo, oxidação e redução. Em seguida ocorre a reação de precipitação através da formação de compostos com hidróxidos ou óxidos, por exemplo. A Figura 1.2 apresenta a curva de solubilidade dos hidróxidos de cádmio, cobre, chumbo, níquel, prata e zinco.

**Figura 1.2** Curva de solubilidade dos hidróxidos de cádmio, cobre, chumbo, níquel, prata e zinco



Fonte: Adaptado de Karimi (2017, p. 2 apud EPA, 1983)

Após a etapa de precipitação, o tratamento é dado pela separação da fase sólida e do sobrenadante. Os processos de separação física líquido-sólido podem ser por filtração, decantação, sedimentação, flotação, centrifugação.

### 1.6. Influência do Agente Redutor no Tratamento de Precipitação Química

No trabalho de Feng et al. (2000), foi analisado vários elementos químicos dissolvidos no efluente ácido de uma mina de ouro na África do Sul e tratado com precipitação e troca iônica. Na Tabela 1.5 estão apresentadas as concentrações iniciais de alguns metais estudados pelo autor, dentre eles o cromo, ferro, manganês e níquel, e em seguida, as variações das concentrações de acordo com o pH. O primeiro tratamento foi somente a precipitação com hidróxido de cálcio e o segundo consiste na oxidação com peróxido de hidrogênio seguida da precipitação.

**Tabela 1.5** Comparação de tratamentos de efluente com e sem oxidação

Parâmetro	Concentração inicial	Precipitação com Ca(OH) <sub>2</sub>			Oxidação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e precipitação com Ca(OH) <sub>2</sub>		
pH	1,65	<b>5,70</b>	<b>6,90</b>	<b>8,10</b>	<b>5,70</b>	<b>6,90</b>	<b>8,10</b>
Cádmio (mg/L)	0,26	0,241	0,220	0,160	0,238	0,180	0,121
Chumbo (mg/L)	0,349	0,0229	0,0050	0,0014	0,011	0,0048	0,0012
Cobalto (mg/L)	1,94	1,80	1,05	0,062	1,80	1,033	0,0600
Cobre (mg/L)	1,80	1,04	0,0302	0,0071	0,955	0,0292	0,0058
<b>Cromo (mg/L)</b>	<b>4,85</b>	<b>2,91</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,0001</b>	<b>2,31</b>	<b>0,0045</b>	<b>0,0001</b>
<b>Ferro (mg/L)</b>	<b>942</b>	<b>578</b>	<b>332</b>	<b>42,1</b>	<b>322</b>	<b>18,5</b>	<b>0,452</b>
<b>Manganês (mg/L)</b>	<b>113</b>	<b>106</b>	<b>98,8</b>	<b>49,5</b>	<b>16,6</b>	<b>0,520</b>	<b>0,0898</b>
Níquel (mg/L)	<b>5,75</b>	<b>5,03</b>	<b>2,37</b>	<b>0,0907</b>	<b>4,90</b>	<b>2,27</b>	<b>0,0899</b>
Zinco (mg/L)	10,1	5,67	0,544	0,0001	4,88	0,541	0,0001

Fonte: *Adaptado de* Feng et al. (2000)

Os dados apresentados na Tabela 1.5, foram apresentados pelo autor na forma de concentração em mg/L, porém para interpretação de seus dados, foi necessário recalculá-los pela eficiência de remoção dos metais nos tratamentos (correlacionando a concentração inicial com a final, em porcentagem) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.6.

**Tabela 1.6** Cálculo da eficiência de remoção dos metais dos tratamentos parcial e completo obtidos a partir dos dados de Feng et al. (sem e com oxidação)

Parâmetro	Precipitação com Ca(OH) <sub>2</sub>			Oxidação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e precipitação com Ca(OH) <sub>2</sub>		
	5,7	6,9	8,1	5,7	6,9	8,1
pH	5,7	6,9	8,1	5,7	6,9	8,1
Cádmio (%)	7,3	15,4	38,5	8,5	30,8	53,5
Chumbo (%)	93,4	98,6	99,6	96,8	98,6	99,7
Cobalto (%)	7,2	45,9	96,8	7,2	46,8	96,9
Cobre (%)	42,2	98,3	99,6	46,9	98,4	99,7
<b>Cromo (%)</b>	40,0	99,9	100,0	52,4	99,9	100,0
<b>Ferro (%)</b>	38,6	64,8	95,5	65,8	98,0	100,0
<b>Manganês (%)</b>	6,2	12,6	56,2	85,3	99,5	99,9
<b>Níquel (%)</b>	12,5	58,8	98,4	14,8	60,5	98,4
Zinco (%)	43,9	94,6	100,0	51,7	94,6	100,0

Fonte: *Adaptado de* Feng et al. (2000)

Diante das análises e dos testes realizados por Feng et al. (2000), o tratamento final composto das seguintes etapas: oxidação com peróxido de hidrogênio, seguido pela adição de hidróxido de cálcio e magnetita para elevar o pH para 5, e depois a adição de sulfito de sódio e hidróxido de cálcio para elevar o pH para 8. Em seguida, passou por um filtro magnético, no qual foi obtido o efluente final com as características apresentadas na Tabela 1.7.

De acordo com os resultados de Feng et al. (2000), a combinação de hidróxido de cálcio e sulfito de sódio possibilitou precipitar todo metal tóxico presente em solução. O autor propôs um tratamento por troca iônica, ao final do processo, com o uso da resina IR120 para a redução dos teores de cálcio, magnésio, potássio e sódio após a precipitação química. Para os ânions, foi indicada a resina A375 para tratar o sulfato, cloreto, brometo e fluoreto. Nos resultados apresentados nas Tabelas 1.6 e 1.7, destaca-se o tratamento completo, para o ferro e manganês, considerando a oxidação com o peróxido de hidrogênio seguido da precipitação com hidróxido de cálcio, para pH alcalino (8,1).



**Tabela 1.7** Comparação de tratamentos de efluente com e sem oxidação

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Concentração inicial</b>	<b>Concentração Após tratamento</b>	<b>Porcentagem De Remoção (%)</b>	<b>Limite Aceitável</b>
pH		1,65	8,0		6,0 – 8,5
Alumínio	mg/L	249	0,267	99,89	> 0,1
Bário	mg/L	0,0749	0,0281	62,48	> 0,5
Cádmio	mg/L	0,260	0,0018	99,30	0,001-0,002
Cálcio	mg/L	300	823	-	400
Chumbo	mg/L	0,349	0,0015	99,57	0,02-0,1
Cobalto	mg/L	1,94	0,005	99,74	0,005
Cobre	mg/L	1,80	0,0020	99,89	0,003-0,006
Cromo	mg/L	4,85	0,0001	99,99	0,001
Ferro	mg/L	942	0,214	99,98	>0,2
Fluoreto	mg/L	431	44,0	89,79	1,0
Magnésio	mg/L	359	348	3,06	200
Manganês	mg/L	113	0,0899	99,92	0,1
Níquel	mg/L	5,75	0,0441	99,23	0,01-0,05
Potássio	mg/L	558	556	0,36	-
Sódio	mg/L	345	345	0	230
Sulfato	mg/L	6.305	3.353	46,82	1.000
Turbidez	uT	92,9	1,8	98,06	< 4
Zinco	mg/L	10,1	0,0001	99,99	0,05-0,005

Fonte: *Adaptado de* Feng et al. (2000)

Chang (2003) analisou o efluente de um instituto de pesquisa na Califórnia que possui duas unidades de chapeamento (loja de placa de circuito impresso e de limpeza de superfície metálica), que, juntas, geram aproximadamente um (1) milhão de litros por ano. O autor realizou um estudo para o tratamento de cromo e outros metais através da precipitação química, com quatro agentes redutores diferentes: metabissulfito de sódio, sulfato ferroso, ferro zero-valente e dimetil-ditiocarbamato.

Dentre os testes realizados, considerando uma amostra inicial sintética de pH entre 2 e 2,5, com 54 mg/L de cromo total, sendo 50 mg/L de cromo hexavalente, foi preparada quatro (4) alíquotas de 200 mL cada, e feita a adição apenas do agente redutor metabissulfito de sódio a 35g/L, em 4 volumes diferentes (0,1, 0,5, 1 e 3 mL), sendo que o maior volume foi o que apresentou maior eficiência. Os dois (2) volumes menores não foram suficientes para atender os limites para descarte, como apresentado na Tabela 1.8.

**Tabela 1.8** Testes com Diferentes Volumes do Agente Redutor Metabissulfito de Sódio aplicado na concentração de 35g/L

Volume do Agente Redutor (mL)	Concentração inicial (mg/L)		Concentração final (mg/L)			
	Cr <sup>6+</sup>	Cr	Tratamento Parcial		Tratamento Completo	
			Cr <sup>6+</sup>	Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cr
3	50±4	54±5	0,002	0,014	<0,001	<0,001
1			0,003	0,060	<0,001	<0,001
0,5			0,125	> 1,000	0,154	0,168
0,1			45,5	50,2	0,272	0,319

Fonte: *Adaptado de Chang (2003)*

Visto que essas condições não foram adequadas conforme a legislação, foi feita uma nova etapa de precipitação química, no qual foi adicionado coagulantes como por exemplo, cloreto férrico, sulfato ferroso, ou a combinação de sulfato ferroso com alumínio/cloreto e um polímero - poliacrilamida aniônico. Após essa etapa, foi observado que a eficiência foi, para os volumes de 0,1 a 3 mL, de 99,45 a 99,99% para cromo hexavalente, respectivamente (Tabela 1.8). Para o cromo total, houve uma eficiência de 99,7% para o tratamento parcial com o maior volume de agente redutor, e 100% para o tratamento completo. A eficiência, para todos os cálculos posteriores, foi determinada relacionando o valor da concentração inicial com a final em porcentagem ( $\eta$ ).

Do mesmo modo, realizaram-se testes com o sulfato ferroso como agente redutor e obteve-se os melhores resultados para a concentração mais elevada de agente redutor ( $2,16 \cdot 10^{-3}$  mol/L), sendo, para o cromo hexavalente, a eficiência de 99,98% para o tratamento parcial e 99,99% para o tratamento completo. Para o cromo total, a eficiência foi de 61,1% para o tratamento parcial e 99,98% para o tratamento completo (Tabela 1.9). Segundo o autor, somente

o tratamento completo foi adequado para o atendimento a legislação considerando o limite adotado por eles de 1,71 mg/L de cromo.

**Tabela 1.9** Testes com diferentes quantidades de sulfato ferroso

Agente Redutor Concentração (molar) Sulfato Ferroso	Concentração inicial (mg/L)		Concentração final - Tratamento Parcial (mg/L)		Concentração final - Tratamento Completo (mg/L)	
	Cr <sup>6+</sup>	Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cr
	2,16.10 <sup>-3</sup>			0,007	21	0,004
1,44.10 <sup>-3</sup>	50	54	0,004	20	0,006	0,02
7,2.10 <sup>-4</sup>			0,57	29	0,57	0,58
3,60.10 <sup>-4</sup>	NE	10	NE	NE	0,002	0,02

Legenda: NE significa que não foi ensaiado (analisado)

Fonte: *Adaptado de Chang (2003)*

Para os testes realizados com o agente redutor ferro zero-valente, foi considerado uma amostra inicial de 40 mg/L de cromo total e 33 mg/L de cromo hexavalente, e usado três (3) massas diferentes do produto: 2, 3 e 4 gramas. Para o cromo hexavalente, obteve eficiências de 76,67% e 95,15%, para o tratamento parcial e completo, respectivamente. Para o cromo total, por sua vez, as eficiências foram de 67,5% e 95,25%, para o tratamento parcial e completo, respectivamente (Tabela 1.10).

**Tabela 1.10** Testes com diferentes quantidades de ferro zero-valente

Agente Redutor Ferro zero-valente em pó	Concentração inicial (mg/L)		Concentração final - Tratamento Parcial (mg/L)		Concentração final - Tratamento Completo (mg/L)	
	Cr <sup>6+</sup>	Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cr
	4 gramas	33	40	7,7	13	1,6
3 gramas			11	16	2,0	2,3
2 gramas			16	18	2,9	3,3

Fonte: *Adaptado Chang (2003)*

Para o tratamento com ferro em pó, houve a necessidade da variação do tempo de contato como um dos fatores que influenciam na eficácia do tratamento, por isso Chang (2003) repetiu o teste acima considerando as dosagens de 3g e 1g e fez os ensaios do metal partindo do início com 0,654 mg/L de Cr e repetindo as análises após 3 horas e 13 dias de contato. Após 3 h de contato, obteve eficiência de 66,0% e 47,4% para as massas de 3g e 1g, respectivamente. Após 13 dias, a eficiência foi de 90% e 82,4% para as massas de 3g e 1g, respectivamente (Tabela 1.11).

**Tabela 1.11** Testes com diferentes quantidades de ferro zero-valente e diferentes tempo de contato

Agente Redutor Ferro zero-valente em pó	Concentração de Cromo (mg/L)		
	Inicial	Após 3h	Após 13 dias
3 gramas	0,654	0,222	0,064
1 grama	0,654	0,344	0,115

Fonte: *Adaptado de* Chang (2003)

Por último, Chang (2003) realizou testes com dimetil ditio-carbamato em amostras com 26 mg/L de cromo e pH 2 - 3, seguindo o mesmo procedimento dos demais testes, obtendo eficiência de 92,3% de redução do metal (Tabela 1.12). O pH final da amostra foi de 8,6. Ao dobrar a dose de agente redutor, obteve eficiência de 99,0%.

**Tabela 1.12** Testes com dimetil ditio-carbamato

Agente Redutor dimetil ditio-carbamato	Concentração inicial (mg/L)		Concentração final (mg/L)	
	Cr <sup>6+</sup>	Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cr
4,8 mL	NE	26	1,0	1,98
9,6 mL	NE	26	0,0053	0,24

Legenda: NE significa que não foi ensaiado (analisado)

Fonte: *Adaptado de* Chang (2003)

Entre os métodos aplicados por Chang (2003), os dois primeiros tratamentos (metabissulfito de sódio e sulfato ferroso) foram equivalentes em relação a eficiência, tendo apresentado os melhores resultados.

Correlacionando os dois trabalhos, Chang (2003) e Feng et al. (2000), conclui-se que a utilização dos tratamentos de forma parcial, ou seja, utilizando-se somente do agente redutor ou somente a precipitação química não é tão eficiente quanto a combinação das duas técnicas.

### **1.7. Influência do pH e Concentração no Tratamento de Precipitação Química**

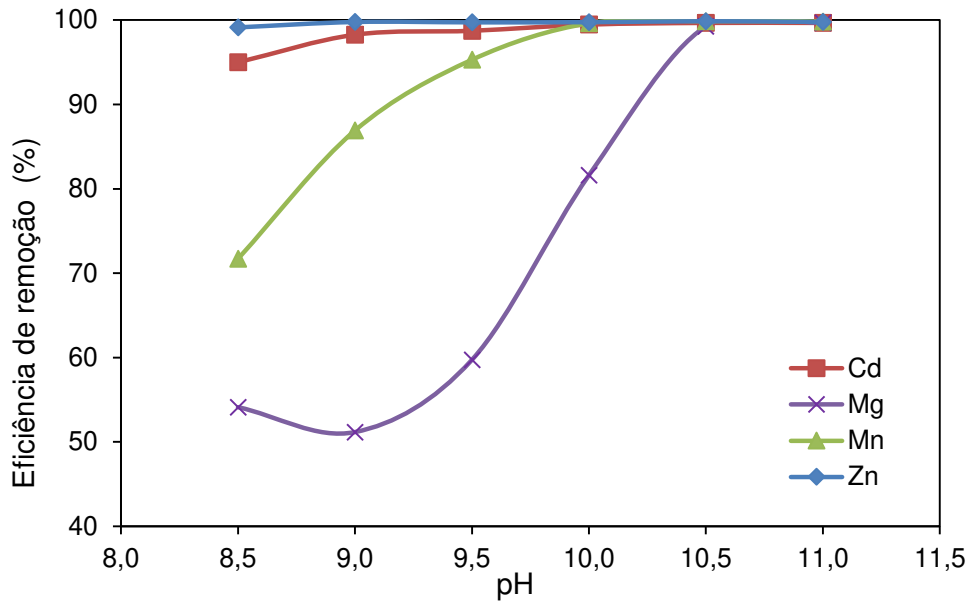
No trabalho de Charentanyarak (1999) foi feito um estudo com efluente sintético de pH 1,9 contendo cádmio, magnésio, manganês e zinco, nas concentrações 150, 3.154, 1.085 e 450 mg/L utilizando o hidróxido de cálcio na precipitação química. A Figura 1.3a mostra a variação da eficiência de remoção em função do pH após tratamento havendo convergência entre os metais para pH maior que 10,5. Estes dados calculados a partir das concentrações inicial e final apresentados pelo autor.

No trabalho de Feng (2000) também pode-se avaliar a influência do pH, na faixa de 4,4 a 12,5, destacando-se o zinco, cádmio, manganês e magnésio na Figura 1.3(b). As condições iniciais estão apresentadas na Tabela 1.7 e o tratamento foi somente com a adição de hidróxido de cálcio (os elementos: alumínio, bário, cromo, cobre, ferro, níquel, chumbo e cobalto estão apresentados na Figura 1.4. O cálcio não foi representado graficamente, pois apresenta um comportamento diferente dos demais elementos, pelo fato dele ser adicionado no tratamento. A concentração inicial de cálcio era de 300 mg/L e foi crescente até atingir valor máximo no pH 11,15 de 989 mg/L e no pH 12,50 caiu para 466 mg/L.

Charentanyarak (1999) também estudou a influência do pH do tratamento com hidróxido de cálcio, também com a utilização de um tratamento secundário de polímero (Magnafloc Lt-26, 0,02mg/L) (Figura 1.5).

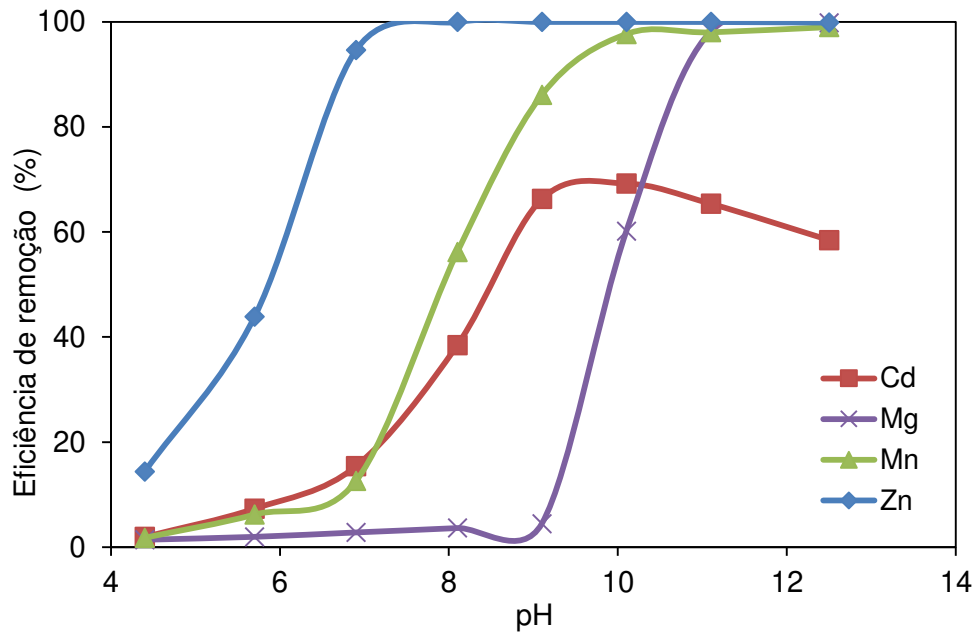
Observando as Figuras 1.3 (a), 1.3 (b) e 1.5, é possível observar que em ambas as condições de tratamento, o aumento do pH resultou em um aumento na eficiência do processo, sendo o melhor tratamento alcançado em pH de 10,5 e 11. Na Figura 1.3 (b) pode-se observar queda no rendimento do tratamento de cádmio ao atingir pH 11,1. Comparando os tratamentos de Charentanyarak (1999) (Figura 1.3 (a) e 1.5) observa-se também que há melhor rendimento ao se fazer uso de polímero.

**Figura 1.3** Tratamento de cádmio, magnésio, manganês e zinco com hidróxido de cálcio



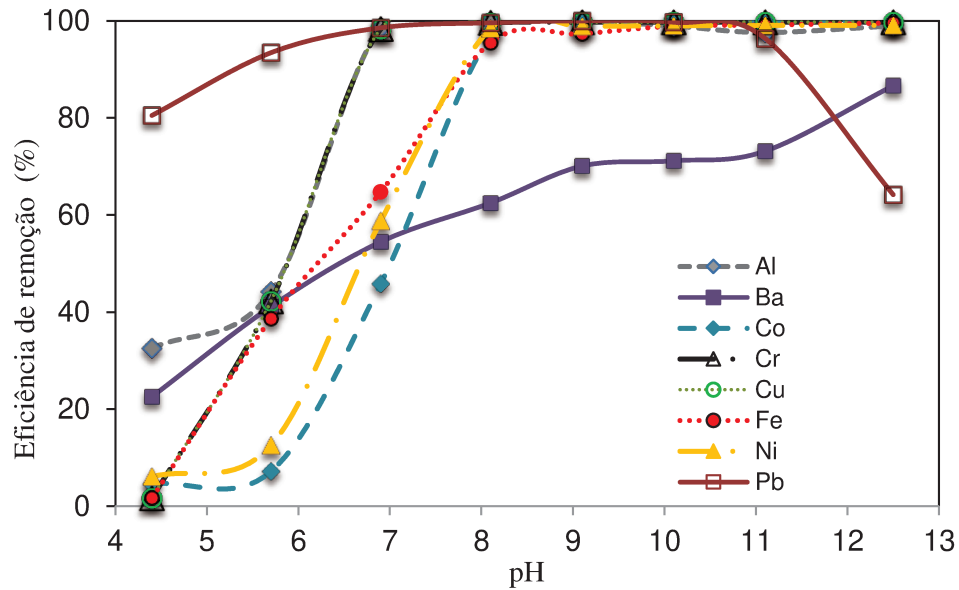
(a)

Fonte: Adaptado de Chareerntanyarak (1999)

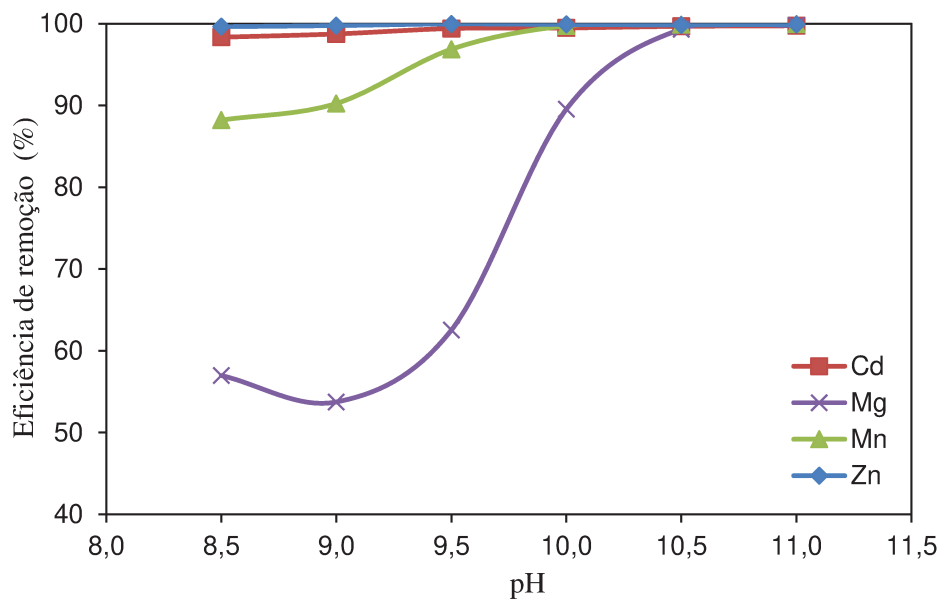


(b)

Fonte: Adaptado de Feng et al. (2000)

**Figura 1.4** Influência do pH

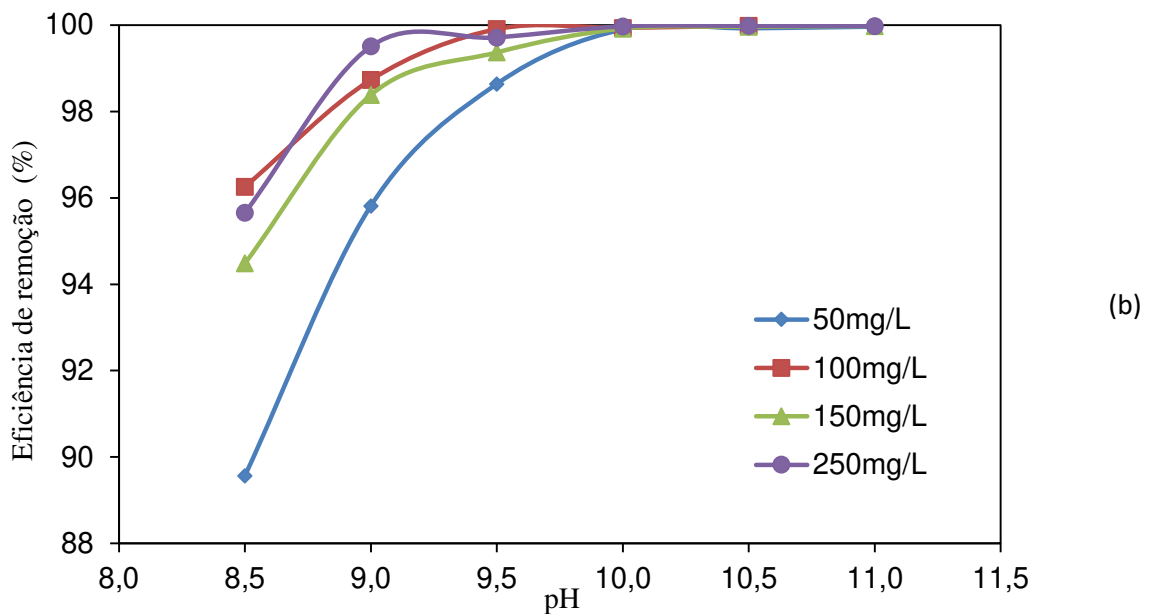
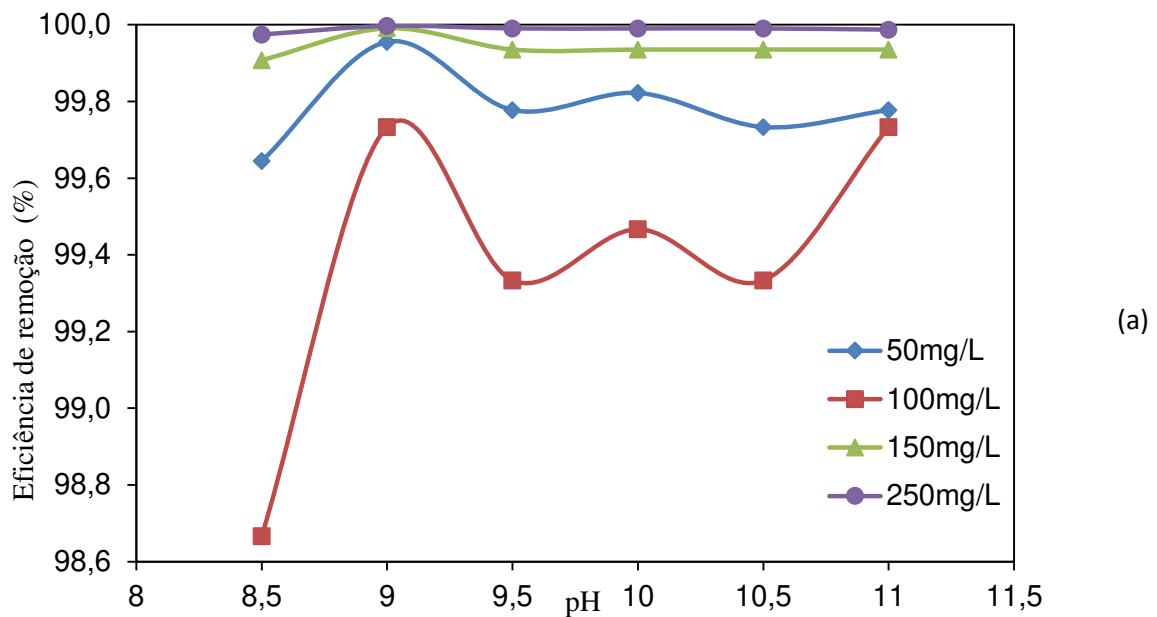
Fonte: Adaptado de Feng (2000)

**Figura 1.5** Tratamento de cádmio, magnésio, manganês e zinco com hidróxido de cálcio e polímero

Fonte: Adaptado de Charentanyarak (1999)

Charentanyarak (1999) também fez um experimento no qual o efluente foi tratado com hidróxido de cálcio, um tratamento secundário de sulfeto de sódio, e variou quatro (4) concentrações do  $\text{Na}_2\text{S}$  (50, 100, 150 e 200 mg/L), verificando as eficiências de tratamento em cada pH. Dos quatro (4) metais estudados, (Zn, Cd, Mn e Mg), destaca-se os gráficos de eficiência para zinco na Figura 1.6 (a) e para manganês na Figura 1.6 (b).

**Figura 1.6** Tratamento de zinco (a) e manganês (b) com hidróxido de cálcio (NaOH) para diferentes concentrações de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ )



Fonte: Adaptado de Charentanyarak (1999)

Analisando os resultados das eficiências do tratamento de Charentanyarak (1999), nota-se que nos dois casos o mais eficiente foi o mais concentrado (250 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}$ ). Cabe ressaltar que para o zinco (Figura 1.6a), a condição ótima foi de pH 9,0 para todas as concentrações, e acima desse valor, foi observada uma diminuição na eficiência de remoção. Já para o manganês (Figura 1.6b) foi observado um comportamento similar para todos os experimentos.



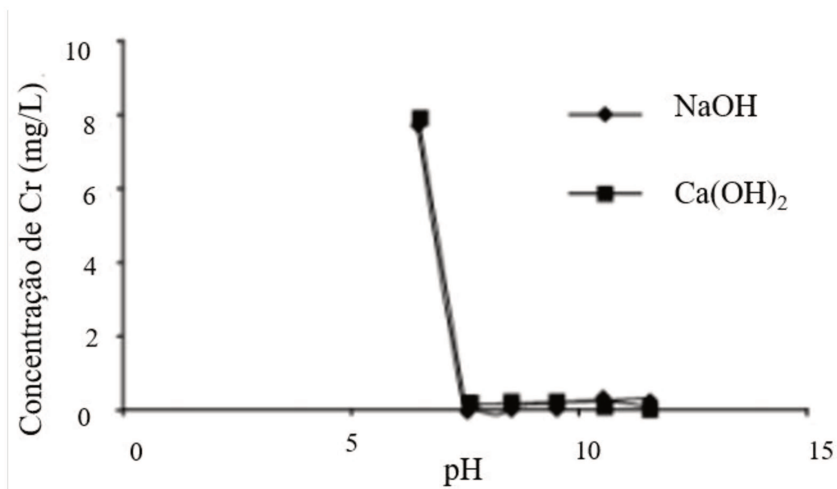
Como descrito anteriormente, no trabalho de Feng et al. (2000) também pode-se avaliar a influência do pH, na faixa de 4,4 a 12,5, para os elementos: alumínio, bário, cobre, cromo, ferro, chumbo, cobalto e níquel (Figura 1.4) sendo que as condições iniciais estão apresentadas na Tabela 1.6, e o tratamento foi somente com a adição de hidróxido de cálcio. O cálcio não foi representado graficamente, pois apresenta um comportamento diferente dos demais elementos, pelo fato dele ser adicionado no tratamento. A concentração inicial de cálcio era de 300 mg/L e foi crescente até atingir valor máximo no pH 11,15 de 989 mg/L e no pH 12,50 caiu para 466 mg/L.

Na Figura 1.4 foi observado que o tratamento passou a ser eficaz para todo o conjunto de metais a partir do pH 6,9, no entanto o pH 11,1 foi a melhor condição apresentada. Pode-se observar diminuição no rendimento do tratamento de chumbo a partir deste pH 11.

Esmaeili et al (2005) realizaram um tratamento de efluente de indústria de curtume através do processo de precipitação para avaliar os efeitos de pH, volume de lodo gerado e velocidade de precipitação, utilizando-se de três agentes precipitantes (hidróxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de sódio). Os autores prepararam alíquotas de 500 mL do efluente com concentração média de 3.950 mg/L de cromo e adicionaram os agentes precipitantes, controlando os pHs entre 6 a 12, usando ácido nítrico. Através do equipamento Jar Test”, as amostras foram agitadas por um (1) minuto à 90 rpm e em seguida por 20 minutos a 30 rpm. Posteriormente as mesmas foram deixadas à decantar por 4 horas. Na sequência, coletaram uma amostra do sobrenadante e determinaram as concentrações de cromo.

Na Figura 1.7, os autores apresentaram a concentração de cromo no sobrenadante em função do pH para o hidróxido de sódio e de cálcio. A menor concentração de cromo, foi encontrada na faixa de pH 8,5 a 9,5, utilizando o hidróxido de sódio como agente precipitante, pois quando o pH aproximou-se de 10 o íon volta a dissolver novamente, aumentando a concentração de cromo no sobrenadante. Em relação ao hidróxido de cálcio, os autores concluíram que, conforme o pH aumentava (entre aproximadamente 7 e 12), a concentração de cromo no sobrenadante diminuía, partindo de 8 mg/L até praticamente a sua eliminação. Essa diferença de comportamento entre os agentes precipitantes é dada pela capacidade de solubilidade de cada um deles. Essas observações foram baseadas na forma gráfica, pois os autores não apresentaram os dados experimentais explícitos.

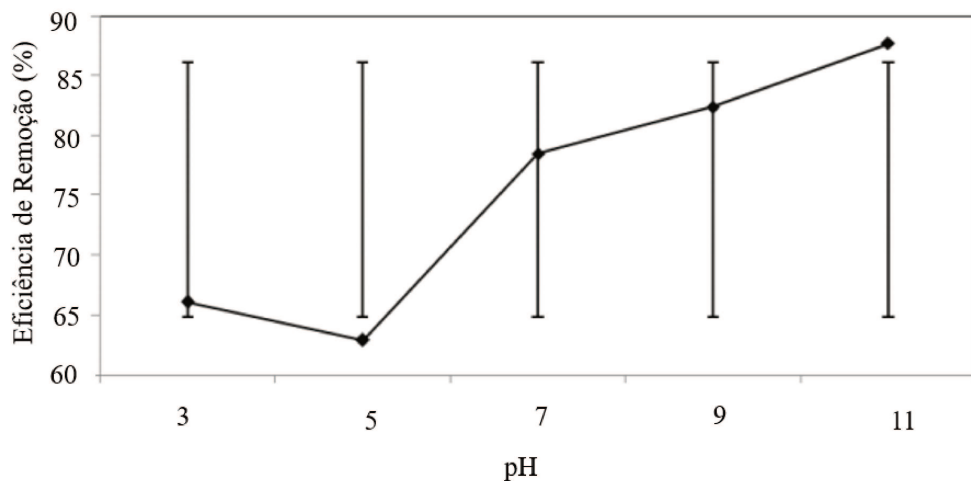
**Figura 1.7** Concentração de cromo no sobrenadante em função do pH utilizando diferentes agentes precipitantes – hidróxido de sódio, NaOH, e hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub>



Fonte: *Adaptado de Esmacili et al (2005)*

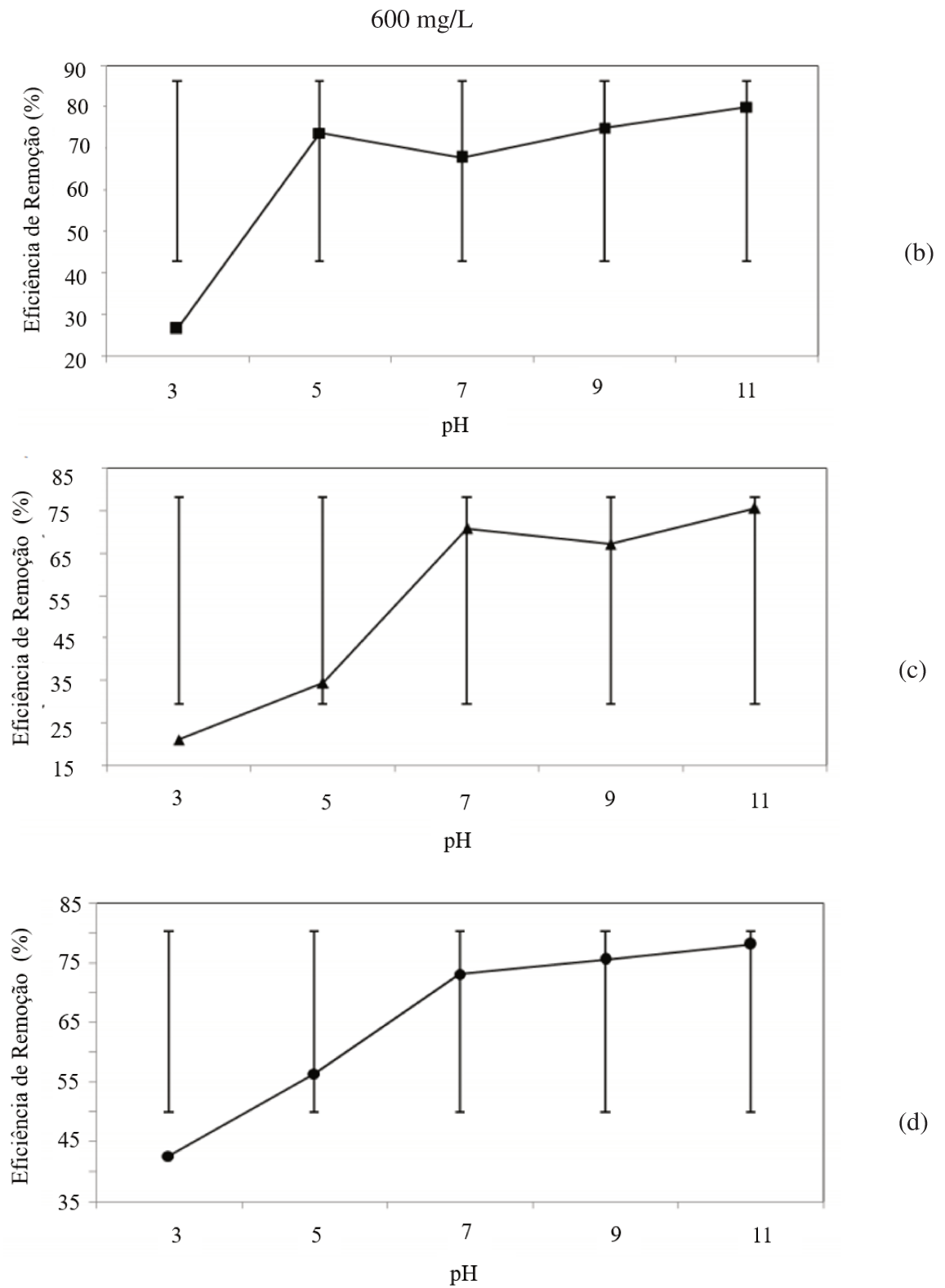
Karimi (2017) avaliou os efeitos do pH (3, 5, 7, 9 e 11) no tratamento de remoção de chumbo através de precipitação química com hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub>, na proporção de 1 mol para cada mol de chumbo. O autor utilizou amostras sintéticas, utilizando-se nitrato de chumbo, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, para obter as concentrações iniciais de chumbo de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 mg/L e uma amostra de efluente de uma indústria de bateria com concentração de 8,8 mg/L. O autor concluiu que ao aumentar o pH, a eficiência de remoção também aumentou, como é mostrado na Figura 1.8.

**Figura 1.8** Eficiência de remoção de chumbo em amostras sintéticas (a) concentração 100 mg/L, (b) 200 mg/L, (c) 300 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 500 mg/L e (f) 600 mg/L

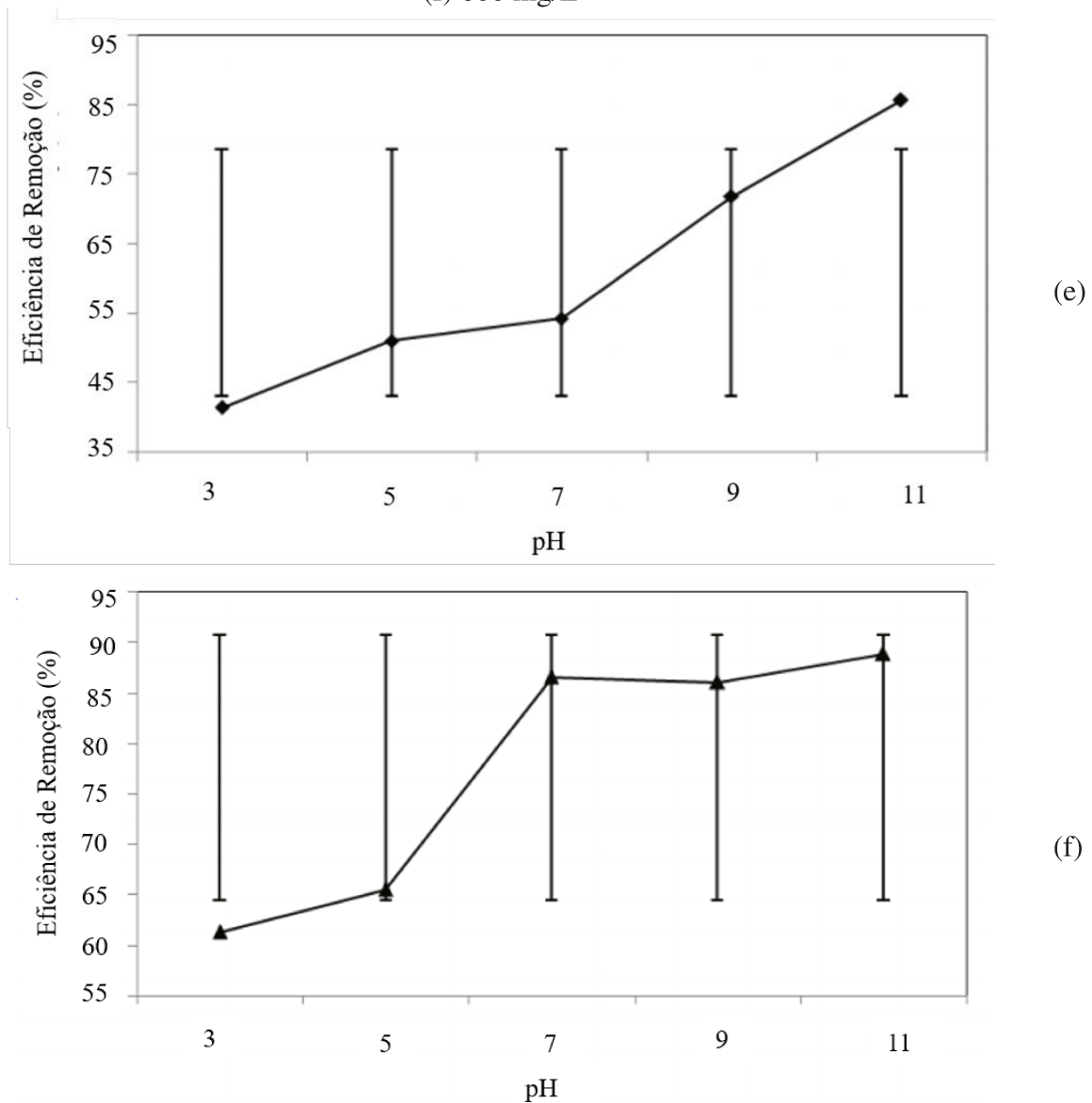


(a)

**Figura 1.8 (Continuação)** Eficiência de remoção de chumbo em amostras sintéticas (a) concentração 100 mg/L, (b) 200 mg/L, (c) 300 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 500 mg/L e (f) 600 mg/L



**Figura 1.8 (Continuação)** Eficiência de remoção de chumbo em amostras sintéticas (a) concentração 100 mg/L, (b) 200 mg/L, (c) 300 mg/L, (d) 400 mg/L, (e) 500 mg/L e (f) 600 mg/L



Fonte: Adaptado de Karimi (2017)

De acordo com a Figura 1.8 o autor concluiu que a eficiência de remoção no pH 3 e 5 não apresentam diferenças significativas em todas as amostras ensaiadas. Cabe destacar na Figura 1.8.a, na concentração inicial de chumbo de 100 mg/L no pH 5, a eficiência foi ainda menor que no pH 3. Este fato é mencionado pelo autor a possíveis erros de quantificação ou na qualidade do papel de filtro utilizado para separar o precipitado do sobrenadante. O mesmo problema ocorreu na concentração inicial de 300 mg/L (Figura 1.8.c) e 600 mg/L (Figura 1.8.f) para o pH 9.

Ao se comparar as eficiências de remoção de todas as amostras ensaiadas, os melhores índices foram encontrados nos pHs mais alcalinos (9 e 11) e, sendo os piores aqueles encontrados em pH mais ácido (3 e 5). Por exemplo na Figura 1.8.b, a amostra de concentração inicial de 200 mg/L apresentou as eficiências de remoção de 26,5 e 79,7% para os pHs 3 e 11, respectivamente. O mesmo ocorreu para a amostra de concentração inicial de 300 mg/L e pHs na Figura 1.8.c, (21% e 75,5%, respectivamente). O autor relacionou esse melhoria na eficiência de remoção, ao fato da solubilidade do hidróxido de chumbo ser baixa na faixa de pH 9 e 11.

Seguindo o mesmo trabalho (Karimi, 2017), autor também avaliou o efeito das concentrações iniciais de chumbo, sendo essas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 mg/L, observando a maior remoção na última concentração citada. Sabendo que no pH 11 obteve melhores resultados, a eficiência de remoção foi 75,5% e 88,0%, considerando as concentrações iniciais de 300 (Figura 1.8.c) e 500 mg/L (Figura 1.8.e), respectivamente. Este aumento da eficiência foi devido à formação de maiores precipitados e aglomerados, pois houve maior quantidade de material disponível no meio.

Todas as análises acima citadas de Karimi (2017) foram para amostras sintéticas. Em comparação com uma amostra real, está atingiu melhor eficiência de remoção de 95%, para concentração inicial de chumbo de 8,8 mg/L, contra a amostra sintética de 400 mg/L (Figura 1.8.d) Pb em pH 11 cuja eficiência de remoção foi entre 75 e 80%). Por apresentar uma concentração menor, o autor esperava que a redução também fosse menor, ainda mais pelo fato de se tratar de uma amostra real, que apresenta uma complexo de íons que competem entre si no processo de precipitação, diferente da amostra sintética que havia exclusivamente íons de chumbo. No entanto, observou que as impurezas e os íons podem auxiliar no processo de coagulação formando partículas maiores, o que faz com que o efluente real tenha uma eficiência melhor, utilizando-se menor quantia de agente precipitante.

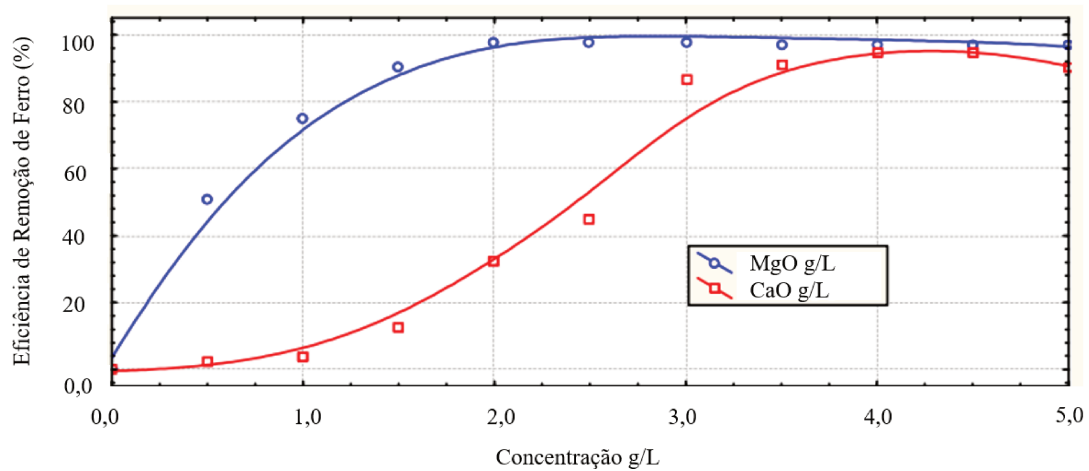
## **1.8 Influência do Agente Precipitante no Tratamento com Precipitação Química**

### **1.8.1 Influência do Tipo do Agente Precipitante**

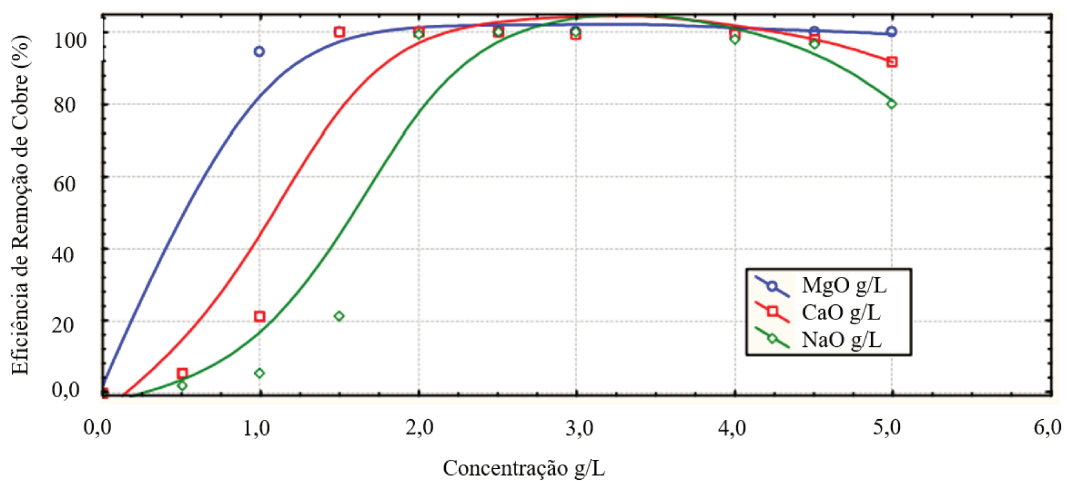
No trabalho de Brbootl et al (2011) foi preparado uma amostra sintética contendo cádmio, cobre, cromo, ferro e níquel em diferentes concentrações e foi tratada com diferentes tipos de agente precipitantes, sendo eles: óxido de magnésio, óxido de cálcio (cal) e hidróxido de sódio. Os autores apresentaram através dos gráficos exibidos na Figura 1.9, a eficiência de remoção do ferro (a) e cobre (b), de concentração inicial de 1.100 mg/L e 1.300 mg/L,

respectivamente, sendo o primeiro deles tratado com MgO e CaO, e o segundo com NaOH, MgO e CaO.

**Figura 1.9** Eficiência de Remoção do Ferro (a) e Cobre (b)



(a)

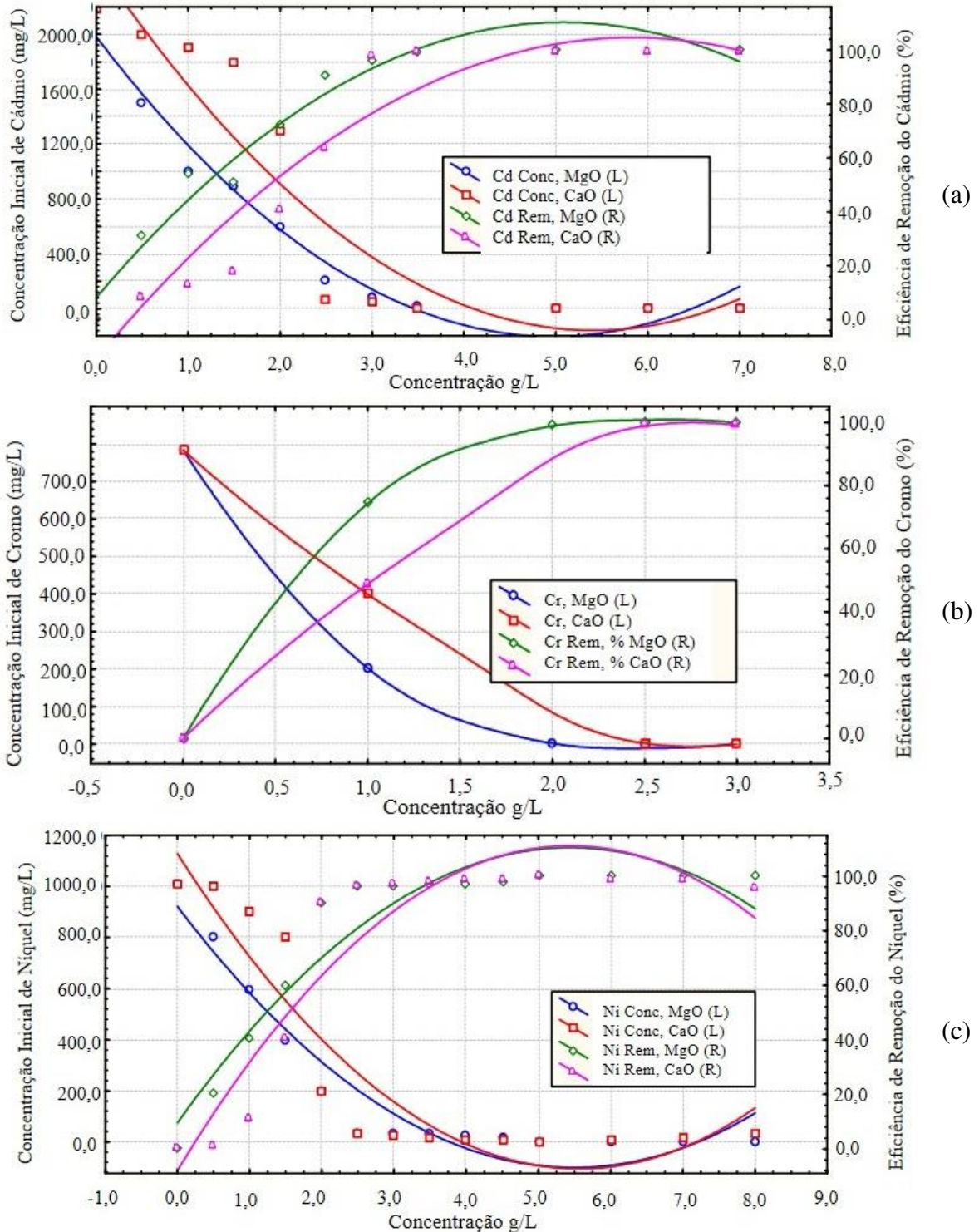


(b)

Fonte: *Adaptado de Brbootl et al. (2011)*

Na Figura 1.10 está apresentado, para os tratamentos de MgO e CaO, a porcentagem de eficiência de remoção do cádmio (a), cromo (b) e níquel (c), cuja concentração inicial era 748 mg/L, 2.190 mg/L e 1.000 mg/L, respectivamente, junto com a curva de decaimento da concentração

**Figura 1.10** Porcentagem de Eficiência de Remoção e Curva de Decaimento da Concentração de cádmio, cromo e níquel



Fonte: Adaptado de Brbootl et al. (2011)

No trabalho de Brbootl et al (2011) foi observado melhor eficiência de tratamento utilizando óxido de magnésio, tanto em relação a eficiência, quanto para a geração de lodo

(apresentado no item 1.9 Influência da Eficiência de Tratamento de Precipitação Química na Geração de Lodo). Para essa condição de tratamento, os autores apresentaram equações que relacionam a eficiência de remoção com a dosagem (concentração) de óxido de magnésio (x), calculados através do software Statistica.

- Eficiência de remoção de cádmio pela concentração de MgO (x) Equação 1.1.

$$\eta_{\text{Cádmio}} = -8,9251 + 10,136 x + 0,7789 x^2 \quad (1.1)$$

- Eficiência de remoção de cobre pela concentração de MgO (x) Equação 1.2.

$$\eta_{\text{Cobre}} = -10,6012 + 29,4775 x - 1,9195 x^2 \quad (1.2)$$

- Eficiência de remoção de cromo pela concentração de MgO (x) Equação 1.3.

$$\eta_{\text{Cromo}} = -8,9251 + 10,136 x + 0,7789 x^2 \quad (1.3)$$

- Eficiência de remoção de ferro pela concentração de MgO (x) Equação 1.4.

$$\eta_{\text{Ferro}} = 14,9103 + 34,4173 x - 3,264 x^2 \quad (1.4)$$

- Eficiência de remoção de níquel pela concentração de MgO (x) Equação 1.5.

$$\eta_{\text{Níquel}} = -8,1917 + 13,1949 x + 0,3361 x^2 \quad (1.5)$$

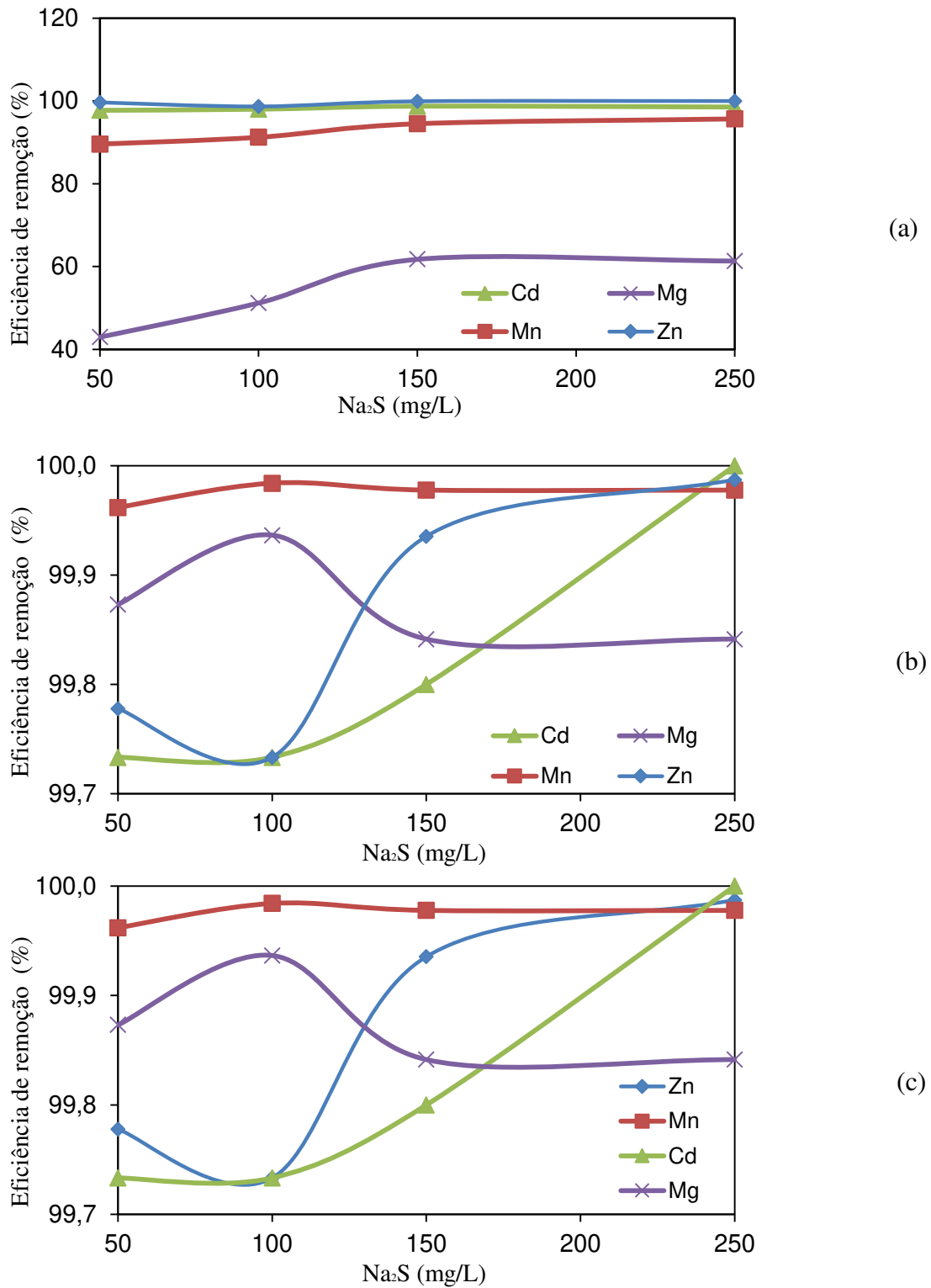
### 1.8.2 Influência da Concentração do Agente Precipitante

No trabalho de Charerntanyarak (1999) com efluente sintético de pH 1,9 contendo cádmio, magnésio, manganês e zinco, nas concentrações 150, 3.154, 1.085 e 450 mg/L o autor fez um outro experimento utilizando como agente precipitante, para a precipitação química, o hidróxido de cálcio e o sulfeto de sódio. Ele analisou a eficiência de remoção, para pH constante, 8,5 (a), 9,5 (b) e 11 (c), e verificando o comportamento de diferentes elementos químicos (Cd, Mg, Mn, e Zn) em relação a adição a concentração de sulfeto de sódio.

Na Figura 1.11 pode-se observar a eficiência de remoção para o cádmio, magnésio, manganês e zinco, para os pH 8,5 (a) , 9,5 (b) e 11 (c).



**Figura 1.11** Eficiência de remoção de diferentes elementos em função da concentração de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) em pH 8,5 (a), pH 9,5 (b) e pH 11 (c)



Fonte: Adaptado de Charentanyarak (1999)

Ao analisar os dados apresentados pela Figura 1.11, é possível notar que nos dois menores pH 8,5 e 9,5, os elementos apresentaram comportamento semelhante em relação a

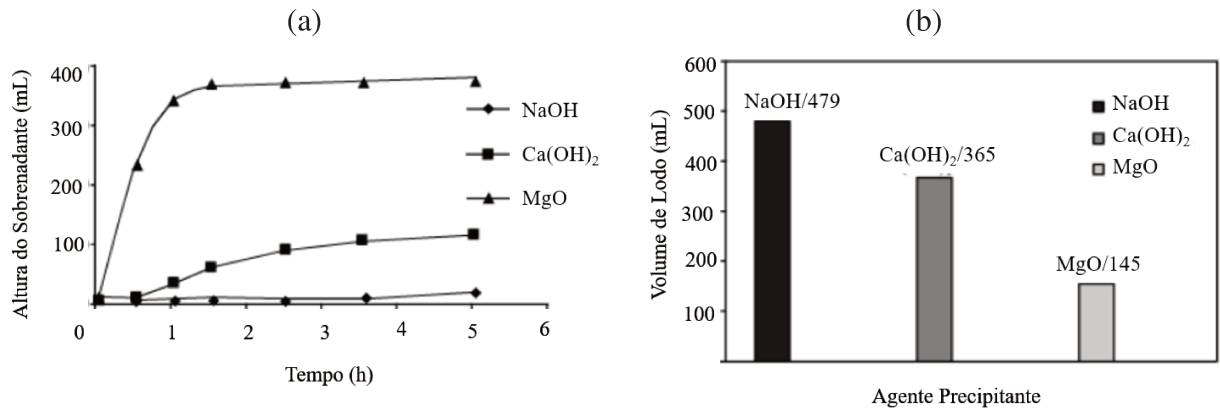
eficiência de remoção. Nas Figuras 1.11 (a) e (b) o zinco, manganês e cádmio estão tendendo a 100%, com exceção do magnésio, que apresenta taxas mais baixas, porém crescente. Já na Figura 1.11 (c) os elementos não apresentaram linearidade em relação a adição de sulfito de sódio o que é consequência do pH extremamente alcalino e por estarem, todos os elementos, com valores elevados de eficiência de remoção (próximo de 100%).

Karimi (2017) comparou a eficiência de remoção em amostra sintética de chumbo com uma amostra real de efluente de indústria de bateria e observou que as impurezas e os íons de outros elementos presentes na amostra da indústria podem auxiliar no processo de coagulação formando partículas maiores (aumento no tamanho dos aglomerados) o que faz com que o efluente real por suas próprias características tenha uma eficiência melhor, necessitando menor quantidade de agente precipitante.

### **1.9 Influência da Eficiência de Tratamento de Precipitação Química na Geração de Lodo**

A produção de lodo no tratamento do efluente líquido é um fator importante a ser considerado, pois o resíduo gerado pode ser um problema se não disposto adequadamente. Esmaili et al. (2005) avaliaram as velocidades de decantação do lodo, comparando três agentes precipitantes (hidróxido de sódio, óxido de magnésio e hidróxido de cálcio) no tratamento de efluente de uma indústria de curtume. Na Figura 1.12.a está apresentada as alturas dos sobrenadantes formados após a decantação em função do tempo. Segundo os autores, a taxa de separação do sobrenadante do óxido de magnésio foi muito maior comparado com outros dois agentes precipitantes, NaOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando um lodo mais granulado, denso e de fácil sedimentação. O lodo gerado pelo hidróxido de sódio e de cálcio possivelmente foi mais gelatinoso, levando a uma taxa de sedimentação e efeito de desidratação mais lentos. Ainda se observa que para o NaOH, o tempo de decantação foi muito superior aos outros agentes, levando cerca de 1,5 hora para o volume de decantação estabilizar. A Figura 1.12a foi ajustada, pois o autor considerou altura de sobrenadante, porém o resultado é lido em volume através do cone de Imhoff. Além disso, o volume de lodo decantado no tempo de 5 horas, para o óxido de magnésio (145 mL), foi menor em comparação com os outros dois agentes, NaOH (479 mL) e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (365 mL), conforme Figura 1.12b.

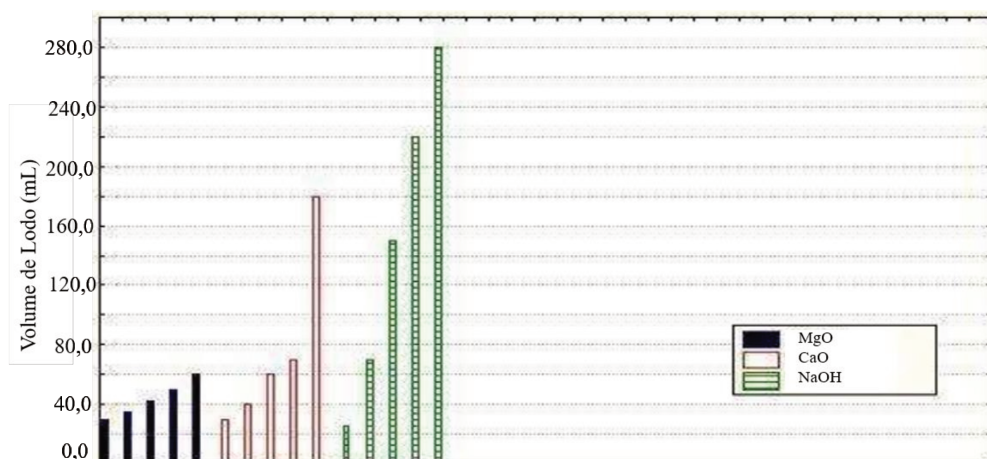
**Figura 1.12** Volume de sobrenadante e de lodo gerado (a) Volume de diferentes sobrenadantes em função do tempo (b) Volume de lodo gerado no tratamento de efluente de curtume por agente precipitante para  $t = 5h$



Fonte: *Adaptado de Esmaili et al (2005)*

Brbootl et al (2011) avaliou a eficiência de remoção dos metais em amostra sintética com amostras contendo cádmio, cobre, cromo, ferro e níquel em diferentes concentrações e trataram-nas com quatro tipos de agente precipitante, a saber: óxido de magnésio, óxido de cálcio e hidróxido de sódio, geração de lodo apresentado na Figura 1.13, após 3 a 4 horas de decantação.

**Figura 1.13** Volume de lodo decantado no tratamento de cromo para MgO, CaO e NaOH para tempo de 3 a 4 horas



Fonte: *Adaptado de Brbootl et al (2011)*

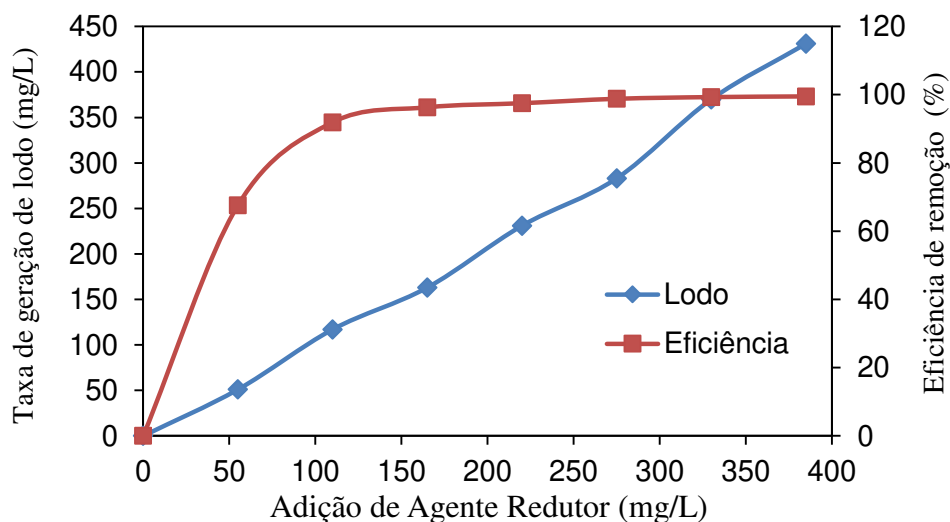
Os autores compararam as proporções finais dos volumes de decantação para MgO, CaO e NaOH sendo estas de 1:3:4. O MgO foi o composto que menos gerou lodo e também

sedimentou maior quantidade em menor tempo. No artigo não foi apresentado os valores para os volumes de lodo e nem a escala de tempo utilizada, mas pela resposta gráfica pode observar o desempenho de decantação do lodo. Por esse fato, e pela possibilidade de recuperação do metal a partir do lodo, os autores julgaram este (MgO) como melhor condição de tratamento.

No trabalho de Peng et al. (2010) foi realizado o tratamento de cromo hexavalente de um efluente de galvanoplastia na China mediante precipitação química e eletrodialise. O efluente tinha pH 6 e apresentou as concentrações iniciais de cromo hexavalente, zinco, cobre e cádmio de 19 mg/L, 2,45 mg/L, 10 mg/L e 0,06 mg/L, respectivamente. A reação química foi realizada com sulfeto de sódio e cloreto férrico na proporção de 1:10 em massa, para reduzir o Cr(IV) para Cr(III), e em seguida adicionou hidróxido de sódio para precipitação. Sete (7) concentrações diferentes de agente redutor foram adicionadas e foram então medidas as concentrações de cromo hexavalente e a quantia de lodo gerada.

Através dos resultados obtidos (Figura 1.14), foi observado que para aumentar a eficiência de 67,6% para 91,9% foi necessário adicionar 55mg/L de agente redutor ao efluente. Aumentando mais 55mg/L de agente redutor, o ganho na eficiência foi de apenas 4,4%. Também pode-se observar que a taxa de geração de lodo teve crescimento linear proporcional para baixas concentrações (até 100 mg/L) à adição de agente redutor, e na eficiência de remoção de 91,9% foi gerado 117mg/L e para 99,3% é gerado 370 mg/L de lodo, ou seja, para um acréscimo de apenas 7,4%, triplica-se a taxa de geração de lodo.

**Figura 1.14** Taxa de geração de lodo e eficiência de remoção de Cr(VI) em função da adição de agente precipitante (cloreto férrico e sulfito de sódio)



Fonte: Adaptado de Peng et al. (2010)

Os autores recomendam que, do ponto de vista de custo de reagente, e da produção de lodo, usar a precipitação química para remoção de grandes quantidades e com pouco reagente, e submeter a um tratamento secundário para remoção do Cr(VI) para o restante do efluente. O ponto ótimo considerado foi de 110 mg/L de agente redutor (100 mg/L de cloreto férrico com 10 mg/L de sulfito de sódio), obtendo o Efluente (PQ), seguido da eletrodialise (campo elétrico direto à 10V) encontrando os resultados apresentados na Tabela 1.13 como Efluente Tratado (ED).

**Tabela 1.13** Concentração de Alguns Elementos Químicos por Precipitação Química (PQ) e Eletrodialise (ED)

Efluente	Concentração (mg/L)						
	Cr	Mn	Zn	Mg	Na	Cu	Ca
Bruto	19,03	0,02	2,45	11,34	7,09	10,04	28,6
PQ	3,62	0	0,07	9,72	44,4	0,1	21,1
ED	0,18	0	0	0,6	2,25	0	1,0

Fonte: *Adaptado de Peng et al (2010)*

Como pode ser observado, houve uma redução significativa de todos os elementos analisados, com exceção do sódio, que aumentou na etapa da precipitação química, por ser constituinte de um dos compostos utilizados como agente redutor, e no entanto, foi reduzido pela eletrodialise. Os autores concluem que a combinação de precipitação química e eletrodialise obtêm os melhores resultados.

## CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Caracterização do Efluente Industrial Bruto

O estudo de caso deste trabalho consistiu no tratamento do efluente bruto líquido que tem procedência de uma indústria de galvanoplastia, da Região Metropolitana de Campinas, São Paulo. A geração deste efluente foi referente aos processos de niquelação e cromação em superfícies metálicas, o qual confere elevado teor de íons inorgânicos (cromo total, trivalente e hexavalente, ferro, manganês e níquel).

Inicialmente coletou-se o efluente bruto para análise e caracterização antes mesmo de aplicar qualquer tipo de tratamento, para conhecimento da real situação. O efluente bruto apresentou aspecto homogêneo e de coloração amarela (Figura 2.1).

**Figura 2.1** Efluente líquido bruto



Fonte: Acervo Pessoal

### 2.2. Amostragem do Efluente Líquido Industrial Bruto e Preservação da Amostra

Duas etapas foram realizadas com o objetivo de verificar a eficácia do tratamento proposto através da quantificação das concentrações de íons inorgânicos contidos no efluente bruto e tratado, sendo estas:

(a) coleta de uma amostra pontual e realização de um planejamento fatorial para definição da melhor condição de tratamento, tomando como referência os metais, cromo total, ferro, manganês e níquel.

(b) quatro coletas realizadas durante um mês, sendo que, para este trabalho, foram homogeneizadas formando uma amostra composta e representativa para análise, na qual a melhor condição do planejamento obtida da etapa (a) foi aplicada. Nesta etapa foram analisados pela técnica de absorção atômica os seguintes metais: alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo total, cromo hexavalente, estanho, ferro, lítio, magnésio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, prata, selênio, sódio, vanádio e zinco. Também foram analisadas as concentrações de fluoreto e sulfato das amostras.

O procedimento operacional para coleta das amostras do efluente líquido bruto consistiu em enxaguar o balde de aço inox ( $V=1$  litro) com a própria amostra por 3 (três) vezes a fim de ambientar o recipiente. Em seguida, coletou-se e transferiu-se a amostra diretamente para os frascos ( $V=1$  litro), que foram encaminhados para análise no laboratório. O volume de amostra requerido a cada coleta foi de 5 (cinco) litros havendo a necessidade de repetir a amostragem por mais vezes. Neste caso, foi necessário distribuir o volume proporcionalmente nos diversos frascos destinados aos ensaios químicos como forma de garantir a homogeneidade da amostra em cada frasco.

Para os ensaios de metais, como não foram realizados no mesmo dia da amostragem, foi necessário preservar as amostras. Para a preservação, no ato da coleta (saída do efluente bruto na indústria), quando necessário, adicionou-se ácido nítrico P.A. concentrado (Ecibra, pureza mínima 65%, lote: 19758) gota a gota até atingir pH menor que 2. Após esse procedimento, os frascos foram bem fechados e acondicionados em caixa térmica, sob refrigeração a fim de evitar qualquer agitação e, tombamento das amostras durante o transporte.

### **2.3. Equipamentos e Técnicas de Análises**

As metodologias experimentais para a determinação dos metais no efluente bruto e no tratado (alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo total, estanho, ferro, lítio, magnésio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, prata, selênio, sódio, vanádio e zinco) foram realizados através de um espectrofotômetro de absorção atômica da Agilent (modelo 55B GT8430A, Mulgrave, Austrália) conforme apresentado na Figura 2.2. O equipamento consiste de uma lâmpada de cátodo oco, que emite um espectro linear atômico de um elemento químico através da chama, na qual a amostra é vaporizada, utilizando uma alíquota de 6 mL/min de para detecção. Também se faz necessário o uso de exaustor localizado cerca de 20 cm acima do queimador, para remoção de fuligens e

vapores da chama. Além disso, um monocromador e detector fotoelétrico fazem a quantificação das concentrações existentes na amostra.

**Figura 2.2** Espectrofotômetro de absorção atômica



Fonte: Acervo Pessoal

O procedimento operacional do espectrômetro de absorção foi o mesmo para todos os metais através do modo de operação por absorbância, no qual consistiu em colocar o queimador a lâmpada de cátodo oco correspondente ao metal e aguardar pelo seu “aquecimento”. Ajustou-se o queimador e centralizou-se o feixe de luz emitido pelo equipamento, de modo a deixar ambos alinhados. Em seguida, regulou-se os gases conferindo as pressões através de manômetro acoplados aos cilindros e a linha de gás. Algumas variáveis de cada ensaio, como o comprimento de onda e a fenda espectral serão apresentados a seguir, individualmente a cada metal.

Com relação aos ensaios de cromo hexavalente e trivalente foram realizados por técnica de colorimetria e os ensaios de fluoreto e sulfato foram através das técnicas de íon seletivo e turbidimetria, respectivamente, os quais serão descritos nos itens 2.4.6, 2.4.7 e 2.4.8.



## 2.4. Metodologia Experimental

### 2.4.1. Digestão da Amostra – Tratamento Preliminar

As amostras, por se tratarem de efluente, precisaram ser preparadas antes de serem encaminhadas para o espectrofotômetro de absorção atômica, a fim de evitar interferências e contaminações nas análises. Esse preparo foi utilizado para todos os metais, com exceção do mercúrio, o qual consistiu na digestão das amostras para minimizar sua turbidez (<1 NTU). Para isso, utilizou-se a norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 3030F) na qual se adicionou 5 mL de ácido clorídrico concentrado P.A. (Vetec, concentração 37%, lote: 1107321) e 2 mL de ácido nítrico P.A. concentrado (Ecibra, concentração 65%, lote: 19758) em 100 mL da amostra. Após a mistura levou-se ao aquecimento em placa elétrica até a redução do volume para aproximadamente 20 mL. Em seguida, o líquido restante foi filtrado (papel filtro faixa lenta de porosidade de 0,3 µm), transferido quantitativamente e completou-se o volume de filtrado até 100 mL de água destilada.

### 2.4.2. Dados Estatísticos dos Ensaio Químicos

Cada ensaio tem o seu respectivo limite de detecção e de quantificação, estes definidos através de cálculos estatísticos. Essas informações são importantes, pois definem para cada método de ensaio, qual o valor mínimo e máximo de leitura. Quando o resultado excede essa faixa é necessário fazer uma diluição da amostra no laboratório.

Os cálculos estão apresentados no Apêndice A e na Tabela 2.5 e 2.6 estão apresentados os dados para cada ensaio. Na Tabela 2.1 estão dispostos todos os elementos no qual a padrão primário era da marca Accustandard. Na Tabela 2.2 estão apresentados o cromo hexavalente, fluoreto e sulfato que são fabricados por marcas distintas.

**Tabela 2.1** Características Estatísticas dos Métodos de Ensaio dos Elementos Químicos dos Grupos I, II e mercúrio.

Ensaio	Limite de Quantificação	Faixa ótima de concentração (mg/L)	Concentração dos Padrões da Curva de Calibração	Dados Solução Primária 1000 mg/L (Accustandard)	
				Lote	Validade
Alumínio	0,2	0,2 – 5,0	0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0	211035066	03/2016
Antimônio	0,01	0,01 – 0,05	0,01; 0,02; 0,05	211065035	06/2016
Arsênio	0,0002	0,001 – 0,020	0,001; 0,005; 0,010; 0,020	211065073	06/2016
Bário	0,1	0,3 – 2,50	0,25; 0,50; 1,00; 2,5	211045089	04/2016
Berílio	0,01	0,01 – 0,10	0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,10	211015006	01/2016
Cádmio	0,005	0,010 – 0,050	0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05	211095083	09/2016
Cálcio	0,1	0,1 – 1,00	0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0	211025007	02/2016
Chumbo	0,050	0,100 – 0,500	0,050; 0,100; 0,300; 0,50	211035050	03/2016
Cobalto	0,050	0,100 – 0,500	0,050; 0,100; 0,300; 0,50	211075011	07/2016
Cobre	0,01	0,01 – 0,20	0,01; 0,03; 0,07; 0,10; 0,20	210105108	11/2015
Cromo total	0,001	0,014 – 1,00	0,01; 0,050; 0,10; 0,20; 0,50; 1,0	211115159	12/2016
Estanho	0,02	0,05 – 2,00	0,05; 0,50; 1,0; 2,0	210125017	12/2015
Ferro	0,003	0,11 – 1,00	0,10; 0,25; 0,50; 1,00	212015035	01/2017
Lítio	0,05	0,10 – 1,00	0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0	B9025001-1A	02/2016
Magnésio	0,5	0,5 – 1,0	0,5; 0,8; 1,0	213095039	09/2018
Manganês	0,003	0,004 – 0,100	0,020; 0,030; 0,050; 0,100	212035080	04/2017
Mercúrio	0,0001	0,001 – 0,004	0,001; 0,002; 0,004	210095047	09/2015
Molibdênio	0,1	0,2 – 1,0	0,10; 0,50; 1,00	212035101	03/2017
Níquel	0,02	0,54 – 4,00	0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00	B7105021-2B	11/2016
Potássio	0,1	0,1 – 0,7	0,1; 0,3; 0,5; 0,7	211075038	07/2016
Prata	0,002	0,002 – 0,10	0,002; 0,02; 0,08; 0,10	210075134	07/2015
Selênio	0,0002	0,001 – 0,020	0,001; 0,005; 0,010; 0,020	210115047	11/2015
Sódio	0,08	5,2 – 50,0	5,0; 10,0; 20,0; 50,0	211025054	02/2016
Vanádio	1,0	1,0 – 5,0	1,0; 2,0; 5,0	213045010	04/2018
Zinco	0,005	0,006 – 0,50	0,005; 0,025; 0,050; 0,100; 0,50	211025060	02/2016

**Tabela 2.2** Características Estatísticas dos Métodos de Ensaio de Cromo Hexavalente Fluoreto e Sulfato

Ensaio	Limite de Quantificação	Faixa ótima de concentração (mg/L)	Concentração dos Padrões da Curva de Calibração	Dados Solução Primária 1000 mg/L	
				Marca / Lote	Validade
Cromo (VI)	0,002	0,01 – 0,100	0,005; 0,010; 0,020; 0,050; 0,100	Dinâmica / 62767	02/2016
Fluoreto	0,10	0,10 – 2,00	0,10; 0,050; 1,00; 2,00	Vetec / 163693	11/2016
Sulfato	10,0	10,0 – 40,0	10, 25, 30, 40	Vetec / 1207184	09/2017

2.4.3. Determinação das Concentrações de Cádmio, Cálcio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo Total, Ferro, Lítio, Magnésio, Manganês, Níquel, Potássio, Prata, Sódio e Zinco - Grupo I

A metodologia utilizada para a quantificação das concentrações dos metais alcalinos (lítio, potássio e sódio), metais alcalinos terrosos (cálcio e magnésio), metais de transição (cádmio, cobalto, cobre, cromo total, ferro, manganês, níquel, prata e zinco) e outros metais (chumbo) foi através da norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 3111B), utilizando-se da técnica de absorção atômica com chama de gases ar-acetileno através da aspiração da amostra pelo equipamento, como pode ser visto na Figura 2.3 – Aspiração da Amostra.

Os gases utilizados para a chama desta técnica foram ar e acetileno, e estes devem respeitar o grau de pureza mínima exigido pelo equipamento (acetileno com pureza mínima de 99,0%). O ar deve ser limpo e seco através de um filtro adequado para remover óleo, água, e outras substâncias indesejáveis. A fonte utilizada foi um compressor de ar (Black & Decker, 2HP, 120 L/min, 8,4 bar, Estados Unidos). O gás acetileno utilizado foi de grau comercial padrão, fabricado pela Air Liquide (pureza mínima 99,8%, fabricado 26/08/2014).

**Figura 2.3** Aspiração da Amostra



Fonte: Acervo pessoal

O equipamento e o preparo das amostras foram descritos no item 2.3 e 2.4.1 e as particularidades de cada determinação estão apresentadas na Tabela 2.3.

Para indicação do valor “zero” no equipamento foi utilizado uma “Solução Branco para Metais” que foi preparada com 2,5 mL de ácido nítrico concentrado (Ecibra, pureza mínima 65%, lote: 19758) em um balão volumétrico de 500 mL. Completou-se o volume com água destilada e deionizada, e armazenou em frasco de polietileno.

Para algumas determinações, as amostras foram diluídas em água destilada a fim de garantir que o valor quantificado estivesse dentro da faixa ótima de determinação do equipamento. As faixas ótimas de cada ensaio estão apresentadas no Item 2.4.2 (Tabela 2.1) e as diluições utilizadas foram:

- Manganês: amostra bruta diluída 2 (duas) vezes.
- Ferro: amostra bruta diluída 20 (vinte) vezes
- Cromo total: amostra bruta diluída 300 (trezentas) vezes
- Níquel: amostra bruta diluída 25 (vinte e cinco) vezes
- Cálcio: amostra bruta e tratada diluída 25 (vinte e cinco) vezes
- Magnésio: amostra bruta e tratada diluída 3 (três) vezes
- Sódio: amostra bruta diluída 2 (duas) vezes e amostra tratada diluída 35 (trinta e cinco) vezes

- Potássio: amostra bruta diluída 60 (sessenta) vezes e a tratada 20 (vinte) vezes

**Tabela 2.3** Parâmetros de Ajuste do Equipamento para os elementos do Grupo I

<b>Metal</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Corrente Ativa (mA)</b>	<b>Fenda (nm)</b>	<b>Lâmpada de Cátodo Oco (Agilent)</b>
Cobalto	240,7	7,0	0,2	Part. Num. 5610129200, lote: 14A0288
Cobre	324,8	10,0	0,5	
Cromo total	357,9	10,0	0,2	
Ferro	248,3	10,0	0,2	
Manganês	279,5	10,0	0,2	
Níquel	232,0	10,0	0,2	
Cádmio	228,8	4,0	0,5	Part. Num. 5610108700, lote: 12D0233
Chumbo	217,0	10,0	1,0	
Prata	328,1	4,0	0,5	
Zinco	213,9	5,0	1,0	
Cálcio	248,3	10,0	0,2	Part. Num. 5610108800, lote: 11S1530
Magnésio	285,2	4,0	0,5	
Potássio	248,3	10,0	0,2	Part. Num. 5610129000, lote: 11K485
Sódio	330,2	20,0	0,5	
Lítio	670,8	10,0	0,2	Part. Num. 5610124900, lote: 12C0216

#### 2.4.4. Determinação das Concentrações de Alumínio, Bário, Berílio, Estanho, Vanádio, e Molibdênio – Grupo II

A metodologia utilizada para a quantificação das concentrações de alumínio, bário, berílio, estanho, vanádio e molibdênio foram através da norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 3111D), utilizando-se a técnica de absorção atômica com chama de gases ar-acetileno e óxido nitroso. Os gases acetileno e ar são os mesmos utilizados no item 3.4.2, e óxido nitroso fabricado pela Air Liquide (pureza mínima 99,5%, fabricado em 26/05/2014, lote 51).

O equipamento e o preparo das amostras foram descritos no item 2.3 e 2.4.1 e as particularidades de cada determinação estão apresentadas na Tabela 2.4.

Para indicação do valor “zero” para o ensaio de estanho foi utilizado uma “Solução Branco para Metais” como descrito no item 2.3.1.

**Tabela 2.4** Parâmetros de Ajuste do Equipamento para os elementos do Grupo II

<b>Metais</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Corrente Ativa (mA)</b>	<b>Fenda (nm)</b>	<b>Lâmpada de Cátodo Oco (Agilent)</b>
Alumínio	309,3	10,0	0,5	Part. Num. 5610108800, lote: 11S1530
Bário	553,6	20,0	0,5	Part. Num. 5610122300, lote: 12C0586
Berílio	234,9	20,0	1,0	Part. Num. 5610122400, lote: 12C0101
Estanho	235,5	7,0	0,5	Part. Num. 5610128100 lote: 12A0175
Molibdênio	313,3	7,0	0,5	Part. Num. 5610125400 lote: 12B1298
Vanádio	318,5	20,0	0,2	Part. Num. 5610128500, lote: 12B0991

Para os ensaios de vanádio e molibdênio utilizou-se uma solução branco que foi preparada com 1 mL de ácido nítrico 50% (Ecibra, pureza mínima 65%, lote: 19758) e 2 mL de solução de nitrato de alumínio [preparada com 139g de nitrato de alumínio (Ecibra, pureza mínima: 99%, lote: 19814), acidificada com ácido nítrico P.A. concentrado (Ecibra, pureza mínima: 65%, lote: 19758) e completado para 200 mL de água destilada], como propõe o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 3111D).

Para os ensaios de alumínio e bário, o branco foi preparado com 1 mL de ácido nítrico (Ecibra, pureza mínima: 65%, lote: 19758) e 2 mL de solução de 250 g/L de cloreto de potássio (Synth, pureza mínima: 99%, lote:173799) em 100 mL de água destilada.

#### 2.4.5. Determinação das Concentrações de Antimônio, Arsênio e Selênio – Grupo III

Os ensaios de arsênio, selênio e antimônio foram realizados pela metodologia de absorção atômica por geração de hidretos proposta no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 3114C). Para esta técnica foi necessário o acoplamento de

um dispositivo na parte frontal do equipamento (Figura 2.4 a) para auxiliar o sistema de aspiração da amostra (Figura 2.4 b), para a geração de hidretos.

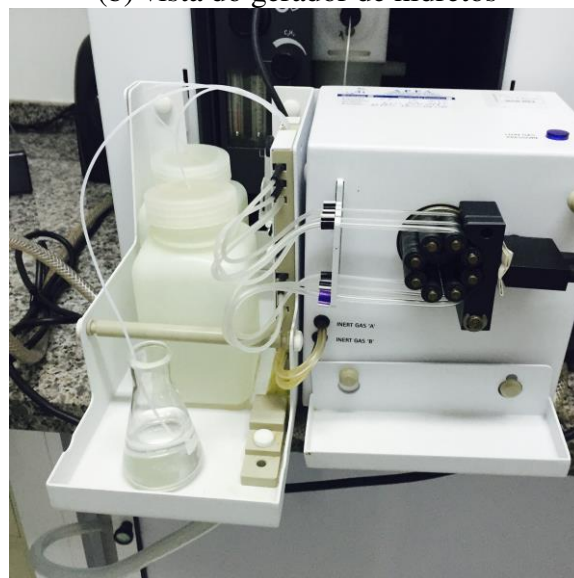
**Figura 2.4** Absorção atômica com acessório para geração de hidretos

(a) vista frontal do equipamento



Fonte: Acervo Pessoal

(b) vista do gerador de hidretos



Fonte: Acervo Pessoal

Para essa técnica foi utilizada uma solução contendo 0,6g de borohidreto de sódio (Neon, pureza mínima 97%, lote: 22059) e 0,5g de hidróxido de sódio (Synth, pureza mínima: 97%, lote: 175603) em 100 mL de água destilada e outra solução de ácido clorídrico 5:1 (Vetec, pureza mínima 37%, lote: 1107321 – validade: 09/2015) que são aspiradas junto com a amostra.

O equipamento e o preparo das amostras foram descritos no item 2.3 e 2.4.1 e as particularidades de cada determinação estão apresentadas na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5** Parâmetros de Ajuste do Equipamento para os elementos do Grupo III

Ensaio	Comprimento de onda (nm)	Corrente Ativa (mA)	Fenda (nm)	Lâmpada de Cátodo Oco (Agilent)
Antimônio	217,6	10,0	0,2	Part. Num. 5610122100, lote: 10T0714
Arsênio	193,7	10,0	0,2	Part. Num. 5610122200, lote: 11N0891
Selênio	196,0	10,0	1,0	Part. Num. 5610127000, lote: 11N0891

#### 2.4.6. Determinação das Concentrações de Mercúrio

O ensaio de mercúrio foi realizado através da técnica de espectrometria de absorção atômica por vapor frio conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 3112B), no qual foi acoplado ao equipamento, um acessório para a geração do vapor e uma cela de absorção.

A digestão das amostras (bruto e tratado) foi realizado mediante a adição de 5 mL de ácido sulfúrico P.A. concentrado (Synth, pureza mínima: 95-98%, lote: 163693) e 2,5 mL de ácido nítrico P.A. concentrado (Ecibra, pureza mínima: 65%, lote: 19758) em 100 mL de amostra contida no frasco de reação (frasco de DBO). Em seguida, adicionou 15 mL de solução de 50 g/L permanganato de potássio (Synth, pureza mínima: 99%, lote: 185813) deixando em repouso por 15 min. Após esse período, adicionou-se 8 mL de solução de 50 g/L persulfato de potássio (Neon, pureza mínima: 99%, lote: 17550). Em seguida, levou-se as amostras para banho-maria à 95°C e após período de 2 horas deixou-se resfriar a temperatura ambiente. Após essa etapa, adicionou-se uma solução de sulfato de hidroxilamina/cloreto de sódio [solução preparada com 120g de cloreto de sódio (Synth, pureza mínima: 99%, lote: 169843) e 100g de cloridrato de hidroxilamina (Vetec, pureza 99%, lote: 1200791)] até a redução do excesso de permanganato de potássio e então adicionou 5 mL de solução de estanho [10g de cloreto estanhoso (Neon, pureza mínima: 98%, lote: 22398)] em 100 mL de água destilada contendo 20 mL de ácido clorídrico P.A. concentrado (Vetec, pureza mínima 37%, lote: 1107321). Imediatamente após essa etapa, anexou-se o aparato de aeração, para que o mercúrio volatilizado e assim quantificado no equipamento.

O equipamento e o preparo das amostras foram descritos no item 2.3 e 2.4.1 e as particularidades de cada determinação estão apresentadas na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6** Parâmetros de Ajuste do Equipamento para Mercúrio

<b>Ensaio</b>	<b>Corrente Ativa (mA)</b>	<b>Fenda (nm)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Lâmpada de Cátodo Oco (Agilent)</b>
Mercúrio	4,0	0,5	253,7	Part. Num. 5610125300, lote: 12C0145

#### 2.4.7. Determinação das Concentrações de Cromo Hexavalente e Cromo Trivalente

Para o ensaio do cromo hexavalente, seguiu-se a metodologia padrão do SMEWW 3500-Cr B. O procedimento consistiu em adicionar 0,25 mL de ácido fosfórico P.A. (Vetec,



pureza mínima: 85%, lote: 1000153) em uma alíquota de 50 mL de amostra e elevou-se à 100 mL com água destilada como mostrado na Figura 2.5a. Em seguida, adicionou-se 2 mL de um indicador redox diluído [250 mg de 1,5-difenilcarbazida (Vetec, pureza mínima: 98%, lote: 1206701) em 50 mL de acetona (Vetec, pureza mínima: 99,5%, lote: 120329)], aguardando 5 minutos. Durante esse tempo aconteceu a reação na qual a amostra adquiriu coloração rosada (Figura 2.5b). Quanto mais intensa a cor, maior é o teor de cromo hexavalente.

**Figura 2.5** Preparo da amostra para a análise do cromo hexavalente (a) e amostra rosada após reação de cor (b)



Fonte: Acervo Pessoal

Em seguida, mediu-se a concentração através da absorbância por meio de um espectrofotômetro UV-Visível (Figura 2.6) da marca HACH (modelo DR 2010, Loveland, Colorado). A quantificação do teor de cromo hexavalente foi no comprimento de onda de 540 nm. A faixa da curva de calibração elaborada está apresentada na Tabela 2.5. Quanto mais intenso for a tonalidade rosa, maior será o teor de cromo.

O teor de cromo trivalente foi determinado por cálculo da diferença do cromo total obtido através da espectrofotometria de absorção atômica e do cromo hexavalente através de calorimetria.

**Figura 2.6** Espectrofotômetro UV-Visível **Figura 2.7** Fluorímetro para Determinação do Cr(VI)



Fonte: Acervo Pessoal



Fonte: Acervo Pessoal

#### 2.4.8. Determinação das Concentrações de Fluoreto por Íon Seletivo

O ensaio de fluoreto foi realizado através de eletrodo de íon seletivo (também conhecido como fluorímetro) no qual é utilizado uma membrana que responde seletivamente, medindo o potencial do íon escolhido, e o valor é apontado através da tela do equipamento (HACH, modelo HQ440d multi, Loveland - EUA), como mostrado na Figura 2.8.

Para determinação das concentrações de flúor foi necessário a preparação da amostra, a qual adicionou-se 20 mL do Tampão Tisab em 20 mL de amostra. Este tampão consiste em 57 mL de ácido acético glacial (Synth, pureza mínima: 99,7%, lote: 180055), 58 g de cloreto de sódio (Synth, pureza mínima: 99%, lote: 169843) e 4 g de ácido 1,2 ciclohexileno dinitro tetraacético (CDTA) (Neon, pureza mínima: 98,5%, lote: 18985) em 500 mL de água destilada alocado em um balão volumétrico. Após, foi acrescido no tampão aproximadamente 125 mL de hidróxido de sódio 6N (Synth, pureza mínima: 97%, lote: 175603) até que o pH atingisse entre 5,3 - 5,5 e completou-se 1000 mL com água destilada.

Após o preparo da amostra, o eletrodo foi imerso nessa mistura, e os resultados das leituras foram determinados pelo equipamento.

#### 2.4.9. Determinação das Concentrações de Sulfato

Para a determinação das concentrações de sulfato utilizou-se o método turbidimétrico através da norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW 4500-SO4-2 E), no qual em 100 mL de amostra adicionou-se 20 mL de solução Tampão. Esta solução foi preparada com 30 g de cloreto de magnésio hexahidratado (Synth, pureza mínima 99%, lote: 179673), 5g de acetato de sódio trihidratado (Synth, pureza mínima: 99%, lote:187567), 1 g de nitrato de potássio (Vetec, pureza mínima: 99%, lote: 1109260) e 20 mL de ácido acético P.A. concentrado (Synth, pureza mínima: 99,7%, lote: 180055) completando 1000 mL com água destilada / deionizada.

Em seguida, adicionou-se uma ponta de espátula de cloreto de bário (Synth, pureza mínima: 99%, lote: 186335) e agitou-se vigorosamente por 60 segundos (Figura 2.8a) para que ocorresse a precipitação do ânion na forma de sulfato de bário, observado pelo aparecimento da turbidez. O teor de sulfato foi medido através da turbidez que é conferida a amostra, isto é, quanto mais turva, mais alto será o teor de sulfato. Para obtenção do resultado, aguardou-se 5 minutos e fez a leitura no espectrofotômetro UV-Visível da marca HACH (modelo DR 2010, Loveland, Colorado) no comprimento de onda 420 nm (Figura 2.8b).

**Figura 2.8** Análise de sulfato por turbidimetria

(a) Agitação da amostra e cloreto de bário



Fonte: Acervo Pessoal

(b) Leitura do resultado de sulfato



Fonte: Acervo Pessoal

## 2.5. Planejamento Experimental

A fim de obter as melhores condições operacionais no tratamento do efluente líquido bruto, bem como atender as exigências legais, optou-se em elaborar um planejamento

fatorial completo 2<sup>3</sup>, com um ponto central e uma repetição, correspondente a 18 ensaios (BARROS NETO et al., 2010). A resposta deste planejamento foi a quantificação da eficiência no tratamento das concentrações de metais, ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) e manganês (Mn). Na Tabela 2.7 estão apresentadas as variáveis independentes (pH, temperatura e agente redutor) e os níveis atribuídos para cada fator do planejamento.

Os limites do pH foram associados a condição inicial do efluente (Tabela 2.7) e desempenho do agente redutor. O pH 2 é característico da amostra bruta (por aproximação) e para obtenção de pH 8, utilizou-se hidróxido de sódio (aproximadamente 0,5g para 100 mL de efluente) (Synth, pureza mínima: 97%, lote: 175603) e medido através de um pHmetro Hanna (modelo HI98127, Brasil). A utilização de um pH mais elevado é devido aos limites estabelecidos pela legislação estadual (Decreto Estadual nº 8.468).

As temperaturas foram baseadas nas condições reais do processo na geração do efluente (ex.: resfriamento de peças moldadas), atuando como facilitador para as reações químicas no tratamento do esgoto industrial. As amostras que precisavam atingir a temperatura de 30°C (ponto central) e 40°C (ensaios 3, 4, 7 e 8) foram levadas ao aquecimento através de chapa elétrica e monitoradas por um termômetro de líquido em vidro (Incoterm, 5022) e mantidas constante durante todo o procedimento até que a precipitação química ocorresse. Os demais experimentos foram mantidos a temperatura climatizada (20°C).

**Tabela 2.7** Fatores e Níveis para o Planejamento Experimental

Variáveis	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
pH	2	5	8
T (°C)	20	30	40
Agente redutor	MBS	50 m-% MBS + 50 m-% TS	TS
<b>Resposta</b>	Eficiência da Redução das Concentrações de metais pesados (Cr, Cr <sup>+3</sup> , Cr <sup>+6</sup> , Fe, Ni, Mn) no efluente tratado		

Com relação ao agente redutor, buscou-se referência na literatura recomendável (NUNES, 1996) e por apresentarem baixo custo, foram utilizados o metabissulfito de sódio, MBS (Synth, pureza mínima: 97% - lote: 170276) e tiosulfato de sódio, TS (Synth, pureza

mínima: 99,5% - lote:1105761), sendo utilizados 0,5g de cada agente redutor para 100mL de efluente, e no ponto central, uma mistura com 0,25g de cada um destes também em 100 mL de efluente. A adição do agente redutor se fez necessário para redução química, tornando os íons presentes na sua forma insolúvel. Salienta-se que todos os ensaios realizados, após a etapa de redução química através da adição dos agentes redutores, tiveram a adição de hidróxido de sódio para que houvesse a precipitação dos metais e então a possibilidade de separação, por filtração, do lodo e da fase líquida.

A variável resposta escolhida para o planejamento experimental apresentado na Tabela 2.7 foram as eficiências ( $\eta$ ) da redução dos metais através do processo de tratamento químico do efluente industrial bruto. A determinação da eficiência de remoção ( $\eta$ ) foi realizada mediante a Equação 2.1, na qual,  $C_B$  é a concentração de metal no efluente bruto (mg/L) e,  $C_T$  é a concentração de metal no efluente tratado (mg/L),

$$\eta = \frac{C_B - C_T}{C_B} 100\% \quad (2.1)$$

Com relação aos efeitos comparativos entre as eficiências ( $\xi$ ), aplicou-se a Equação 2.2, na qual  $\eta_{+1}$  representa a eficiência na redução do teor de metal no nível +1, e  $\eta_{-1}$  a eficiência da redução do teor de metal no nível -1 do planejamento (Tabela 2.7). Para fins de cálculo, foi definido que o nível +1 seria considerado como referência para o cálculo da porcentagem. Além disso, os resultados obtidos demonstrariam valores menores demonstrando maior coerência com o trabalho experimental.

$$\xi = \frac{\eta_{+1} - \eta_{-1}}{\eta_{+1}} 100\% \quad (2.2)$$

Através das respostas obtidas, foi determinada a condição ideal de tratamento, sendo aquela que apresentou a melhor eficiência de redução.

## 2.6. Determinação das Condições Ideais de Tratamento

O princípio básico desse tratamento para remoção dos elementos químicos foi transformar o metal dissolvido na forma iônica em outro produto deste mesmo metal que não fosse solúvel em água através de hidróxidos metálicos.

Para a formação dos hidróxidos simplesmente foi adicionado ao efluente, íons hidroxilas, através de cal e/ou da soda cáustica, por exemplo. Isso acontece, porque todos os

metais com exceção do cromo hexavalente, reagem com facilidade em contato com as hidroxilas. O cromo é uma exceção, pois só reage com a hidroxila se estiver na forma trivalente, portanto foi necessário reduzi-lo de +6 para +3, com o auxílio de um agente redutor. Para isso, adicionou-se aproximadamente 1g de hidróxido de sódio (Synth, pureza mínima: 97%, lote: 175603), tornando as amostras alcalinas, isto é, pH 8,8. Esta medida foi feita através de um pHmetro (Figura 2.9) (Quimis, Q-400 A, Diadema). Isso foi necessário, para que pudessem ser realizados os procedimentos descritos no item 2.4. Na sequência, filtraram-se as amostras (algodão hidrófilo), separando o sobrenadante, o qual se quantificou as concentrações de metais.

**Figura 2.9** pHmetro



Fonte: Acervo Pessoal

## CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização Inicial do Efluente

De acordo com o item 2.2 Amostragem do Efluente Líquido Industrial Bruto e Preservação da Amostra, subitem (a), foi realizado uma coleta pontual na qual analisou pH, cromo total, cromo trivalente, cromo hexavalente, ferro, manganês e níquel. Os resultados das concentrações de metais quantificados no efluente bruto estão apresentados na Tabela 3.1 – Caracterização do Efluente Bruto, bem como os limites máximos e mínimos estabelecidos pelas legislações vigentes.

**Tabela 3.1** Caracterização do Efluente Bruto

Ensaio	Resolução CONAMA nº 430	Decreto Estadual nº 8.468		Amostra
		Artigo nº 18	Artigo nº 19	
pH	5 < pH < 9	6 < pH < 9	6 < pH < 10	1,73
Cromo total (mg/L)	-	< 5	< 5	249,50
Cromo 6+ (mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 1,5	132,70
Cromo 3+ (mg/L)	< 1	-	-	116,80
Ferro (mg/L)	< 15	< 15	< 15	23,20
Manganês (mg/L)	< 1	< 1	-	1,38
Níquel (mg/L)	< 2	< 2	< 2	186,05

Ao se comparar os resultados das concentrações dos metais com os valores máximos estabelecidos pelas legislações, é observado que nenhum deles atende. Para atender todas as legislações, o pH deveria estar compreendido na faixa de 6 a 9, porém o seu resultado extremamente ácido o torna inadequado para todas elas. As concentrações dos metais analisados também excedem, sendo a pior situação o cromo hexavalente que esteve 1.320 vezes maior que os limite da Resolução CONAMA e do artigo nº 18 do Decreto Estadual nº 8.468. Já o manganês consistiu no melhor resultado, estando este apenas 1,4 vezes maior que o limite.

No subitem (b) também como descrito no item 3.2 Amostragem do Efluente Líquido Industrial Bruto e Preservação da Amostra, foram coletadas 4 (quatro) amostras durante 4 (quatro) semanas (Amostra 01, Amostra 02, Amostra 03 e Amostra 04), e essas foram

analisadas individualmente. Em seguida, foram misturadas para compor uma amostra representativa do efluente e analisada como uma amostra única (Amostra 05).

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados das determinações dos metais nas amostras de efluente coletadas semanalmente e na mistura homogênea de todas elas. A mistura foi composta por 25% de cada uma das amostras coletadas.

**Tabela 3.2** Caracterização da amostra semanais de efluente bruto

	<b>Amostra 01</b>	<b>Amostra 02</b>	<b>Amostra 03</b>	<b>Amostra 04</b>	<b>Amostra 05 Mistura de 01-04</b>
<b>Data da coleta</b>	05/05/14	12/05/14	19/05/14	26/05/14	-
<b>Ferro (mg/L)</b>	11,30	22,71	35,41	21,4	24,33
<b>Manganês (mg/L)</b>	0,162	0,133	0,174	0,142	0,138
<b>Níquel (mg/L)</b>	46,05	19,52	30,62	20,53	33,00
<b>Cromo 3+ (mg/L)</b>	9,61	45,04	16,50	58,00	27,40
<b>Cromo 6+ (mg/L)</b>	203,89	161,96	180,00	133,50	181,10
<b>Cromo Total (mg/L)</b>	213,50	207,00	196,5	191,50	208,50

Embora as proporções das amostras foram medidas de forma precisa, através de material volumétrico calibrado, os resultados das concentrações dos metais obtidos na amostra composta não é exatamente igual a média dos valores encontrados nas amostras pontuais. Como pode ser visto na Tabela 3.3, na coluna da diferença está apresentado a variação entre o resultado esperado através da média e ( $R_T$ ) e o resultado experimental alcançado, calculado através da Equação 3.1 apresentada a seguir.

$$D_F = \left| \frac{R_F - R_T}{R_T} \right| * 100\% \quad (3.1)$$



**Tabela 3.3** Caracterização da Amostra Composta de Efluente Bruto

Ensaio	Resultado (mg/L)		Diferença, DF (%)
	Teórico, R <sub>T</sub>	Experimental, R <sub>E</sub>	
<b>Ferro</b>	22,7	24,33	7,18
<b>Manganês</b>	0,153	0,138	9,66
<b>Níquel</b>	29,012	33,00	13,74
<b>Cromo Trivalente</b>	32,29	27,4	15,14
<b>Cromo Hexavalente</b>	169,84	181,10	6,63
<b>Cromo Total</b>	202,12	208,5	3,15

Essa diferença que alcança valores maiores que 10% para o níquel e o cromo trivalente, podem ocorrer por diversos fatores, sendo que um deles pode ser o erro na homogeneização da amostra, pois a amostra contém partículas suspensas, que se decantam em tempos diferentes, podendo acentuar essa diferença. Justamente pelo fato dessas partículas suspensas, durante a própria medição do volume pode ocorrer deposição de sedimentos de forma mais acelerada que o procedimento utilizado, o que acarreta ao erro.

De acordo com as legislações vigentes e observando os limites apresentados na Tabela 1.1 – Limites das Legislações Vigentes, tanto em nível nacional quanto estadual, todos os parâmetros apresentaram resultados acima das especificações e, portanto, requerem algum tipo de tratamento para adequação e despejo.

Ainda em relação aos resultados apresentados na Tabela 3.1 – Caracterização do Efluente Bruto, cabe ressaltar que para a quantificação nos métodos citados anteriormente no Capítulo 02 – Materiais e Métodos, foi necessário diluir as amostras, o que pode aumentar o erro das determinações. O exemplo mais crítico foi para o cromo total, no qual foi necessário diluir 1000 vezes para que o resultado estivesse ao alcance da faixa de determinação da metodologia descrita em 2.4.2 Determinação das Concentrações de Cádmio, Cálcio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo Total, Ferro, Lítio, Magnésio, Manganês, Níquel, Potássio, Prata, Sódio e Zinco.

### 3.2. Análises dos Resultados Experimentais dos Tratamentos

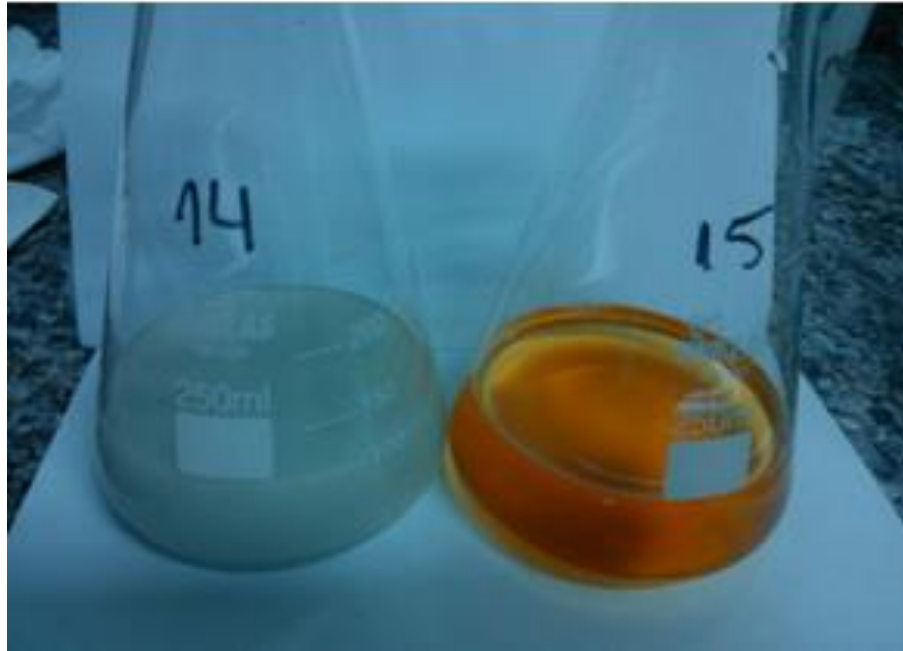
Para se determinar a melhor eficiência de tratamento, seguiu-se o procedimento descrito no item 2.5 Planejamento Estatístico, no qual foram preparadas 18 amostras como apresentados na Tabela 3.4 – Amostras do Planejamento Estatístico.

**Tabela 3.4** Amostras do Planejamento Estatístico

Amostra	Variáveis		
	pH	Temperatura (°C)	Agente Redutor
01	2	20	MBS – metabissulfito de sódio
02	8	20	MBS – metabissulfito de sódio
03	2	40	MBS – metabissulfito de sódio
04	8	40	MBS – metabissulfito de sódio
05	2	20	TS – tiosulfato de sódio
06	8	20	TS – tiosulfato de sódio
07	2	40	TS – tiosulfato de sódio
08	8	40	TS – tiosulfato de sódio
09 – ponto central	5	30	50% TS + 50% MBS
10	2	20	MBS – metabissulfito de sódio
11	8	20	MBS – metabissulfito de sódio
12	2	40	MBS – metabissulfito de sódio
13	8	40	MBS – metabissulfito de sódio
14	2	20	TS – tiosulfato de sódio
15	8	20	TS – tiosulfato de sódio
16	2	40	TS – tiosulfato de sódio
17	8	40	TS – tiosulfato de sódio
18 – ponto central	5	30	50% TS + 50% MBS

Durante a primeira etapa do processo do planejamento estatístico experimental, ao corrigir o pH das amostras como primeira variável, algumas amostras precipitaram e adquiriram cores características. Na Figura 3.1 – Amostras do Efluente Bruto com Precipitação, apresentam-se dois exemplos dessas amostras, sendo uma delas referente ao cromo total (Figura 3.1a) com coloração azul-esverdeado e outra (Figura 3.1b) de coloração marrom referente aos íons de ferro.

**Figura 3.1** Amostras do efluente bruto com precipitação  
(a) Cromo total (b) Ferro



Essa precipitação inicial já é um ponto positivo para o tratamento, pois há a possibilidade de alguns metais serem tratados nessa etapa. Isso acontece, pois após a precipitação, ao se utilizar de algum processo de remoção física, como filtração por exemplo, já nesta primeira fase do processo é possível reduzir as concentrações de metais e assim otimizar o tratamento.

Depois de se realizar todo o procedimento para determinação das condições ideais para o tratamento das 18 amostras, em cada uma delas foram analisados os ensaios de cromo total, ferro, níquel e manganês e os resultados obtidos são apresentados a seguir na Tabela 3.5 – Resultados das Análises das Amostras do Planejamento Estatístico.

Como os experimentos foram feitos em duplicata, foi trabalhado com a média dos valores de cada par, respectivamente. Os resultados das médias das análises das amostras 1 e 10, 2 e 11, 3 e 12, 4 e 13, 5 e 14, 6 e 15, 7 e 16, 8 e 17, e por fim, 9 e 18, são apresentados na Tabela 3.6 – Médias dos Resultados das Duplicatas.

**Tabela 3.5** Resultados das Análises das Amostras do Planejamento Estatístico

<b>Amostras</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Níquel (mg/L)</b>	<b>Ferro (mg/L)</b>	<b>Manganês (mg/L)</b>
01	83,9	12,92	0,897	0,028
02	193,2	15,34	5,564	0,121
03	82,1	5,235	0,803	0,038
04	184,1	5,183	4,497	0,079
05	1,000	1,702	1,218	0,008
06	170,1	0,049	0,078	0,009
07	0,101	0,115	0,219	0,007
08	196,75	0,741	0,12	0,003
09	179,3	2,105	2,176	0,137
10	84,65	11,61	1,204	0,03
11	189,64	16,12	5,98	0,104
12	86,6	6,768	0,822	0,03
13	189,32	4,824	4,321	0,089
14	1,01	1,784	1,288	0,006
15	167,6	0,057	0,089	0,0011
16	0,098	0,131	0,201	0,0051
17	200	0,802	0,113	0,002
18	185,5	2,915	2,068	0,125

**Tabela 3.6** Médias dos Resultados das Duplicatas

<b>Amostras</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Níquel (mg/L)</b>	<b>Ferro (mg/L)</b>	<b>Manganês (mg/L)</b>
01 e 10	84,275	12,265	1,0505	0,029
02 e 11	191,42	15,73	5,772	0,113
03 e 12	84,35	6,0015	0,8125	0,034
04 e 13	186,71	5,0035	4,409	0,084
05 e 14	1,005	1,743	1,253	0,007
06 e 15	168,85	0,053	0,0835	0,005
07 e 16	0,0995	0,123	0,21	0,006
08 e 17	198,375	0,7715	0,1165	0,003
09 e 18	182,4	2,51	2,122	0,131

Os resultados obtidos para o cromo total, nos ensaios 5 e 7, foram de aproximadamente 1,0 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente, sendo estas concentrações menores que os limites (<5 mg/L) estabelecidos pelo Decreto Estadual Nº 8.468 (artigos 18 e 19). A Resolução CONAMA nº 430 não apresenta um valor máximo para este parâmetro (Tabela 1.1).

Com relação ao cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), o resultado obtido do cromo total nos ensaios 07 e 16 (0,1 mg/L) foi inferior aos limites das legislações citadas na Tabela 1.1. Como a soma dos cromos trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ) e hexavalente é equivalente ao cromo total. Com isso, as análises dos cromos tri- e hexavalente não foram realizados.

**Tabela 3.7** Matriz do planejamento fatorial com a porcentagem da redução dos metais do efluente tratado em relação ao efluente bruto

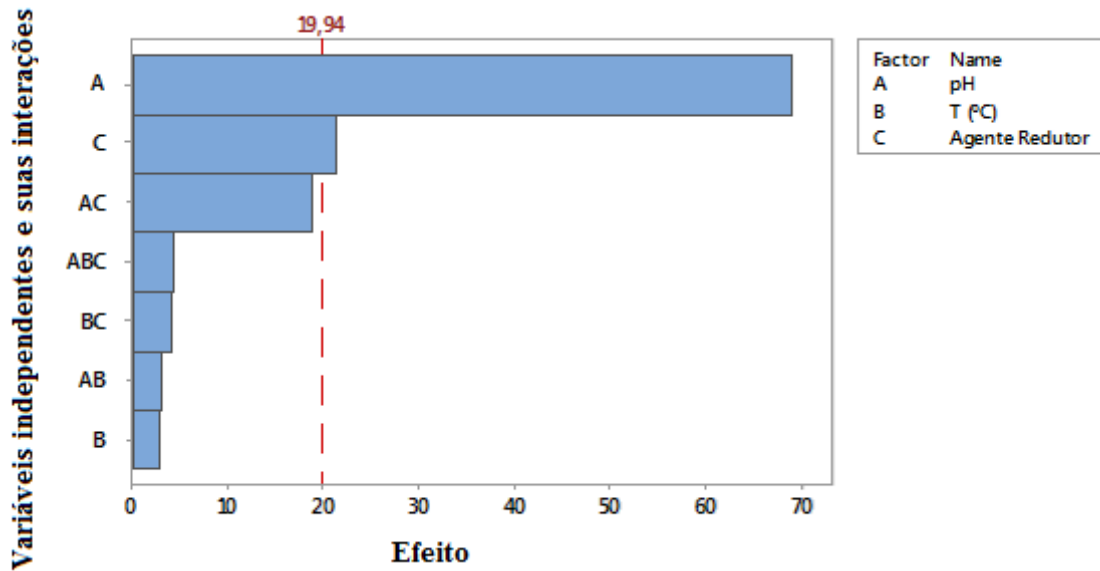
Série de Ensaios	Fatores/Níveis			Resultados: Eficiência do tratamento nas concentrações de metais tóxicos no efluente (%)				
	pH	T (°C)	Agente Redutor	Cromo Total	Níquel	Ferro	Manganês	Média
1 e 10	2	20	MBS	59,58	62,83	95,68	78,99	74,27
2 e 11	8	20	MBS	8,19	52,33	76,28	18,48	38,82
3 e 12	2	40	MBS	59,54	81,81	96,66	75,36	78,35
4 e 13	8	40	MBS	10,45	84,84	81,88	39,13	54,07
5 e 14	2	20	TS	99,51	94,72	94,85	94,93	96,00
6 e 15	8	20	TS	19,01	99,84	99,66	96,34	78,71
7 e 16	2	40	TS	99,95	99,63	99,14	95,62	98,58
8 e 17	8	40	TS	4,85	97,66	99,52	98,19	75,06
9 e 18 (C)	5	30	MBS/TS	12,52	92,39	91,28	5,07	50,32

Com auxílio do software STATISTICA®, verificaram-se os efeitos que as variáveis isoladas e combinadas (com duas e três interações) tiveram sobre cada uma das eficiências, a partir de um modelo de 1ª ordem. Ressalta-se que a interação entre as variáveis escolhidas (pH, T e agente redutor) não mostrou efeito significativo e por isso foi excluído do modelo.

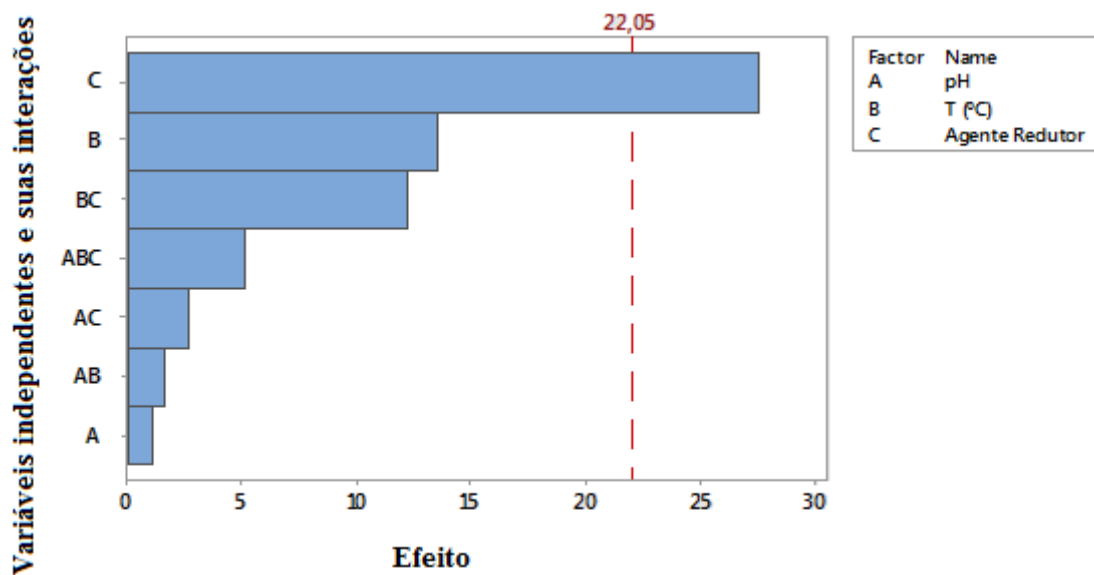
As significâncias dos efeitos individuais e das interações das variáveis independentes foram confirmadas pelos gráficos de Pareto, (Figuras 3.2 a 3.6) referente às

eficiências de tratamento dos metais: cromo total, níquel, ferro e manganês, respectivamente. Considerou-se à direita da linha tracejada (vermelha), o limite de 95% de confiança ( $p=0,05$ ).

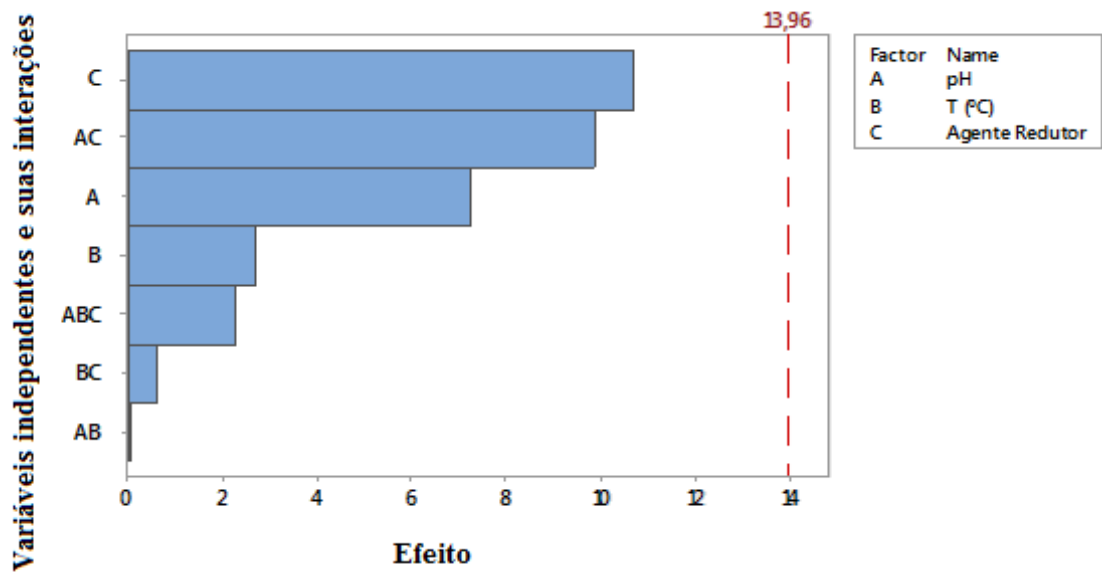
**Figura 3.2** Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Cromo



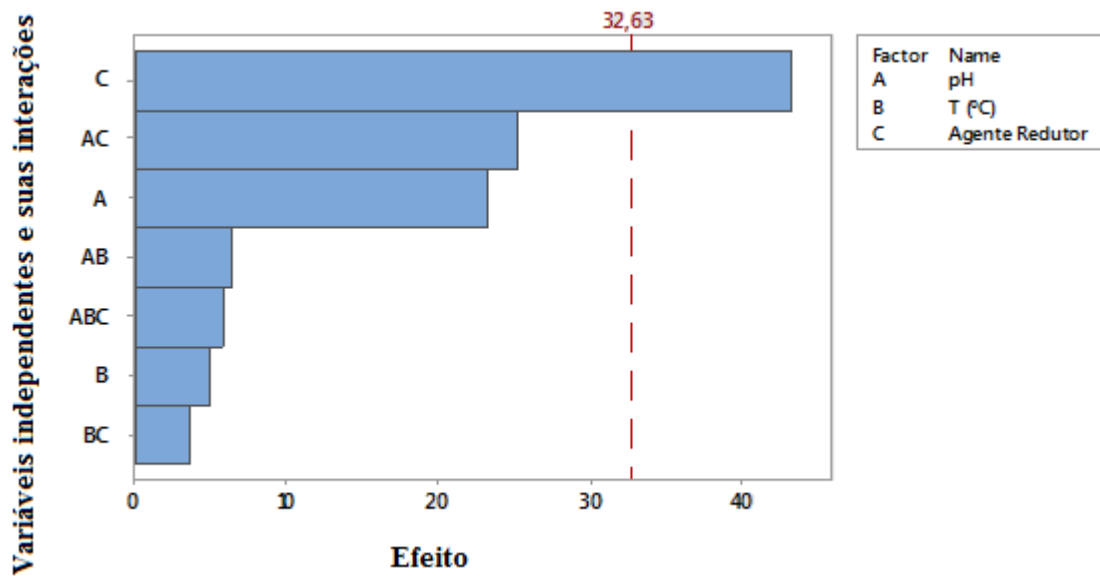
**Figura 3.3** Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Níquel

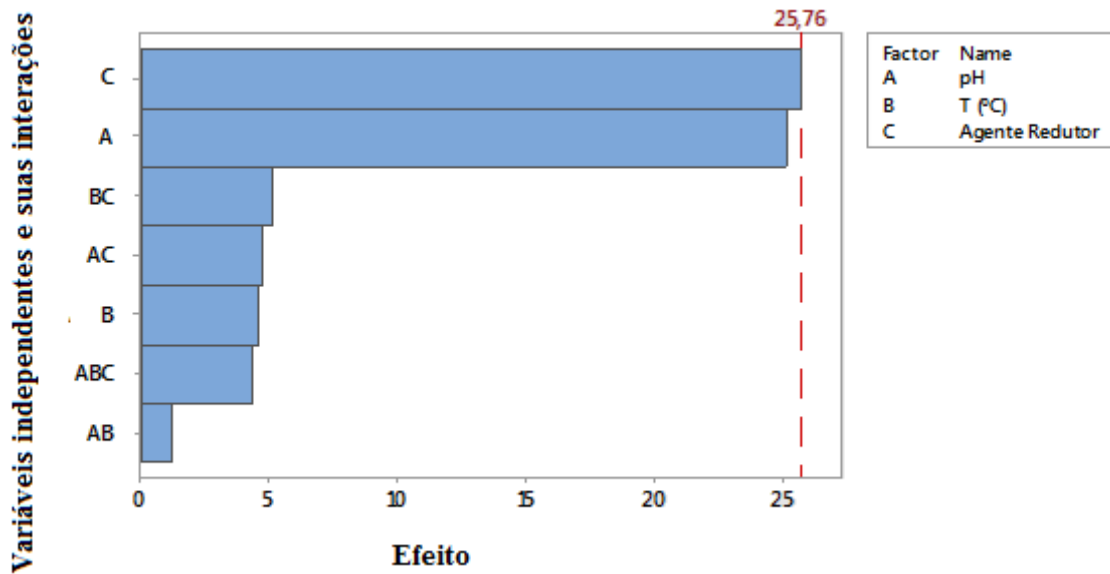


**Figura 3.4** Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Ferro



**Figura 3.5** Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento de Manganês



**Figura 3.6** Gráfico de Pareto com duas Interações para a Eficiência do Tratamento

Dentre as variáveis estudadas, somente o teor de ferro não teve influência com nenhum dos efeitos pois nenhuma das variáveis ultrapassou a linha vertical demarcada no gráfico (Figura 3.4).

**Tabela 3.8** Comparação entre os efeitos estudados sobre a eficiência em relação a média do tratamento

Ensaio		Influência do pH
-1	+1	
1	2	-91,3%
3	4	-44,9%
5	6	-22,0%
7	8	-31,3%
		Influência da Temperatura
1	3	5,2
2	4	28,2%
5	7	2,6%
6	8	-4,9%
		Influência do agente redutor
1	5	40,1%
2	6	56,9%
3	7	40,4%
4	8	-115,2%



Efeito do pH: mantendo a temperatura e o agente redutor constante (ensaios 1 - 2; 3 - 4; 5 -6; 7 - 8), o aumento do pH de 2 para 8 (Tabela 3.8 e 3.9), reduziu a eficácia do tratamento. Isso acontece, pois os agentes são mais eficientes em pHs extremamente ácidos (menor que 2,5), levando a uma reação espontânea (NUNES, 1996). Ressaltam-se os ensaios 5 - 6 e 1 - 2 como sendo o melhor (4,4%) para o manganês e pior desempenho (-3.788,2%; devido a baixa eficiência do tratamento, as porcentagens apresentaram valores elevados e /ou negativos pois foi usado como referência o resultado da redução no nível +1) para o cromo. Na Tabela 4.8 é possível visualizar as variações obtidas para todos os metais estudados. Dentre os quatro metais analisados, o metal pesado que apresentou maior significância para este efeito foi no tratamento do cromo total (Figura 3.2) para o pH 2 (menor nível).

Efeito da Temperatura: mantendo o pH e o agente redutor constante (1-3; 2-4; 5-7; 6-8), com o aumento da temperatura de 20°C a 40°, a eficácia do tratamento foi maior, ressaltando os ensaios 2-4 com 72% para o cromo total. Na Tabela 3.8, visualizam-se as outras variações obtidas para os metais estudados. No entanto, através dos gráficos de Pareto o tratamento dos metais estudados não teve efeito significativo com a temperatura. Para temperaturas mais elevadas o processo da precipitação é favorecido, facilitando a separação dos metais. Novos testes devem ser feitos com temperaturas maiores que 40°C, porém, ressalta-se que este aumento desta poderia tornar o tratamento inviável para a empresa devido ao aumento de custo. Levando em consideração o volume de efluente a ser aquecido em escala industrial e torna-se inviável para o processo.

Efeito Agente Redutor: Mantendo o pH e a temperatura constantes (1-5; 2-6; 3-7; 4-8), o efeito desta variável apresentou melhor eficiência em relação ao tratamento na utilização do tiosulfato de sódio (TS) (Tabela 3.7). Observa-se que o melhor resultado foi para os ensaios 2-6 com 80,8% de redução na concentração de manganês. Na Tabela 3.8, visualizam-se as outras variações obtidas para os metais estudados.

Com relação ao gráfico de Pareto, esta variável foi significativa nos ensaios do cromo total, níquel e manganês (Figura 3.2, 3.3 e 3.5) aplicando-se tiosulfato de sódio (efeito estimado de valor positivo) no tratamento. Para os ensaios de cromo total e manganês, este efeito é o de maior significância de resposta.

Interações entre as variáveis: em todas as situações estudadas, somente para o caso do manganês, a interação das variáveis, agente redutor e pH foi a que apresentou significância.

Efeitos sobre a Média do Tratamento: observou-se na Figura 3.6 que os efeitos de pH (nível -1) e do agente redutor (nível +1) foram os que apresentaram significância. Isso era esperado já que essas variáveis foram as que apresentaram efeito sobre a resposta das comparações isoladas dos tratamentos dos metais.

**Tabela 3.9** Comparação entre os efeitos estudados sobre a eficiência de tratamento

<b>Ensaio</b>		<b>Influência do Efeito do pH</b>			
<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>Cromo Total</b>	<b>Níquel</b>	<b>Ferro</b>	<b>Manganês</b>
1	2	-627,3%	-20,1%	-25,4%	-327,5%
3	4	-469,8%	3,6%	-18,1%	-92,6%
5	6	-423,3%	5,1%	4,8%	1,5%
7	8	-1.958,3%	-2,0%	0,4%	2,6%
<b>Influência do Efeito da Temperatura</b>					
1	3	-0,1%	23,2%	1,0%	-4,8%
2	4	21,6%	38,3%	6,8%	52,8%
5	7	0,4%	4,9%	4,3%	0,7%
6	8	-291,6%	-2,2%	-0,1%	1,9%
<b>Influência do Efeito do Agente Redutor</b>					
1	5	40,1%	33,7%	-0,9%	16,8%
2	6	56,9%	47,6%	23,5%	80,8%
3	7	40,4%	17,9%	2,5%	21,2%
4	8	-115,2%	13,1%	17,7%	60,1%

### 3.3. Análises dos Resultados das Eficiências de Tratamento e a Comparação com as Legislações

Ao se observar os resultados da Tabela 3.7 – Matriz do planejamento fatorial com a porcentagem da redução dos metais do efluente tratado em relação ao efluente bruto,

verificou-se que a melhor eficiência para a maioria dos ensaios foi alcançada pelo par de amostras 7 e 16. Mesmo que para o manganês esse par de amostras não tenha apresentado a melhor eficiência, foi a condição que apresentou melhor resultado para a média dos tratamentos, isto é, apresenta maior índice de eficiência para a maioria dos ensaios realizados. Através dessa condição, considerada ideal, foi aplicada novamente em uma amostra coletada durante quatro dias no período de um mês, como mencionado no item 2.2. Amostragem do Efluente Líquido Industrial Bruto e Preservação da Amostra, no item B.

Em seguida, os íons inorgânicos foram precipitados com a adição de 1g de hidróxido de sódio, para que estes fossem levados a separação física. Ao adicionar este reagente, o efluente adquiriu uma coloração verde e turva, devido à formação de um lodo. Para separá-lo, o processo de filtração foi aplicado (papel de filtro de porosidade de 0,3  $\mu\text{m}$ ). O líquido filtrado foi considerado como efluente tratado, e repetiram-se as análises descritas no item 2.3 Metodologia Experimental a fim de quantificar as concentrações nas metodologias especificadas.

Tanto no efluente bruto, como no efluente tratado, foram analisados os parâmetros da legislação (arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, cromo hexavalente, estanho, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata, selênio, zinco) para verificar a redução das concentrações e o atendimento a legislação. Além disso, outros íons (antimônio, molibdênio, vanádio, fluoreto, cobalto, cálcio, magnésio, berílio, alumínio, sódio e potássio) foram analisados a fim de verificar a extensão da eficácia do tratamento, como pode ser visto na Tabela 3.10.

Ainda no Artigo 19 do Decreto nº 8.468, no item VIII, parágrafo E, a soma das concentrações de arsênio, cádmio, chumbo, cobre, mercúrio, prata, selênio, cromo total, zinco, estanho, níquel não pode ultrapassar o valor de 5,0 mg/l (cinco miligramas por litro). Ao analisar os resultados do efluente bruto, se considerar somente o resultado do cromo total ou do níquel, antes mesmo de ser somado aos demais metais, esse valor da somatória já é excedido. A somatória dos 12 metais medidos no efluente bruto, resulta em um valor que corresponde a cerca de 67 vezes maior que o estabelecido pela legislação, ou seja, a somatória equivale a 336,934 mg/L. Ao verificar a somatória das concentrações dos metais no efluente tratado, o resultado obtido foi de 1,677 mg/L, o que corresponde, para esse parâmetro de referência o tratamento apresentou uma eficiência de 99,5%. Após o tratamento aplicado, o parâmetro da somatória atendeu ao valor máximo estabelecido pela legislação.

**Tabela 3.10** Resultados Comparativos das Análises dos Íons no Efluente Bruto e Tratado

Metais	Limite Legislação (mg/L)		Tratamento (mg/L)		Eficiência (%)
	Artigo 18	Artigo 19	Antes	Após	
Alumínio	-	-	< 0,004	< 0,004	-
Antimônio	-	-	< 0,01	< 0,01	-
Arsênio	0,2	1,5	0,014	< 0,001	> 92
Bário	5,0	5,0	< 0,3	< 0,3	-
Berílio	-	-	< 0,1	< 0,1	-
Cádmio	0,2	1,5	0,015	0,010	33,3
Cálcio	-	-	21,80	12,30	43,6
Chumbo	0,5	1,5	0,295	0,158	46,4
Cobre	1,0	1,5	0,198	0,018	90,9
Cobalto	-	-	0,061	0,020	67,2
Cromo	5,0	5,0	248,0	0,027	99,9
Cromo (VI)	0,1	1,5	244,0	< 0,01	>99,9
Estanho	4,0	4,0	0,497	0,090	81,8
Ferro	15,0	15,0	19,9	0,257	98,7
Fluoreto	10,0	10,0	0,70	0,57	18,6
Magnésio	-	-	2,117	1,310	38,1
Manganês	1,0	-	0,160	0,005	96,8
Mercurio	0,01	1,5	0,003	0,001	66,7
Molibdênio	-	-	< 0,01	< 0,01	-
Níquel	2,0	2,0	87,9	1,07	98,8
Prata	0,02	1,5	0,07	< 0,002	> 97
Potássio	-	-	41,60	10,69	74,3
Selênio	0,02	1,5	< 0,001	< 0,001	-
Sódio	-	-	67,94	1.617,00	**
Sulfato	-	1000,0	467,75	176,00	62,4
Vanádio	-	-	< 1,0	< 1,0	-
Zinco	5,0	5,0	0,05	0,006	88,0

Ao se comparar os resultados das análises do efluente tratado com a Portaria de Consolidação nº5, que apresenta limites para fins de potabilidade, alguns parâmetros não atenderam a lei. Embora o chumbo tenha apresentado eficiência de remoção de 46,4%, sua concentração final (0,158 mg/L) foi cerca de 15 (quinze) vezes maior que o limite estabelecido. Outro caso foi para o sódio (1.617 mg/L) cujo VMP é de 200 mg/L, ou seja, está 8 (oito) vezes maior que o limite e para o níquel (1,07 mg/L) cujo VMP é de 0,07 mg/L. O mercúrio, por sua vez, está exatamente no limite da legislação (0,001 mg/L), o que o torna um parâmetro de alerta. A concentração de ferro (0,257 mg/L) foi próxima ao VMP de 0,3 mg/L, e pode-se considerar parâmetro de alerta também, pois qualquer alteração no processo, tanto da produção na indústria, como no processo do tratamento, pode comprometer o atendimento as normas desses parâmetros.

As eficiências de redução dos elementos alumínio, antimônio, bário, berílio, molibdênio, selênio e vanádio não puderam ser calculadas, pois não foi quantificado nenhum teor na amostra bruta. Sendo assim, não foi possível observar se houve alguma redução, uma vez que os teores são menores que o limite de detecção da técnica utilizada ou até mesmo inexistentes na amostra bruta.

Os resultados que são apresentados com o símbolo “>”, indica que a eficiência não pode ser calculada com exatidão, e por isso apresenta resultado superior ao valor informado. Isso acontece pelo fato de alguns elementos (arsênio com eficiência maior que 92%, cromo hexavalente maior que 99,9% e prata maior que 97%) quantificados na amostra bruta, não terem sido detectados na análise da amostra tratada. Esse fato ocorre quando a concentração existente, é menor que o limite de detecção da metodologia utilizada, e para fins de cálculo, utilizou-se o valor do limite de detecção. Desta forma, o resultado de eficiência é maior que o valor encontrado, uma vez que o teor existente é menor que o limite de detecção, ou até mesmo não existindo teor do elemento em questão.

Cabe ressaltar que a concentração de sódio foi o único dos parâmetros analisados que resultou em um comportamento inverso. Após o tratamento, este apresentou concentração mais elevada em relação ao efluente bruto. Isso acontece devido à utilização de reagentes que apresentam esse elemento em sua composição no tratamento proposto, bem como o alcalinizante utilizado, hidróxido de sódio, e os agentes redutores, metabissulfito de sódio e tiosulfato de sódio.

Destaca-se que as legislações não foram analisadas de forma integral, ou seja, existe a possibilidade de algum outro parâmetro não avaliado neste trabalho, não atender aos limites máximos permitidos.

### **3.4. Análises dos Resultados Experimentais sobre as Eficiências dos Tratamentos de Metais**

A discussão abaixo restringe-se somente a dois elementos químicos, devido a falta de trabalhos técnicos na literatura, com aplicação ao tratamento de metais por precipitação química.

#### **3.4.1. Chumbo**

O resultado da eficiência de remoção de chumbo obtido neste trabalho foi semelhante ao trabalho de Karimi (2017). Este autor obteve uma maior eficiência de remoção de chumbo na amostra real de efluente de uma indústria de bateria 95%, para pH 11. Quando comparado aos resultados deste trabalho, obtido para o mesmo elemento, a eficiência foi de 46,4% para pH 8. Essa diferença pode ser explicada pela concentração inicial do metal na amostra, a qual foi de 8,8 mg/L, comparado com 0,295 mg/L encontrado na amostra bruta de efluente de galvanoplastia.

Como observado no trabalho do autor, quanto maior a concentração, maior a eficiência de redução do elemento tratado, bem como, o ambiente alcalino que favorece a reação química, pois, quanto maior o pH, é maior a disponibilidade da quantidade de íons hidroxilas no meio. Outro fator, é a competição entre si dos íons presentes na amostra, que serão precipitados, e o chumbo, representa apenas uma pequena fração dos íons disponíveis no efluente deste trabalho. Desta forma, utilizando-se de menor quantidade de agente precipitante com concentração inicial menor, o resultado foi satisfatório.

#### **3.4.2. Cromo**

A Tabela 3.11 mostra a eficiência de remoção, calculadas através da Equação 2.1, para o cromo (Cr) na forma VI (hexavalente) e total obtidos neste trabalho em comparação a literatura. Como não foi encontrado trabalhos com tratamentos iguais a esta proposta, destacam-se dois estudos similares com tratamentos completos. Alguns campos nesta tabela foram indicados por NE referente aos resultados não obtidos na determinação da concentração da

primeira forma do cromo antes e após o tratamento. Neste trabalho, também não foi realizado ensaios de Cr (VI) com o agente redutor metabissulfito de sódio (item 2.6- Determinação das Condições Ideais de Tratamento), por não apresentar bons resultados na etapa do Planejamento Experimental (item 2.5). Além disso, a indicação NQ, representa ensaios que obtiveram elevada eficiência inviabilizando seu cálculo por apresentar concentração de cromo nas amostras no limite mínimo de detecção da metodologia aplicada nos trabalhos. Os dados considerados nos cálculos podem ser encontrados na Tabela 1.5 (Feng et al. (2000), Tabela 1.7 (Chang, 2003) e Tabela 3.10 (este trabalho).

**Tabela 3.11** Eficiência completa de Remoção de Cromo

Técnica de Tratamento		Eficiência de Remoção (%)		Referência
Agente redutor	Agente Precipitante	Cromo VI	Cromo Total	
Nenhum	Hidróxido de Cálcio	-	40,0 a NQ	Feng et al. (2000)
Peróxido de Hidrogênio		-	52,4 a NQ	
Metabissulfito de sódio a 35 g/L (V <sub>aplicado</sub> =0,1;0,5;1;3 mL)	Nenhum	9,0 a 99,99	61,1 a 99,7	Chang (2003)
	Cloreto férrico, alumínio/cloreto e poliacrilamida aniônico	99,45 a 99,99	99,98 a NQ	
Sulfato Ferroso (Concentração Molar de $7,2 \cdot 10^{-4}$ a $2,16 \cdot 10^{-3}$ )	Nenhum	99,99	99,98	
Tiosulfato de sódio	Hidróxido de Sódio	99,99	NQ	Este trabalho
Metabissulfito de sódio		NE	59,5	

Legenda: NE significa que não foi ensaiado pelo autor/ NQ significa que não foi quantificado pelos autores

Neste trabalho não foram realizados tratamentos parciais para o cromo total e Cr (VI), e por essa razão não foi possível comparar a eficiência com a literatura. No entanto, a partir dos resultados de Feng et al. (2000) e Chang (2003) mostrados na Tabela 3.11 para esta situação (adição de apenas agente redutor ou precipitante), observa-se uma menor eficiência de remoção (40% e 61,1% respectivamente) comparado aos tratamentos completos.

Em se tratando dos resultados de Cr (VI), a combinação de agente redutor e precipitante utilizada neste trabalho (tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio, respectivamente) obteve-se resultados similares (99,99%) aos obtidos por Chang (2003) na utilização de 0,1 mL

de metabissulfito de sódio (eficiência de remoção de 99,45%) e 0,5 mL (99,7%). Apesar destes resultados, observa-se nas Tabelas 3.10 e 1.8 que houve divergência com relação as concentrações obtidas após tratamento, a saber <0,01 mg/L e de 0,272 mg/L e 0,154 mg/L para os mesmos volumes, respectivamente. Com isso, conclui-se que neste trabalho a remoção foi muito mais eficiente, visto que a concentração deste contaminante no efluente bruto foi cerca de 5 vezes maior do que Chang (2003).

Para a eficiência de remoção de cromo total, este trabalho, ao fazer os testes em pH ácido (pH 2,0) (2.6 Determinação das Condições Ideais de Tratamento), obteve resultados superior (NQ, máxima eficiência) aos obtidos por Feng et al. (2000) para o mesmo meio (pH 5,7) (Tabela 1.5), com agentes redutores e precipitantes distintos (eficiência 52,4%). Chang (2003) por sua vez, fez tratamento com metabissulfito de sódio como agente redutor isoladamente (tratamento parcial) e combinado com outros agentes precipitantes diferentes dos que foi utilizado neste trabalho. Mesmo assim, este trabalho (59,5%) obteve eficiências similares ao autor (61,1%) Cabe ressaltar que este trabalho obteve resultados mais eficientes utilizando o tiosulfato de sódio como agente redutor, em comparação do tratamento utilizando metabissulfito de sódio.

Analisando as faixas de eficiências (Tabela 3.11), independente dos agentes redutores e precipitantes escolhidos por Feng et al. (2000) e Chang (2003) não significa que os limites de concentração (Tabelas 1.6 e 1.8, respectivamente) tenham atendido as legislações aplicadas de cada país. Para este trabalho, as eficiências de remoção obtidas (99,99 a NQ) foram suficientes (limite obtido <0,01 mg/L) para atender as leis em vigor para descarte do efluente (item 1.2-Legislações Ambientais), no qual o limite mais restritivo na legislação foi de 0,1 mg/L para Cr VI (Tabela 3.10).



## CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados neste trabalho, foi possível obter as seguintes conclusões:

- A aplicação de planejamento estatístico experimental foi fundamental para encontrar as condições ideais para o tratamento do efluente de uma indústria de galvanoplastia. As melhores condições encontradas foram: pH 2,0, Temperatura de 40 °C e aplicação do agente redutor tiosulfato de sódio.
- Através de amostragem representativa do efluente bruto, realizada durante 4 semanas, o tratamento definido como melhor condição foi aplicado obtendo elevada eficiência, sendo esta predominante para o caso do cromo hexavalente com mais de 99,9% e conseqüentemente, para o cromo total.
- Comparando os resultados das concentrações dos íons inorgânicos analisados neste trabalho, com as legislações para efluentes, a Resolução CONAMA nº430 e o Decreto Estadual nº 8.468 artigo nº 18 e 19, o tratamento foi eficaz para o atendimento das normas. Lembrando, que para o atendimento da lei, alguns outros parâmetros, que não foram analisados neste trabalho, como por exemplo, DBO e DQO também devem estar de acordo com os limites máximos estabelecidos.
- Ao se comparar os resultados das concentrações dos elementos químicos analisados com a Portaria de Consolidação nº 5, o chumbo, níquel e sódio não atenderam aos valores máximos permitidos. O mercúrio, por sua vez, ficou exatamente no limite e o ferro bem próximo ao VMP. Como estabelecidos pelas leis, o efluente deve atender ao CONAMA e ao Decreto Estadual em relação ao despejo em corpo hídrico, sendo que para atender a Portaria de Consolidação, o corpo hídrico recebe novo tratamento realizado pelos sistemas públicos de abastecimento de água.
- A concentração de sódio no efluente foi elevada após o tratamento, visto que este elemento constitui a fórmula química do agente precipitante (hidróxido de sódio). Para as legislações referentes ao lançamento de efluentes, não há limites máximos para esse parâmetro. No entanto, para a Portaria de Consolidação poderia resultar em valores acima do permitido.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sabendo o agente redutor que melhor atendeu as expectativas de tratamento, sugere-se realizar o planejamento com diferentes níveis de concentração.
- Realizar estudo comparativo entre outros agentes precipitantes, incluindo o hidróxido de sódio (NaOH) realizado neste trabalho e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>).
- Realizar o tratamento na condição ótima de trabalho e avaliar, quantitativamente e qualitativamente, a geração de lodo.
- Realizar o tratamento na condição ótima de trabalho e analisar o efluente bruto e tratado, de modo a contemplar todos os parâmetros previstos nas legislações.
- Sobre o lodo obtido, verificar a possibilidade de recuperação dos metais e propor novos usos para estes, a fim de minimizar os impactos ambientais.
- Estender a aplicação da proposta deste tratamento de efluente para outras indústrias como, por exemplo, curtumes e indústria têxtil.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluente. Mesmo proibidos, lixões ainda estão em 60% das cidades, 2019. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br/imprensa/videos/mesmo-proibidos-lixoes-ainda-estao-em-60-das-cidades>>. Acesso em: 30 ago. 2019.
- ABNT/ INMETRO. Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM). 3. ed. Rio de Janeiro, 2003. p. 120
- ABNT. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. 2. ed. Rio Janeiro, 2004.
- ALVES, N. P. **Guia dos Elementos Químicos**, 1. ed. Asseart Editora Gráfica, 2008.
- ANGELO, C.; MELLO, M.; VOMERO, M.F. **A era da falta d'água**. Revista Super Interessante, jun. de 2000. Disponível em: <<https://super.abril.com.br/ciencia/a-era-da-falta-dagua/>>. Acesso em: 30 ago. 2019.
- BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S. **Introdução à Semimicroanálise Qualitativa**. 7. ed. Campinas: UNICAMP, 1997.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed Editora Ltda, 2010.
- BORGES, R. M. **Determinação de Sn em leite humano por espectrometria de absorção atômica no forno de grafite**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2008.
- BRANCO, P. M. **Coisas que você deve saber sobre a água**. Serviço Geológico do Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Coisas-que-Voce-Deve-Saber-sobre-a-Agua-1084.html>> Acesso em: 30 ago. 2019.
- BRASIL, Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>> Acesso em: 30 ago. 2019.
- BRASIL, Lei n° 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>> Acesso em: 23 de nov. de 2019.
- BRBOOTL, M. M.; ABID, B. A.; AL-SHUWAIKI, N. M. Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation. **Eng. & Tech. Journal**, v. 29, n. 3, 2011.

- CHANG, L. Alternative Chromium Reduction and Heavy Metal Precipitation Methods for Industry Wastewater. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 22, n. 3, p. 174-182, 2003.
- CHARERNTANYARAK, L. Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 10-11, p. 135-138, 1999.
- COPPI C. C.; TANNOUS, K. **Tratamento de efluentes de indústria de galvanoplastia contaminados com metais pesados através de planejamento estatístico**. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maceió, 2013. Disponível em: <http://evento.ufal.br/enemp2013/anais/ANAIS%20ENEMP%202013%20%20VOLUME%204.pdf>.
- DELLA ROSA, H. V.; ALVES, A. N. L. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo: 2003. v. 39, n. 2. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v39n2/03.pdf>> Acesso em: 30 jun. 2018.
- ESMAEILI, A.; MESDANGHI, A. N.; VAZIRINEJAD, R. Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process. **American Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 2, p. 1471 – 1473, 2005.
- FENG, D.; ALDRICH, C.; TAN, H. Treatment of Acid Mine Water by Use of Heavy Metal Precipitation and Iron Exchange. **Minerals Engineering**, Stellenbosch, v. 13, n. 6. p. 623-642, 2000.
- FOGAÇA, J. R. V. **Berílio, Elementos Químicos**. Mundo Educação, 2018. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/berilio.htm>> Acesso em: 30 jun. 2018.
- GONÇALVES, V. **O Potássio E A Insuficiência Renal**. Portal da Diálise, 2016. Disponível em: <<https://www.portaldadialise.com/articles/o-potassio-e-a-insuficiencia-renal>>. Acesso em: 28 jun. 2018.
- HERNÁNDEZ, R. B. **Manganês: o papel do fracionamento químico e da especiação como determinantes de seu comportamento geoquímico e neurotóxico nos organismos em desenvolvimento**. São Paulo: USP, 2009.
- IARC (*International Agency for Research On Cancer*). **Antimony Trioxide And Antimony Trisulfide, 2016**. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol47/mono47-16.pdf>> Acesso em: 28 jun. 2018.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita – Influência da Temperatura e do PH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. **Química Nova**, v. 27(5), p.734-738, 2004.

- ZHENG, J.; CHEN, K.; YAN, X.; CHEN, S.; HU, G.; PENG, X.; GANG, J. Heavy metals in food, house dust, and water from an e-waste recycling area in South China and the potential risk to human health. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 96, p. 205 – 212, 2013.
- KARIMI, H. Effect of pH and initial Pb(II) concentration on the lead removal efficiency from industrial wastewater using Ca(OH)<sub>2</sub>. **International Journal of Water and Wastewater Treatment**, v. 3:2, 2017.
- MAHAM, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause: Alimentos, nutrição e dietoterapia**. 13. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. p. 1227.
- MELO, S. **Intoxicação Por Vanádio**. Bioquímica Metálica, 2014. Disponível em: <<http://bioquimicametalia.blogspot.com/2014/08/intoxicacao-por-vanadio.html>> Acesso em: 28 jun. 2018.
- MORAES, D. S. L.; JORDÃO B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.
- NETO, R. A. B. **Intoxicação por Lítio no Departamento de Emergência**, Medicina Net, 2017. Disponível em: <[http://www.medicinanet.com.br/conteudos/revisoes/7183/intoxicacao\\_por\\_litio.htm](http://www.medicinanet.com.br/conteudos/revisoes/7183/intoxicacao_por_litio.htm)> Acesso em: 30 jun. 2018.
- NUNES, J. A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 2. ed., Ed. J. Andrade, 1996.
- O'MALLEY, G. F.; O'MALLEY, R. **Intoxicação por Ferro**. MSD e os Manuais MSD, 2018. Disponível em: <<https://www.msmanuals.com/pt/profissional/lesões-intoxicação/intoxicação/intoxicação-por-ferro>> Acesso em: 30 jun. 2018.
- OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W.A. W.; BAROUTIAN, S. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 200, n. 1-4, p. 59-77, 2009.
- PENA, R. F. A. **Distribuição da Água no Brasil**. Geografia Física do Brasil. Mundo Educação, 2018. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/distribuicao-agua-no-brasil.htm>> Acesso em: 30 jun. 2018.
- PENKAITIS, G. **Impacto Ambiental Gerado pela Disposição de Areias de Fundação: Estudo de Caso**. 2012. p. 90. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.
- PENG, C.; MENG, H.; SONG, S.; LU, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Elimination of Cr(VI) from Electroplating Wastewater by Electrodialysis Following Chemical Precipitation. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 1501-1517, 2010.

- PEREZ, I. C.; CORRÊA R. G.; PIRES J. L. **Galvanoplastia: orientações para o controle ambiental**. Rio de Janeiro: Instituto Estadual do Ambiente (INEA), 2013. Disponível em <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde1/~edisp/inea0015347.pdf>> Acesso em: 24 jun. 2018.
- PERL, D. P.; GOOD, P. F. Aluminum, environmental and central nervous system disease. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 9, p. 901-906, 1988.
- PONTE, H. A. **Tratamento de Efluentes Líquidos de Galvanoplastia**. Curso de Eletroquímica Aplicada e Corrosão. 2014. Apostila. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf?>> Acesso em 30 ago. 2019.
- BRASIL, PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 05 DO MINISTÉRIO DA SAÚDE, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. p. 205-216. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2019.
- RAYA-RODRIGUES, M. T.; ALBANO, F. M. *Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais*. 1. ed. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009.
- SÃO PAULO, Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 - Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Disponível em: <<https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>> Acesso em: 30 ago. 2019.
- SMEWW 3030F (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*). **Nitric Acid – Hydrochloric Acid Digestion**, 22º Edição, Ed. American Public Health Association, Washington D.C., 2012.
- SMEWW 3111B (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*). **Direct Air-Acetylene flame Method**, 22º Edição, Ed. American Public Health Association, Washington D.C., 2012.
- SMEWW 3500-Cr B. (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*), **Method Calorimetric**, 22º Edição, Ed. American Public Health Association, Washington D.C., 2012.
- SUKSABYE, P; THIRAVETYAN P.; NAKBANPOTE W. Column Study of Chromium (VI) Adsorption from Electroplating Industry by Coconut Coir Pit. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 56-62, 2008.

THOMAS, L. **Toxicidade do Selênio**. News Life Medical Science, Londres, 2016. Disponível em: <<https://www.news-medical.net/health/Selenium-Toxicity.aspx>> Acesso em: 28 jun. 2018.

## APÊNDICE A

### A.1 Cálculos Estatísticos de Ensaio

Para os cálculos estatísticos dos ensaios, foram preparados padrões de concentrações conhecidas através de materiais de referência internacional. Essas concentrações são determinadas a partir do limite de detecção proposto pelo ensaio através do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ou fornecida pelo equipamento utilizado para a realização do mesmo, até a concentração máxima que obedece a Lei de Lambert Beer.

Quando se trata de um ensaio espectrofotométrico, por exemplo, seja ele de absorção atômica ou não, deve-se determinar a absorbância de cada padrão, para conferir se todos eles estão de acordo com a faixa determinada pela Lei de Lambert Beer, plotando os mesmos num gráfico.

Depois de plotada, a curva no gráfico deve ser linear e ter equação da reta dada por  $ax+b$  e como critério de aceitação da reta, foi determinado o valor mínimo de  $R^2$  como 0,99.

Nas Tabelas 2.5 e 2.6 que mostram as Características Estatísticas dos Ensaios foram apresentados os valores estatísticos determinados para cada ensaio, e a determinação desses resultados estão descritos nos itens subsequentes do A.2 Cálculo dos Limites Mínimos de Detecção e Quantificação e A.3 Determinação da Faixa de Ótima de Trabalho do ensaio, que consiste na faixa de resultados que respeita a Lei de Lambert Beer (no caso de determinações fora dessa faixa, foi necessário diluir as amostras para que o resultado estivesse dentro dela). O ideal é fazer a menor diluição necessária, pois essas diluições são fontes de erro para os resultados.

Para facilitar o entendimento e exemplificar os cálculos utilizados, foi utilizado o ensaio de Cromo Hexavalente para apresentação dos dados neste Apêndice, e está descrito no Item A.4.

### A.2 Cálculo dos Limites Mínimos de Detecção e Quantificação

O limite de detecção é a menor concentração do analito que pode ser identificado como presente, considerando um intervalo de confiança, em relação a um branco. Esse branco consiste em um material similar a amostra, isto é, mesma matriz, exceto pela ausência do analito. Devido à natureza estatística que há no cálculo do limite de detecção, existem situações em que o analito está ausente na amostra e é considerado como presente, situação conhecida



como "falso positivo". A situação inversa conhecida como "falso negativo", também pode ocorrer, e por isso é recomendado o cálculo do limite de quantificação e sempre que necessário, considerar esse valor como o mínimo detectável com confiança.

O Limite de Quantificação (Raya-Rodrigues, 2009) é o menor valor determinado com confiabilidade analítica definida, e, na prática, calculado por 5, 6 ou até mesmo 10 vezes o desvio padrão ( $\sigma$ ) da média da solução branco reagente. Depois de calculado, esse limite deve ser testado afim de verificar a exatidão e precisão, e assim verificar se são satisfatórias.

Para determinar o valor mínimo de quantificação do ensaio, a partir da definição das concentrações dos padrões, foi determinado 12 (doze) vezes a recuperação do menor padrão, e calcular o desvio padrão dos dados e então esse resultado multiplicado por uma constante. Para esse trabalho, o cálculo do limite de detecção (Ld) foi considerado o valor da constante de multiplicação de 2,718 que é utilizado quando se realiza 12 repetições, como mostra a Equação A.1 (RAYA-RODRIGUES, ALBANO, 2009).

$$Ld = 2,718 \times \sigma \quad (A.1)$$

Por sua vez, para a determinação do limite de quantificação (Lq) foi considerado 5 vezes o desvio padrão da recuperação somado a recuperação da média, como pode ser visto na equação a seguir.

$$Lq = Rm + 5 \times \sigma \quad (A.2)$$

### **A.3 Determinação da Faixa Ótima de Trabalho**

A faixa ótima de trabalho é aquela que, o valor mínimo e máximo respeitam a Lei de Lambert Beer, e por isso, a concentração a ser determinada deve estar dentro dessa faixa. Essa faixa corresponde às concentrações, cujo valor da absorvância, quando plotado em um gráfico, forma uma reta. Concentrações fora dessa faixa não apresentam valores reais de concentração, podendo levar a erro da determinação. O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* sugere essa faixa, no entanto, devido às variações de equipamento, reagente, técnico, entre outros fatores externos, é necessário fazer a validação através de cálculo estatístico.

O menor valor dessa faixa corresponde ao limite de quantificação (LQ) e o maior valor, aquele que confirmado experimentalmente que atende a Lei de Lambert Beer.

#### A.4 Cálculos Estatísticos para o Cromo Hexavalente

Para os cálculos estatísticos do ensaio do Cromo Hexavalente, foram preparados padrões de concentrações conhecidas através de materiais de referência apresentados na Tabela 2.6. A partir do limite de detecção e concentração máxima que obedece a Lei de Lambert Beer proposto pelo ensaio através do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, foi determinada trabalhar com as concentrações de 0,000, 0,005, 0,010, 0,020, 0,050 e 0,100 mg/L.

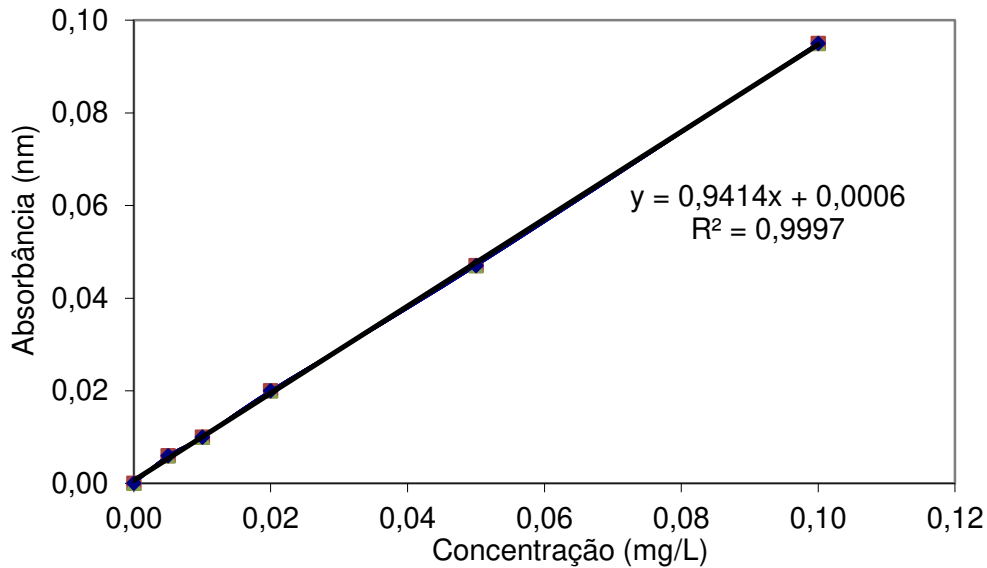
Por se tratar de um ensaio espectrofotométrico, foi determinada a absorvância de cada padrão, para conferir se todos eles estão de acordo com a faixa determinada pela Lei de Lambert Beer que estão apresentadas na Tabela A.1.

**Tabela A.1** Absorvância experimental dos padrões de cromo hexavalente

Concentração do Padrão (X)	Absorvância ( $Y_{\text{real}}$ )
0,000 mg/L	0,000
0,005 mg/L	0,006
0,010 mg/L	0,010
0,020 mg/L	0,020
0,050 mg/L	0,047
0,100 mg/L	0,095

Através desses dados, foi plotado o gráfico da concentração pela absorvância (Figura A.1), obtida através da determinação das concentrações de cromo hexavalente (Item 2.4.7) e como critério de aceitação da reta para validação do método, foi determinado o valor mínimo de  $R^2$  como 0,99.

**Figura A.1** Concentração de cromo hexavalente em função da absorbância obtida através da espectrofotometria UV-Visível



De acordo com o critério de aceitação de  $R^2$ , a reta está adequada por apresentar valor maior que 0,99, e então será utilizado essas concentrações para determinar o resultado do efluente. Desta forma, seguindo a Lei de Lambert Beer, foi dada a equação da reta apresentada em Equação A.3 e definiu-se a concentração máxima de trabalho de 0,100 mg/L.

$$Y=0,9414 X + 0,0006 \quad (\text{A.3})$$

Para conhecimento da faixa ótima de trabalho, foi necessário calcular o seu menor valor, ou seja, o limite de quantificação. Para esse fator, foi determinado experimentalmente a recuperação do menor padrão (0,005 mg/L), repetindo o ensaio deste por 12 (doze) vezes. Os resultados individuais, a média e o desvio padrão das leituras, calculado através da Equação A.4, pode ser visto na Tabela A.2 – Recuperação do Padrão de 0,005 mg/L de Cromo Hexavalente.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_{Ei} - R_M)^2}{n}} \quad (\text{A.4})$$

Considera-se na Equação A.4,  $n$  é o número de leituras (doze),  $R_{Ei}$  é o resultado da recuperação experimental de cada uma das leituras e  $R_M$  é a média das recuperações experimentais.

**Tabela A.2** Recuperação do padrão de 0,005 mg/L de cromo hexavalente

	<b>Padrão (mg/L)</b>	<b>Recuperação Experimental (R<sub>E</sub>) (mg/L)</b>		<b>Padrão (mg/L)</b>	<b>Recuperação Experimental (R<sub>E</sub>) (mg/L)</b>
1	0,005	0,005	7	0,005	0,005
2	0,005	0,005	8	0,005	0,004
3	0,005	0,007	9	0,005	0,005
4	0,005	0,005	10	0,005	0,006
5	0,005	0,005	11	0,005	0,005
6	0,005	0,006	12	0,005	0,006
<b>Desvio Padrão da Recuperação (<math>\sigma</math>)</b>			0,0007868		
<b>Recuperação Média (R<sub>m</sub>)</b>			0,00543		

Para o cálculo do limite de detecção (LD) foi considerado o valor da constante de multiplicação de 2,718.

$$Ld = 2,718 \times \sigma = 2,718 \times 0,0007868 \cong 0,0021 \quad (\text{A.1})$$

Para a determinação do limite de quantificação (LQ) foi considerado 5 vezes o desvio padrão da recuperação, como pode ser visto na equação abaixo.

$$Ld = Rm + 5 \times S = 0,00543 + 5 \times 0,0007868 \cong 0,01 \quad (\text{A.5})$$

Desta forma, através do resultado obtido na Equação A.5 para o limite de quantificação do menor valor para o cromo hexavalente, chegou-se na faixa ótima de trabalho de 0,01 a 0,1 mg/L.