

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
E DOS MATERIAIS - PPGEMM

TRATAMENTO DE SOLUÇÕES DE CROMO (III)
POR FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO

por

SÔNIA GIRARDI BENCKE

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

Porto Alegre

1987

TRATAMENTO DE SOLUÇÕES DE CROMO (III)
POR FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO

DISSERTAÇÃO

Apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica
e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa.

por

SÔNIA GIRARDI BENCKE

Engenheiro Químico.

1987.

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Antônio Solari Saavedra

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - PPGEMM.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lurdes Müller

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Adão Mautone

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Sérgio João de Luca

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - IPH.

Prof. Ph.D. Ivan Guerra Machado

Coordenador do PPGEMM - UFRGS.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer àqueles que colaboraram para a realização deste trabalho, na forma de orientação, auxílio, compreensão, estímulo e apoio; e em especial:

- ao CNPq pelo apoio financeiro concedido, sem o qual este trabalho não seria possível.
- a Universidade de Caxias do Sul pela dispensa de algumas horas de trabalho.
- a CAPES, pela bolsa PICD de auxílio deslocamento.
- aos professores Jaime Solari Saavedra e Jorge Rubio pela orientação neste trabalho.
- às colegas Odete Kuajara e Tânia Ávila Wojcicki (in memorium) pelo apoio no fornecimento e levantamento de dados.
- A todos os demais colegas, professores e funcionários do Laboratório de Tecnologia Mineral - UFRGS, e do Departamento de Engenharia Química - UCS.
- À Vera Lúcia A. Corrêa, pela datilografia.
- Ao colega Luis Finamor pela boa vontade na realização das análises.
- Ao Prof. Jerzy Pawlowski pelo esmero na confecção das figuras.

Com muito amor e carinho
aos pais, Júnior e Jerzy.

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	16
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo do trabalho	22
2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CROMO ...	25
2.1. Redução, precipitação e separação sólido/líquido	25
2.1.1. Redução do cromo VI a III	25
2.1.2. Precipitação do cromo III	41
2.1.3. Métodos de separação sólido/líquido dos precipita- dos formados	44
2.2. Concentração de soluções	53
2.2.1. Troca iônica	53
2.2.2. Evaporação	55
2.2.3. Redução eletroquímica	57
2.2.4. Adsorção	57
2.3. Outros métodos	60
2.3.1. Extração líquido-líquido	60
2.3.2. Eletrodialise	62
2.3.3. Osmose reversa	64
3. EXPERIMENTAL	69
3.1. Materiais	69
3.2. Métodos	73
3.2.1. Testes de sedimentação	73
3.2.2. Testes descontínuos de flotação a ar dissolvido(FAD)	75
3.2.3. Testes contínuos de flotação a ar dissolvido	75
3.2.4. Testes de flotação por ar disperso	76
3.2.5. Testes de cinética	76

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1. Estudos de sedimentação	78
4.2. Estudos descontínuos de flotação a ar dissolvido	90
4.3. Estudos cinéticos	102
4.4. Estudos de flotação por ar disperso	112
4.5. Estudos contínuos de flotação por ar dissolvido	114
4.6. Considerações econômicas	124
CONCLUSÕES	128
SUGESTÕES	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

RESUMO

O presente trabalho estuda a viabilidade da utilização do processo de flotação a ar dissolvido (FAD) no tratamento de efluentes contendo cromo. Tal processo é analisado comparativamente à sedimentação. Uma revisão dos diferentes tipos de processos de separação ou de recuperação do cromo é, também, aqui apresentada.

Soluções contendo 200 mg.l^{-1} de cromo tri ou hexavalente foram estudadas quanto às condições ideais de precipitação, às características de sedimentação e de flotação a ar dissolvido em regime descontínuo e contínuo. Agentes poliméricos foram testados no intuito de melhorar as condições de clarificação. O processo de FAD foi o que apresentou melhores resultados no que se refere a cinética de separação sólido/líquido, e em termos de clarificação das soluções.

Estudos de separação sólido/líquido de soluções contendo cromo VI foram feitos por estes dois processos empregando sulfato ferroso e sulfito de sódio como agentes redutores. A FAD mostrou ser eficiente para tratar as soluções quando reduzidas com sulfito de sódio. Porém, no caso da utilização do sulfato ferroso como redutor, o rendimento da FAD diminuiu no tratamento de soluções que continham sólidos suspensos acima de uma concentração crítica. Polímeros também foram empregados neste caso, e confirmaram sua atuação melhorando a cinética de separação sólido/líquido e como agentes que beneficiam a clarificação das soluções.

Os resultados dos estudos de flotação por ar dissolvido em uma unidade contínua mostraram que é viável a FAD sem agentes floculantes ou tensoativos. No entanto, estes aumentam os níveis de clarificação das soluções. Apenas os floculantes a base de amido mostraram-se ineficientes nesta aplicação.

Conclui-se que o processo de FAD pode ser utilizado no tratamento de efluentes contendo cromo permitindo obter efluentes finais dentro dos padrões de emissão da legislação brasileira.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the feasibility of using the dissolved air flotation process (DAF) for the treatment of effluents containing chromium. A review of the various processes utilized for separating or recovering chromium is presented.

Solutions containing 200 mg.l^{-1} Cr III or VI were used for determining the optimum conditions for precipitation, sedimentation and DAF. The flotation studies were conducted using batch and continuous experimental techniques. Polymeric reagents were tested with the aim of improving clarification of the precipitates from solution. The DAF process showed best results in terms of solid/liquid separations kinetics and solution clarification.

Solid/liquid separation studies with solutions of Cr VI were carried out using ferrous sulphate and sodium sulphite as reductants agents. DAF showed to be efficient for treating solutions reduced with sodium sulfite. However, when ferrous sulphate was employed the performance of DAF decreased for solutions containing suspended solids over a critical concentration. Polymers were also used with Cr VI and they also improved the solid/liquid separation kinetics and solution clarification for both processes.

The results of DAF tests in continuous unit indicated that it is possible to separate the chromium hydroxide precipitates without using flocculants. However, these polymeric reagents and also surface active agents gave better solid/liquid separation efficiency. Starch-based flocculants were found not be effective for this application.

It was concluded that the DAF process may be used for the treatment of chromium-bearing effluents allowing for final disposal within the emission standards of Brazilian legislations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comparação entre os valores de pH para várias concentrações de SO_2 , NaHSO_3 e FeSO_4	27
Figura 2.2 - Titulação potenciométrica de 0,1 g CrO_3 /l pelo FeSO_4 e SO_2	28
Figura 2.3 - Efeito do pH no tempo de redução do cromo VI com sulfito de sódio	32
Figura 2.4 - Excesso de agente redutor requerido para completar a redução do cromo com sulfito de sódio em recipiente aberto	32
Figura 2.5 - Custo médio da unidade de redução do cromo com sulfito de sódio para diferentes concentrações iniciais	34
Figura 2.6 - Cinética da redução do cromo VI com H_2SO_3 em diferentes condições de pH	34
Figura 2.7 - Cinética da redução do cromo VI com H_2SO_3 com excesso de SO_2	37
Figura 2.8 - Distribuição das diferentes espécies de íons sulfetados em função do pH	37
Figura 2.9 - Diagrama pE-pH para espécies sulfetadas	40
Figura 2.10- Solubilidade do hidróxido de cromo em função do pH	42
Figura 2.11- Diagrama esquemático do tratamento proposto para a redução do cromo VI pelo método sulfex	45
Figura 2.12- Esquema da planta piloto empregada no tratamento de efluentes metálicos	47
Figura 2.13- Remoção do cromo trivalente pelos processos de sedimentação, filtração e carvão ativado..	49
Figura 2.14- Remoção do cromo hexavalente pelos processos de sedimentação, filtração e carvão ativado..	49
Figura 2.15- Diagrama esquemático do tratamento por flotação por ar disperso	50
Figura 2.16- Efeito do pH na remoção do cromo pelo processo de flotação por ar disperso	50

Figura 2.17-	Esquema de tratamento por evaporação	56
Figura 2.18-	Esquema de um sistema de redução eletroquímica de cromo	58
Figura 2.19-	Esquema de um sistema de extração líquido - líquido	61
Figura 2.20-	Diagrama da célula de eletrodialise	61
Figura 2.21-	Fluxograma da oxidação eletrolítica do cromo III com remoção simultânea do cobre e do zinco	63
Figura 3.1 -	Diagrama esquemático da unidade descontínua de flotação a ar dissolvido	70
Figura 3.2 -	Diagrama esquemático do sistema contínuo de flotação a ar dissolvido	70
Figura 3.3a-	Detalhes da coluna de adsorção de ar (saturador)	72
Figura 3.3b-	Detalhes da célula de flotação retangular	72
Figura 3.4 -	Diagrama esquemático da unidade de flotação por ar disperso	74
Figura 4.1 -	Efeito do pH sobre a clarificação das soluções de cromo III sob várias condições experimentais	79
Figura 4.2 -	Diagrama de Pourbaix para o cromo trivalente..	79
Figura 4.3 -	Efeito do tempo de agitação lenta sobre a clarificação de soluções de cromo III por sedimentação	81
Figura 4.4 -	Efeito da concentração de agentes flocculantes na clarificação de soluções de cromo III	81
Figura 4.5 -	Efeito do pH na clarificação de soluções de cromo III por sedimentação, com e sem Superfloc A100	83
Figura 4.6 -	Efeito da concentração inicial de cromo III na clarificação por sedimentação, com e sem flocculante	83
Figura 4.7 -	Efeito da concentração do íon sulfito na sedimentação de soluções de cromo VI	84
Figura 4.8 -	Efeito do pH na clarificação por sedimentação de soluções de cromo VI reduzido com sulfito de sódio	85

Figura 4.9 - Efeito do pH na clarificação por sedimentação de soluções de cromo VI reduzido com sulfato ferroso	87
Figura 4.10- Efeito do pH na floculação do cromo VI reduzido com sulfato de sódio sob várias condições experimentais	89
Figura 4.11- Efeito da concentração de flocculante sobre a concentração residual de cromo na sedimentação dos precipitados obtidos no sistema cromo VI/ferro II	91
Figura 4.12- Efeito da pressão de saturação sobre a clarificação de soluções de cromo III por flotação a ar dissolvido	91
Figura 4.13- Efeito da pressão de saturação sobre a clarificação de soluções de cromo III com diferentes sistemas de dissolução de ar	93
Figura 4.14- Concentração residual de cromo III em diferentes pressões de saturação utilizando a placa porosa	93
Figura 4.15- Efeito do pH na clarificação por flotação a ar dissolvido de soluções de cromo III utilizando um tubo para a dissolução do ar	94
Figura 4.16- Efeito do pH na clarificação por FAD de soluções de cromo III utilizando placa porosa para a dissolução do ar	94
Figura 4.17- Efeito da força iônica das soluções na clarificação das soluções de cromo III por FAD em diferentes pH.....	96
Figura 4.18- Efeito do pH na concentração residual de cromo e na remoção deste por flotação a ar dissolvido	97
Figura 4.19- Efeito da concentração inicial de cromo III na clarificação das soluções por FAD com e sem polímeros	99
Figura 4.20- Efeito do pH na FAD de cromo VI reduzido com sulfato de sódio	99
Figura 4.21- Cinética da clarificação das soluções de cromo por sedimentação em diversos pH	103

Figura 4.22-	Cinética da clarificação das soluções de cromo III por sedimentação em função da concentração inicial do íon	105
Figura 4.23-	Efeito da concentração inicial de cromo III na taxa de sedimentação com e sem Superfloc A100.	107
Figura 4.24-	Cinética da separação do cromo VI reduzido com sulfito de sódio por sedimentação	107
Figura 4.25-	Cinética da separação do cromo VI reduzido com sulfato ferroso por sedimentação	108
Figura 4.26-	Efeito da concentração de flocculantes na taxa de sedimentação de soluções de cromo VI reduzido com sulfato ferroso	108
Figura 4.27-	Cinética da flotação a ar dissolvido de soluções de cromo III a diferentes pressões de saturação utilizando a placa porosa para dissolução do ar	110
Figura 4.28-	Cinética da separação do cromo VI reduzido com sulfito de sódio por flotação a ar dissolvido.	111
Figura 4.29-	Cinética da FAD para o sistema cromo VI/ferro II com magnafloc e oleato de sódio	113
Figura 4.30-	Efeito da taxa de alimentação na flotação contínua de soluções de cromo III	115
Figura 4.31-	Efeito da variação da concentração residual de cromo em função do tempo de processamento para diferentes vazões de água saturada	115
Figura 4.32-	Efeito da variação da concentração residual do cromo em função do tempo de processamento sob diferentes pressões de saturação na FAD contínua	117
Figura 4.33-	Efeito da concentração do polímero A100 na clarificação, por FAD contínua, de soluções de cromo III	117
Figura 4.34-	Efeito da variação da vazão de alimentação na clarificação das soluções de cromo III por FAD contínua utilizando 0,8 mg/l de Superfloc A100	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Concentração de metais pesados nos efluentes de algumas indústrias metalúrgicas do RS	19
Tabela 2.1 - Potencial de oxidação redução de alguns compostos	26
Tabela 2.2 - Basicidade de alguns compostos de cromo e ferro	30
Tabela 2.3 - Respostas fisiológicas a diferentes concentrações de gás sulfídrico	39
Tabela 2.4 - Valores de pH para a remoção de cromo na presença de outros metais	43
Tabela 2.5 - Condições de operação da planta piloto de tratamento de efluentes metálicos	48
Tabela 2.6 - Valores de pressão de operação e da taxa de recirculação empregada para cada tipo de membrana testada	65
Tabela 2.7 - Valores padrão de fluxo das membranas e da condutividade rejeitada anterior à exposição de 5 e 25% de diluição dos banhos de eletrodeposição	66
Tabela 2.8 - Desempenho das membranas durante os testes de vida útil com ácido crômico de águas de lavagem com 5% da concentração (pH 1,3-1,7)	66
Tabela 2.9 - Desempenho das membranas durante os testes de vida útil com ácido crômico de águas de lavagem com 25% da concentração (pH 1,1-1,2)	67
Tabela 4.1 - Efeito da adição de flocculantes sobre a clarificação de soluções de cromo III em pH $8,4 \pm 0,3$...	80
Tabela 4.2 - Taxa de sedimentação de suspensões de hidróxido de cromo para diferentes agentes flocculantes e concentrações dos mesmos (pH $8,5 \pm 0,7$).....	104
Tabela 4.3 - Efeito da redução da pressão de saturação e da vazão de água saturada na clarificação de soluções de cromo III pelo processo de FAD contínuo	116

Tabela 4.4 - Resultados obtidos na FAD contínua de soluções de cromo III na célula colunar com uma taxa de alimentação de 1,0 l/min	121
Tabela 4.5 - Resultados obtidos na FAD contínua de soluções de cromo III utilizando a célula colunar a 1,5 l/min de taxa de alimentação	122
Tabela 4.6 - Custos de alguns reagentes em julho/87	125

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

FAD	Flotação a ar dissolvido
Qs	vazão de sólidos (l/min)
Qa	vazão de água saturada (l/min)
ps	pressão de saturação (kgf/cm ²)
R	taxa nominal de reciclo (Qs/Qa)
FTU	unidade de turbidez para calibração com formazina
C	Concentração (g/l)
A/S	vazão entre a massa de ar alimentado e a de sólidos suspensos
Qt	vazão total de alimentação (l/min)
A	área da célula de flotação
Vf	velocidade crítica de flotação

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A redução dos índices de poluição industrial é hoje uma preocupação mundial, o que tem dado origem a novas tecnologias de tratamento de resíduos industriais. O objetivo fundamental é possibilitar o lançamento dos efluentes ao meio ambiente sem afetar o equilíbrio ecológico, e quando possível, recuperando os poluentes de valor econômico (graxas, óleos, metais pesados, etc), o que influi de forma favorável no financiamento do sistema de tratamento.

A tendência atual no tratamento de efluentes industriais é a incorporação do sistema de tratamento na própria indústria a fim de não sobrecarregar os sistemas de tratamento municipal e de não poluir o meio ambiente. Quando o volume de esgoto da mesma é pequeno, a alternativa é o processamento conjunto dos efluentes de um grupo de indústrias. Porém, o tratamento conjunto de efluentes diversos torna difícil a recuperação individual de um poluente de valor econômico.

Os resíduos da indústria metalúrgica caracterizam-se por ter um alto conteúdo de metais pesados dissolvidos, que, além de serem tóxicos para o ser humano, constituem em alguns casos, uma perda econômica. Assim, por exemplo, a tabela 1.1 mostra as altas concentrações de metais dissolvidos que são atingidas nos efluentes de algumas indústrias metalúrgicas do Rio Grande do Sul (1).

Tabela 1.1 - Concentração de metais pesados nos efluentes de algumas indústrias metalúrgicas do RS.

Metal	Concentração mg/l	Nível máximo permitido* mg/l
Chumbo	22,5	0,5
Zinco	16.500	5,0
Cobre	1.830	1,0
Alumínio	5.320	-
Níquel	1.300	2,0
Cromo total	154	2,5

FONTE: DMAE (2)

* Ministério do Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente. Resolução CONAMA, 30 de julho/86. Diário Oficial da União, p. 11.356

Por outro lado, os dados da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (3), RJ, sobre a poluição do rio Paraíba do Sul, que recebe os despejos de 120 indústrias, também são significativos, tanto do ponto de vista do conteúdo de metais pesados, bem como de poluição. Os dados indicam que a carga anual do rio é de 167,2 ton de zinco, 40,9 ton de cobre, 56,2 ton de cádmio, 40, 2 ton de manganês e 11064,6 ton de ferro. A maioria destes metais são provenientes de efluentes de indústrias metalúrgicas.

O cromo é um metal pesado com aplicações em uma grande diversidade de indústrias. Ele é utilizado em curtumes, transformando a pele em couro; em galvanica, devido a sua inoxidabilidade é empregado no recobrimento de superfícies metálicas, permitindo uma cobertura duradoura, maior resistência à corrosão e um brilho azulado agradável; em metalurgia, na produção de aços especiais e aços inoxidáveis; na indústria de refratários, como matéria-prima na confecção de tijolos resistentes à temperatura. Além disso, seus sais são largamente aplicados na indústria química, na fabricação de pigmentos para tintas e corantes, na fabricação de vidros, de explosivos, na preservação da madeira, etc.

Entretanto, na natureza o cromo é encontrado geralmente na forma do minério cromita. Os estados mais comuns são o tri e hexavalente, raramente encontrados em águas naturais, mas presentes no solo, no ar, em alguns sedimentos e sistemas biológicos, sendo um elemento traço essencial para o homem.

A toxicidade do cromo nos animais varia com a espécie, o estado de oxidação e o pH. Acima de 5 mg.l^{-1} de cromo total ele é tóxico aos peixes de água doce. No homem, ele pode causar a diminuição no aumento da idade da população, quando sua concentração nos tecidos se eleva. Não é facilmente absorvido pelo sistema digestivo. Combina-se com as camadas superiores da pele, formando complexos estáveis presentes nas dermatites e ulcerações. O cromo hexavalente é irritante e corrosivo para as mucosas, podendo ser absorvido por ingestão, pela pele e por inalação. Os cromatos e dicromatos são tóxicos. O ácido crômico, o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^- alcalinos provocam ulcerações nasais, cutâneas e dermatites eczematiformes crônicas. O ácido crômico é um potente sensibilizador da pele, podendo causar perfuração do septo nasal, câncer do pulmão e complicações respiratórias(4).

Tendo em vista as características tóxicas deste metal os padrões de emissão deste metal tem se mantido em níveis bastante baixos. Na União Soviética os limites são de $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ para cromo VI e de $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ para o cromo III, nos Estados Unidos da América o limite condenatório é de $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. A Organização Mundial da Saúde, em 1981, recomendou para o cromo o parâmetro de $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ (5). No Brasil o limite é de $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ (6).

Convém lembrar que existe uma lacuna no conhecimento do destino e ação das substâncias químicas no meio aquático, face não apenas às formas químicas e físicas, eventualmente mensuráveis, mas ainda às reações físico-químicas que podem ocorrer com a água e com outras espécies dissolvidas ou suspensas na mesma, além de efeitos como bioacumulação, inativação e degradação. Ainda, existe o problema da extrapolação dos ensaios toxicológicos em organismos específicos, que não correspondem a todas as espécies e ambientes possíveis (5).

Desta forma torna-se importante o tratamento dos efluentes antes de serem lançados na rede municipal ou na via plu-

vial, atingindo-se dois objetivos: o primeiro que é a produção de um efluente clarificado que poderá ser reciclado, e, segundo, a recuperação do metal dissolvido.

Os processos de separação sólido/líquido são utilizados preferencialmente no tratamento de efluentes contendo metais dissolvidos (7). De um modo geral o tratamento consiste de:

a) precipitação do metal dissolvido. Isto pode ser atingido pela modificação do pH, causando a precipitação sob a forma de hidróxido metálico, ou pela adição de substâncias que formam compostos insolúveis com os íons;

b) separação do precipitado do líquido por processos como decantação, flotação, filtração, etc. Nesta etapa podem ser adicionados agentes flocculantes para dar consistência aos flocos e aumentar a eficiência dos processos de separação;

c) o efluente purificado é reciclado no processo industrial, ou despejado sem causar poluição. Os sólidos podem ser comercializados ou reciclados no processo metalúrgico.

Entre os processos de separação sólido/líquido o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido sugerido por alguns autores (8) como especialmente aplicável no tratamento de efluentes metalúrgicos. Neste processo, pequenas bolhas de ar são utilizadas para separar a fase sólida em suspensão do líquido. Este processo tem encontrado ampla aplicação no tratamento dos efluentes de diversas indústrias.

A maior vantagem da FAD é a de utilizar uma menor área de instalação, devido a sua cinética de tratamento mais rápida, comparada com a decantação. Este fator é importante na indústria metalúrgica, já que a área requerida para a instalação de um espessador ou de uma bacia de decantação nem sempre está disponível nas áreas urbanas, ou em empresas já construídas que requerem o tratamento de seus efluentes. Por outro lado, a existência de um sistema compacto de tratamento, como é a FAD, permitirá o processamento dos efluentes em lugares mais próximos a sua origem dentro da fábrica (tratamento "on-line").

Atualmente, muitas indústrias metalúrgicas estão sendo obrigadas a tratar seus efluentes, e a maioria delas tem optado pelo tratamento do cromo VI, mediante redução, precipitação e decantação. A redução tem sido feita com metabissulfito de sódio.

Este fato tem ocorrido com diversas indústrias do polo metal-mecânico de Caxias do Sul, como por exemplo, a Eberle, Marco Polo, Trickes, etc.

Equipamentos de flotação por ar difuso para tratar efluentes líquidos foram projetados pela THIES, Alemanha Ocidental e estão sendo aperfeiçoados pela PROECO - Produtos e Serviços de Proteção Ecológica Ltda. (9). Quanto à flotação por ar dissolvido sabe-se que a Escola de Curtimento/SENAI de Estância Velha vem desenvolvendo uma estação piloto com vistas a verificar sistemas de tratamento de resíduos sólidos e líquidos de indústrias de couros e peles. Entretanto a unidade de FAD contínua, em escala semi-industrial, ainda não está sendo testada.

Na verdade, apesar dos estudos que se vem fazendo com a FAD, esta já possui aplicações industriais desde 1924, quando foi introduzida na indústria do papel. Na década de 70 foi estendida a outras áreas de tratamento e, em 1976, estimava-se a existência de mais de 300 plantas só na Europa (10).

Tendo em consideração a diversidade dos requerimentos em termos de tratamento de efluentes, é necessária uma avaliação das potencialidades do uso da FAD no contexto das condições nacionais.

1.1. OBJETIVOS

Este trabalho dedica-se ao estudo do tratamento de efluentes, contendo cromo, quanto a prevenção do dano ambiental e quanto a recuperação do valor presente nestes efluentes. O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade do processo de flotação a ar dissolvido (FAD) na separação sólido/líquido de efluentes sintéticos contendo cromo como uma alternativa aos processos convencionais de sedimentação.

Este estudo foi realizado com efluentes sintéticos contendo cromo tri e hexavalente e pretendeu:

- comparar os processos de sedimentação e flotação a ar dissolvido quanto à clarificação das soluções de cromo III e de cromo VI reduzido com sulfato ferroso ou sulfito de sódio;

- determinar as condições ideais de operação dos sistemas de FAD contínuas e descontínuas;

- averiguar o efeito da adição de diferentes flocculantes na sedimentação, FAD descontínua e contínua, tanto para soluções contendo cromo III ou cromo VI reduzido com FeSO_4 ou Na_2SO_3 , e,

- estudar as cinéticas de sedimentação e FAD descontínua.

2. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO
OU TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO CROMO.

2. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO OU TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CROMO

Uma revisão da literatura mostra que existe uma grande quantidade de métodos pelos quais é possível recuperar cromo de soluções, seja este tri ou hexavalente. Pode-se agrupar estes métodos em métodos que envolvem redução, precipitação e separação sólido/líquido, métodos de concentração de soluções e outros ainda em fase experimental (osmose reversa, eletrodialise).

A seguir apresenta-se uma análise de cada um dos grupos propostos.

2.1 REDUÇÃO, PRECIPITAÇÃO E SEPARAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO

Neste grupo encontram-se as etapas de:

a) redução do cromo hexavalente presente em solução a trivalente, isto porque os sais de Cr VI são estáveis em solução. Desta forma torna-se necessário reduzi-lo a valência III, a fim de que possa ser precipitado da solução;

b) precipitação do cromo trivalente, esta etapa pode ser feita empregando-se a precipitação com hidróxido, que é a mais comum, ou com carbonato;

c) separação sólido/líquido dos precipitados de cromo formados, esta etapa prevê a utilização de diferentes processos físicos, tais como: sedimentação, flotação, filtração, etc.

2.1.1 Redução do cromo VI a III

A literatura existente apresenta diferentes tipos de agentes redutores que são convencionalmente utilizados na redução do cromo VI. São eles: o sulfato ferroso, o sulfito ou metabisulfito de sódio, o dióxido de enxofre e o sulfeto de ferro.

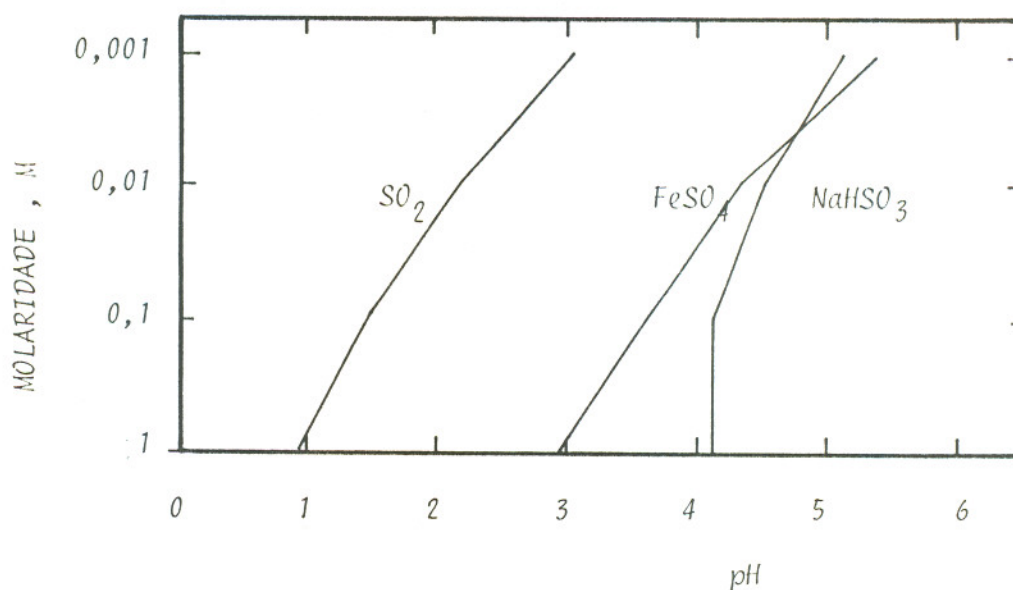
Channon (11) estudou comparativamente os três primeiros agentes redutores acima citados em soluções contendo concentrações residuais de cromo na faixa de 10 a 100 ppm.

Este autor coloca como vantagens da utilização do sulfato ferroso, o fato de que o custo do mesmo é inferior ao dos demais, apesar de ter como uma grande desvantagem o seu baixo potencial de redução, tabela 2.1. Além disso, cita como principal empecilho à sua utilização à presença do íon férrico, pois este torna-se um contaminante em alto grau do depósito formado no tanque de sedimentação. O hidróxido férrico que se forma no lodo torna totalmente inviável a possibilidade de recuperação econômica do óxido de cromo. Sabe-se que um dos problemas básicos ligados à recuperação do óxido de cromo a partir da cromita é justamente a separação e remoção do ferro.

Outra desvantagem do sulfato ferroso está no fato de que suas soluções apresentam propriedades ácidas baixas, particularmente nas concentrações em que é usado, como pode ser visto na figura 2.1. Salienta-se, também que o seu poder redutor, em pH igual ou superior a 3,0, é praticamente nulo, pois seu potencial de redução aproxima-se bastante daquele encontrado para o cromato, figura 2.2. Assim, para aumentar o potencial de redução da solução torna-se necessário adicionar ácido sulfúrico para diminuir o pH, desta forma podendo-se utilizar quantidades próximas às estequiométricas. Neste caso, o custo eleva-se, pois além do gasto com o ácido será necessário gastar uma quantidade de alcali maior para precipitar o cromo trivalente trazendo o pH de volta até atingir 8,5.

Tabela 2.1 - Potencial de oxidação-redução de alguns compostos (11)

Composto original	Potencial normal, V	Composto reduzido
$2\text{H}_2^+\text{CrO}_4^-$	1,330	$\text{Cr}_2^+(\text{SO}_4)_3^-$
$\text{Fe}^{++}\text{SO}_4^-$	0,770	$\text{Fe}_2^{+++}(\text{SO}_4)_3^{--}$
$\text{NaH}^{++}\text{SO}_3^{--}$	0,170	$\text{NaH}^{++}\text{SO}_4^{--}$
$\text{H}_2^+\text{SO}_3^-$	0,170	$\text{H}_2^+\text{SO}_4^{--}$



MOLARIDADE	SO ₂		NaHSO ₃		FeSO ₄	
	%	pH	%	pH	%	pH
0,001	0,0064	3,02	0,0104	5,1	0,0142	5,35
0,01	0,064	2,15	0,104	4,5	0,142	4,3
0,1	0,64	1,47	1,04	4,1	1,42	3,6
1,0	6,40	0,91	10,40	4,1	14,2	2,9

FIGURA 2.1 - Comparação entre os valores de pH para várias concentrações de SO₂, NaHSO₃ e FeSO₄. (11)

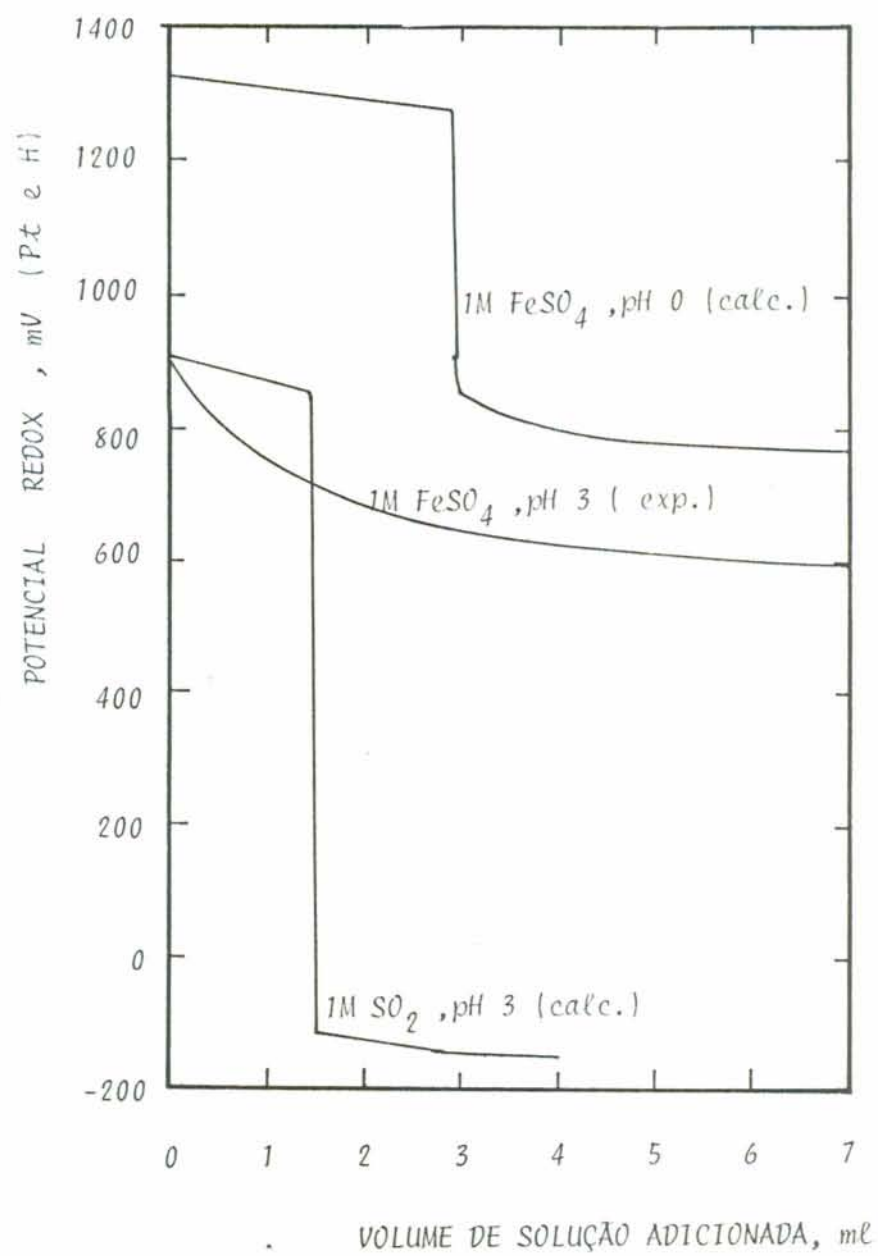


FIGURA 2.2 - Titulação potenciométrica de 0,1 g CrO_3/ℓ pelo FeSO_4 e SO_2 . (11)

Quantidades de sulfato ferroso superiores a duas vezes e meia a teórica, tem sido empregada industrialmente. Com estes níveis de sobrecarga torna-se problemático o tratamento com sulfato ferroso, bem como caro.

A comparação feita (11) entre o bisulfito de sódio e o dióxido de enxofre não mostrou diferenças tão marcantes como no caso do sulfato ferroso. Em ambos os casos é um radical aniônico que se oxida, no caso anterior era o cationico. Em pH 3,0 a redução é rápida, completa e sem dificuldades tanto para o bisulfito como para o dióxido. Uma vantagem que pode ser apontada do bisulfito sobre o SO_2 é o baixo custo daquele. Entretanto como no caso do sulfato ferroso torna-se necessário um excesso de reagente (75%) sobre o teórico.

Em pH 3,0 o bisulfito de sódio reduz totalmente o cromo hexavalente, elevando-se durante a reação até atingir 4,6 quando do término da reação.

O dióxido de enxofre, entretanto, não necessita da redução do pH com ácido. O ácido sulfuroso possui acidez suficiente para que a reação se complete com quantidades teóricas em pH 4,5, fato que não ocorre com os demais redutores. Como o pH se eleva com o andamento da reação, este pode atingir valores até superiores a 8,5.

No caso do emprego de bisulfito provavelmente será mais conveniente a utilização de ácido sulfúrico, com conseqüente diminuição do pH, do que o emprego de um excesso de 75% de reagentes. Isto se deve principalmente ao fato de que a elevação do pH durante a reação causa uma rápida diminuição na diferença de potencial existente, força impulsora da reação, fazendo com que um excesso de bisulfito seja empregado.

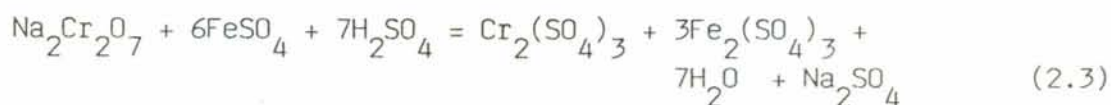
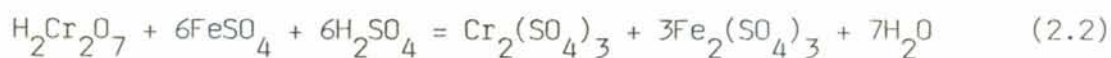
A tabela 2.2. apresenta alguns compostos de cromo e ferro que podem se formar durante a reação e as suas respectivas basicidades. Assim, pode-se fazer uma importante consideração econômica observando-se o composto formado em função do pH final da reação de redução. Assim a quantidade de alcali necessária para se atingir o pH de precipitação será função do pH da reação.

Tabela 2.2 - Basicidade de alguns compostos de cromo e de ferro

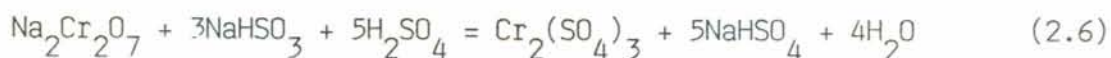
pH aproximado	Basicidade* (%)	Composto de cromo	Composto de ferro
2	0	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
2,65	33	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$
3,5 - 4,0	66	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$
5 - 7	100	$\text{Cr}_2(\text{OH})_6$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_6$

As reações do cromo hexavalente com os agentes redutores sulfato ferroso, bisulfito de sódio e dióxido de enxofre são apresentadas abaixo:

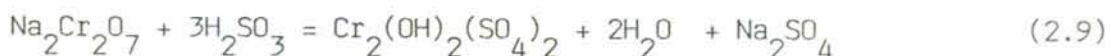
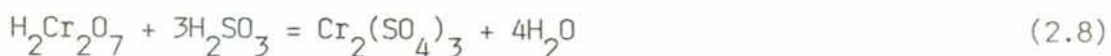
Com sulfato ferroso



Com bisulfito de sódio



Com dióxido de enxofre



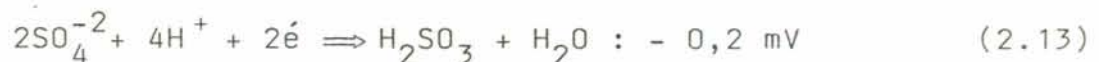
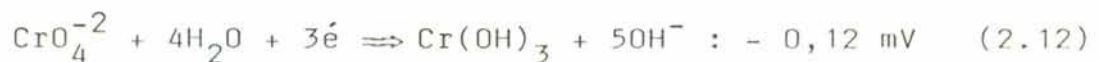
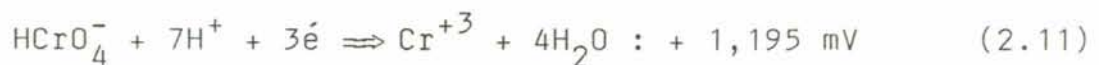
* Razão entre a quantidade de oxidrilas presentes no composto e a máxima possível.

Gard, Snavely e Lemon (12) ao selecionarem o sistema de tratamento de efluentes a ser empregado em sua planta optaram pelo uso de bisulfito de sódio como agente redutor do cromo. Isto pelo fato de que o reagente pode ser usado na forma seca e por produzir uma quantidade de lodo bem menor quando comparado ao sulfato ferroso. O custo do bisulfito, segundo os autores, é superior ao do sulfato ferroso, no entanto as quantidades requeridas por aquele são menores. Teoricamente, para cada grama de cromo hexavalente necessita-se 2,81 g de bisulfito de sódio e 16 g de sulfato ferroso, sendo que no caso do bisulfito não há acréscimo na formação da lama, enquanto que no do sulfato ferroso 6,15 g de hidróxido férrico precipitam na lama para cada grama de cromo tratado.

Barnhart (14), afirma que muitas plantas industriais tem experimentado um consumo de agente redutor, sulfito de sódio, em quantidades superiores a cinco vezes às doses esperadas. Acredita-se que este consumo excessivo seja devido à presença de oxigênio dissolvido que oxida o sulfito a sulfato, segundo a reação:



As equações das reações eletroquímicas abaixo mostradas descrevem o equilíbrio sulfito/sulfato/oxigênio dissolvido em meio ácido.



De acordo com o exposto, pode-se concluir que se o efluente contém 9 mg.l^{-1} de oxigênio dissolvido, então mais do que 70 mg.l^{-1} de sulfito de sódio serão consumidos. Ainda, pode-se constatar que a redução de cromo ocorre mesmo sem a adição de ácido, mas a cinética de redução é mais lenta, conforme se observa na figura 2.3.

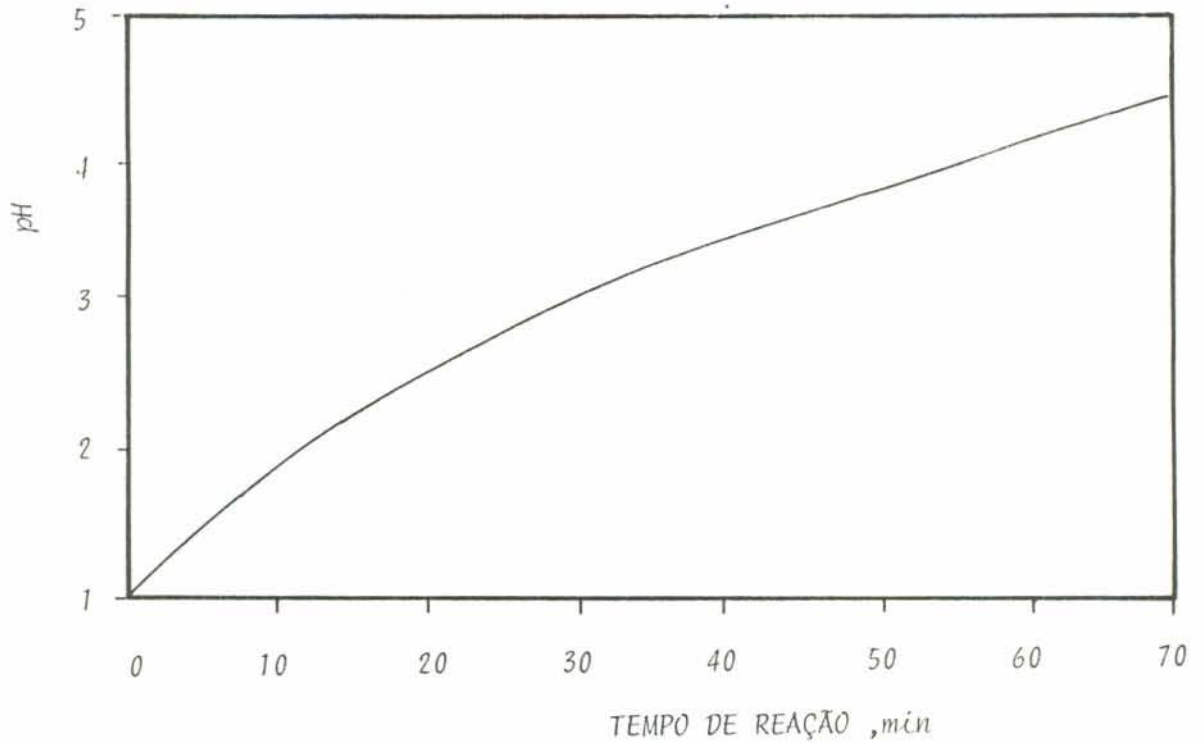


FIGURA 2.3 - Efeito do pH no tempo de redução do cromo VI com sulfito de sódio. (14)

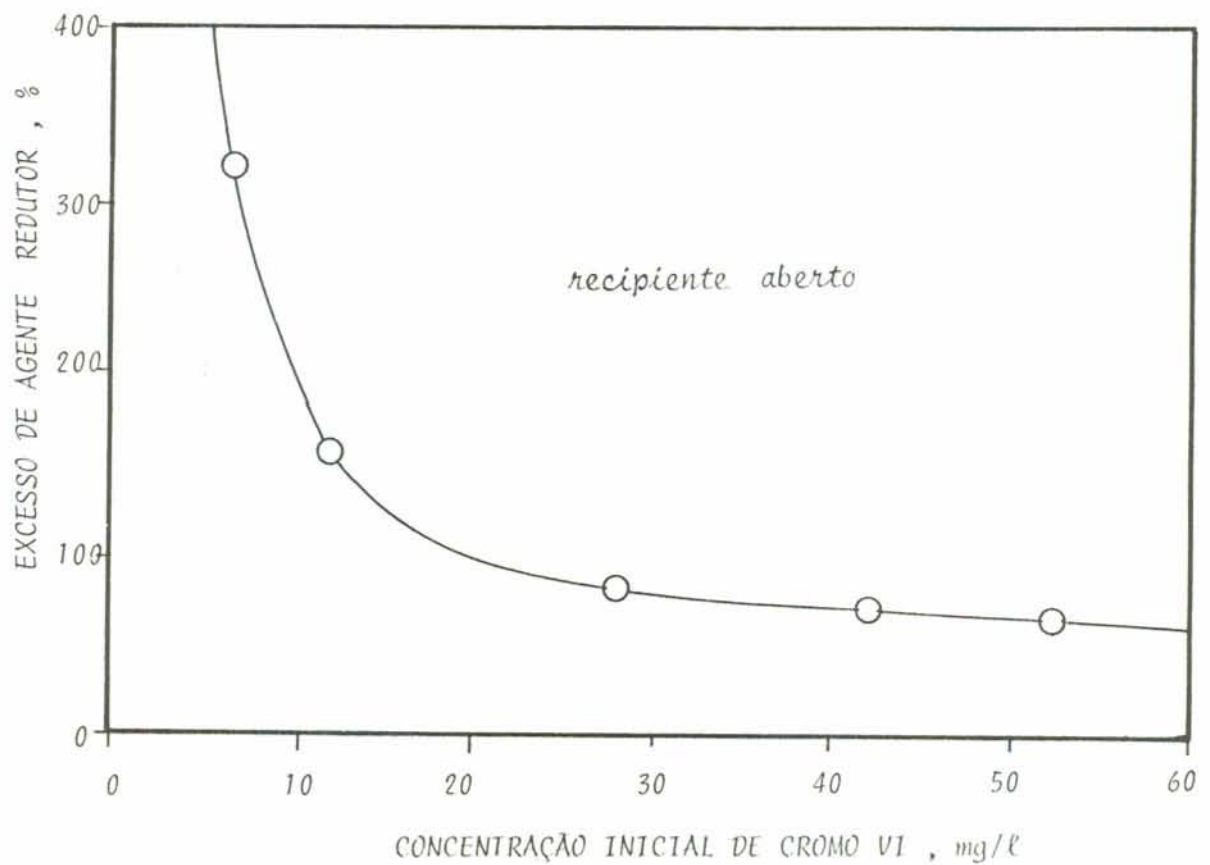


FIGURA 2.4 - Excesso de agente redutor requerido para completar a reação do cromo com sulfito de sódio. (14)

O efeito do consumo excessivo de sulfito é bastante apreciável quando o efluente contém baixas concentrações de cromo. Ou seja, se um efluente contém 100 mg/l de cromo (A) e outro 10 mg/l de cromo (B), será necessário respectivamente 363,5 mg/l e 36,35 mg/l de sulfito de sódio, segundo a estequiometria. Considerando-se que exista presente 9 mg/l de oxigênio dissolvido, então em ambos os casos será necessária a adição de mais 71 mg/l de sulfito para reduzir esta quantidade de O_2 . Então no primeiro caso estas 71 mg/l representam um excesso de sulfito de 19%, já no segundo caso equivalem a 193% de excesso. Nota-se claramente o efeito que pode causar a presença de oxigênio dissolvido.

Taylor e Qasim (14), estudaram a redução do cromo com sulfito de sódio em recipientes abertos e aerados e em recipientes fechados e isentos do contato com o ar. O objetivo deste estudo era justamente quantificar o excesso de consumo de reagente.

Os resultados obtidos por estes autores mostram fatos interessantes. Os testes realizados em recipientes abertos com pH 2,0 e 4,5, e portanto com tempos de reação de 10 e 90 min, (figura 2.3) mostraram, respectivamente, reduções de 40% e 7,4% de cromo VI a III utilizando quantidades estequiométricas. No entanto, os testes realizados em recipientes fechados, em ambos os pHs, apresentaram reduções de 100% do cromo VI.

Assim, quantidades consideravelmente maiores de sulfito de sódio são necessárias quanto maior for o tempo de reação e portanto quanto maior o tempo de exposição ao ar quando se utiliza recipientes abertos. Na figura 2.4 observa-se a quantidade de reagente em excesso que deve ser utilizada em função da concentração inicial de cromo.

A figura 2.5 apresenta, também segundo dados obtidos pelos autores citados, o custo médio da redução do cromo para diferentes concentrações iniciais. Vê-se, claramente, que é mais econômico trabalhar em pH 4,5 e sistema fechado. Neste caso reduz-se o custo da acidificação da solução e da posterior neutralização com hidróxido de sódio, e diminui-se o custo de consumo de sulfito de sódio, evitando-se a reareção da solução.

Um estudo cinético acerca da reação de oxidação-redução que ocorre entre o cromo VI e o sulfito foi realizado por Cham

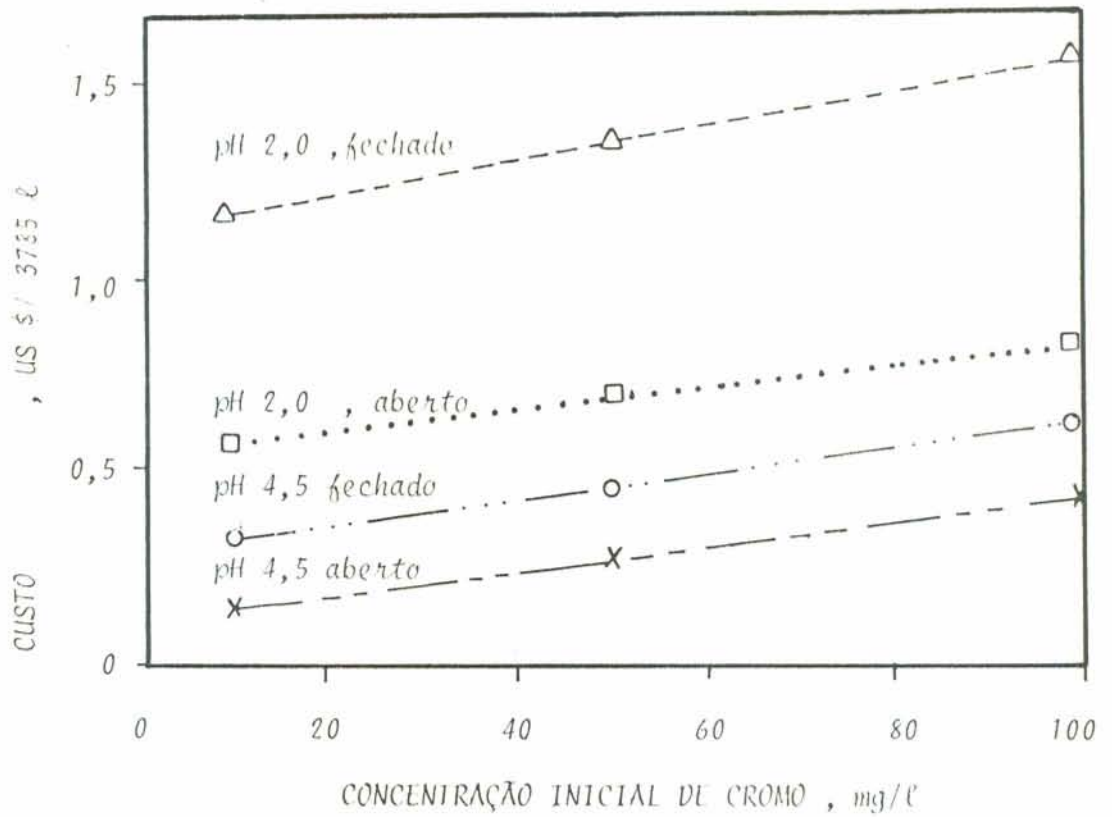


FIGURA 2.5 - Custo médio da unidade de redução do cromo com sulfeto de sódio para várias concentrações iniciais. (14)

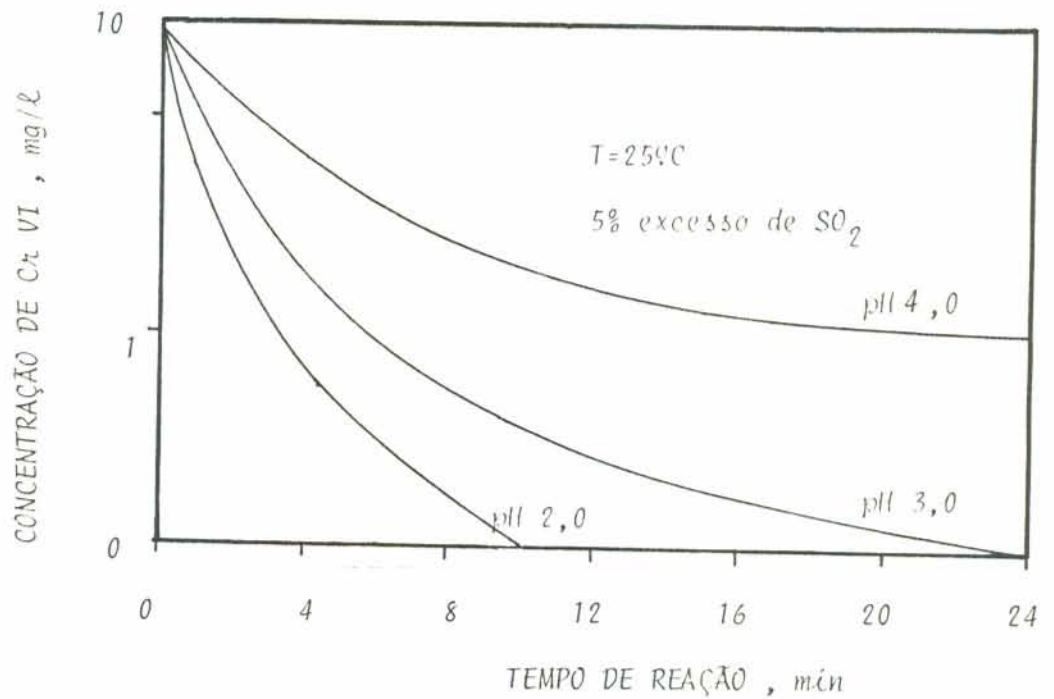


FIGURA 2.6 - Cinética da redução do cromo hexavalente com H_2SO_3 com diferentes condições de pH. (18)

berlin e Day (15).

Este estudo mostra nitidamente que esta reação depende de uma série de fatores, dos quais os principais são o pH e o nível de excesso do agente redutor.

A partir de testes descontínuos de laboratório foi obtida a seguinte expressão para a equação da taxa de reação:

$$\frac{-d[\text{Cr VI}]}{dt} = K [\text{Cr VI}]^{1,2} [\text{H}_2\text{SO}_3]^{1,4} [\text{H}^+]^{0,6}, \text{ onde}$$

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} = 2,518 \cdot 10^{12} e^{-\left(\frac{6948}{1,987T}\right)}, \text{ sendo:}$$

$-d[\text{Cr VI}]/dt$: taxa de redução do cromo VI, M/l.min

[] : concentração molar da substância, M/l

T : temperatura absoluta, °K

K : constante da velocidade da reação, $l^{2,2}/M^{2,2}\text{min}$

E : energia de ativação, cal/mol

K_0 : fator de frequência

R : constante universal dos gases, cal/mol.k

A figura 2.6 apresenta uma ilustração do efeito do pH na reação de redução de uma solução contendo 100 mg/l de cromo em função do tempo para um excesso de SO_2 de 5% sobre o estequiométrico. A figura 2.7 mostra o impacto causado pelo excesso de SO_2 no tempo de reação para um pH de redução constante e igual a 3,0. Estes dados foram obtidos sob condições ideais, industrialmente podem existir outros fatores dominantes no controle da reação.

A cinética da redução do cromo VI com sulfato ferroso foi estudada por Espensen (16). Este autor mostrou que a reação depende do pH. A equação da taxa da reação encontrada foi:

$$\frac{-d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = \frac{[\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{+3}]} \cdot (K_1 [\text{HCrO}_4^-] + K_2 [\text{HCrO}_4^-]^2)$$

Como a equação da taxa de reação é de terceira ordem em relação a concentração de íon hidrogênio, conclui-se que a redução do cromo é proibitivamente lenta a menos que sejam utili

zadas condições ácidas . Ou seja, cada acréscimo de uma unidade de pH, acarretará um decréscimo na taxa de reação de três ordens de magnitude.

Contrariando o trabalho de Espensen (16), Termaath e Higgins (17) encontraram que o cromo hexavalente poderia ser rapidamente reduzido em pH 8,0. Isto decorre do fato que Espensen assumiu que a concentração de íon férrico era constante. Isto é válido somente sob condições ácidas. Entretanto, na faixa alcalina ou próximo a esta, a solubilidade do íon férrico diminui com a concentração de hidróxila (OH^-).

Higgins et alli (17) combinaram o produto de solubilidade do hidróxido férrico e a constante de dissociação da água e re escreveu a equação de Espensen de forma independente do pH:

$$\frac{-d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = \frac{[\text{Fe}^{+2}]\text{Kw}^3}{\text{Ksp}} (\text{K}_1[\text{HCrO}_4^-] + \text{K}_2[\text{HCrO}_4^-]^2)$$

Além destes três agentes redutores existe o sulfeto de ferro que é empregado normalmente como agente de precipitação de certos metais, mas que, simultaneamente, reduz o cromo VI a III de acordo com as reações:



Entretanto quando se trata, simultaneamente, uma grande variedade de metais, não é aconselhável utilizar diretamente o sulfeto de ferro, pois gera-se uma grande quantidade de lama. Ao invés disso, deve-se, primeiramente, precipitar os demais metais, para então adicionar o sulfeto de ferro que reduzirá o cromo.

Campbell, Batzar e White (18) estudaram comparativamente a utilização do sulfeto de sódio e do sulfeto de ferro na redução do cromo VI contido no efluente de indústrias de pigmentos.

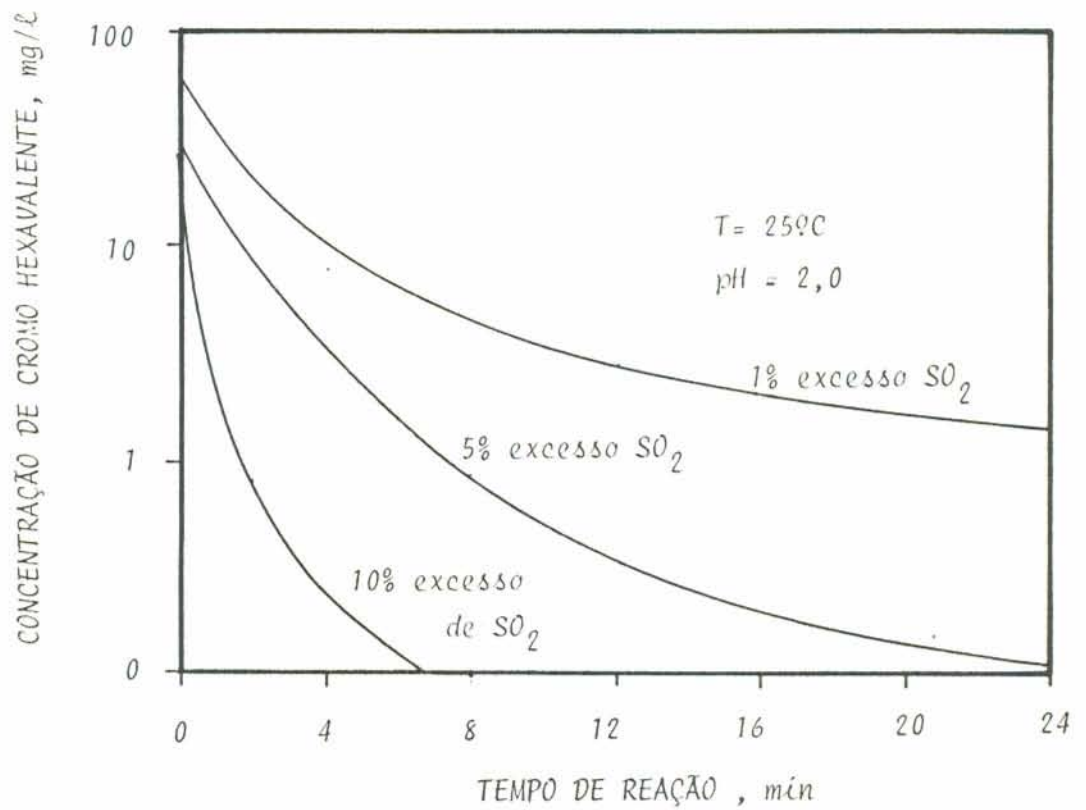


FIGURA 2.7 - Cinética da redução do cromo VI com H_2SO_3 com excesso de SO_2 . (18)

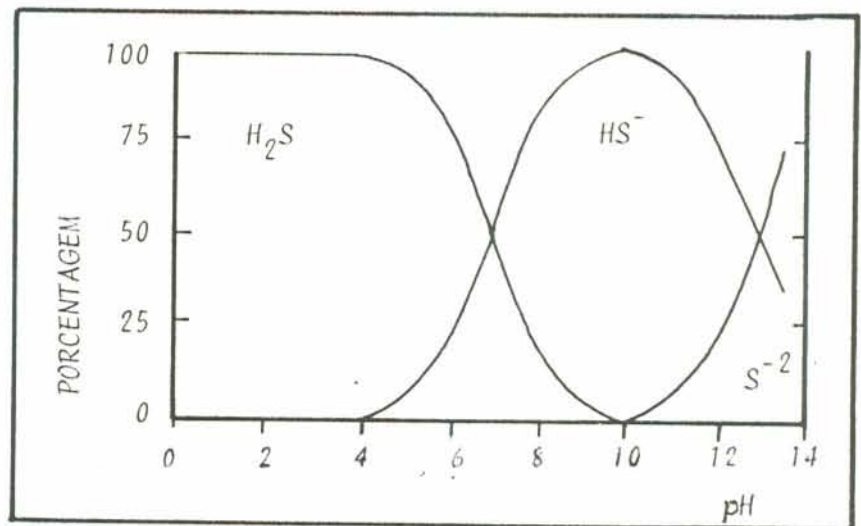
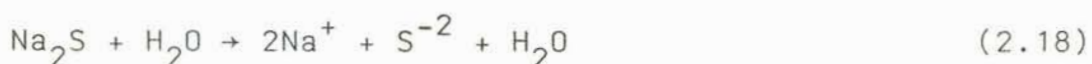


FIGURA 2.8 - Distribuição das diferentes espécies de íons sulfetados em função do pH. (19)

No caso da utilização do sulfito foram obtidos níveis de cromo VI no efluente da ordem de 0,2 a 0,5 mg/l. Estes níveis foram atingidos, utilizando uma corrente influente perfeitamente homogeneizada, e um excesso de sulfito de 150% para níveis baixos de cromo (10 mg/l) e um excesso de 15% para altos níveis de cromo na corrente influente (275 mg/l).

Quando se emprega sulfito de ferro como redutor torna-se necessário utilizar uma razão de 4:1 de FeS:Cr VI para concentrações da ordem de 250 mg/l de cromo. Isto representa um excesso de 132% sobre o estequiométrico. Por outro lado, para concentrações de 10 a 50 mg/l de cromo os estudos indicaram que a relação FeS:Cr VI mais adequada seria de 10:1, fato que representa um excesso de 481% sobre o estequiométrico. Este excesso é necessário devido à lentidão da velocidade de reação, quando se emprega quantidades estequiométricas. Nestas condições o efluente obtido contém 0,1 a 0,2 mg/l de cromo. Uma análise econômica mostra que o custo de capital e de operação para o processo que utiliza sulfito é 3,5 vezes menor do que o que emprega o sulfeto de ferro.

No caso do sulfeto de ferro ainda existe o perigo de liberação de H_2S que é um gás extremamente tóxico e que pode ocorrer caso o pH caia abaixo de 7,0, conforme pode ser visto na figura 2.8, que mostra a distribuição de íons presente em solução em função do pH. As reações de formação de H_2S e S^{-2} são:



O H_2S é um gás extremamente tóxico, que pode ser letal em níveis relativamente baixos, conforme mostra a tabela 2.3. Segundo a referência (18), a concentração de íons sulfeto no efluente é da ordem de 0,02 ppb. Não há odor, nem objeções quanto a descarga de efluentes tratados que contenham estes níveis de sulfetos presentes.

Tabela 2.3 - Respostas fisiológicas a diferentes concentrações de gás sulfídrico (20)

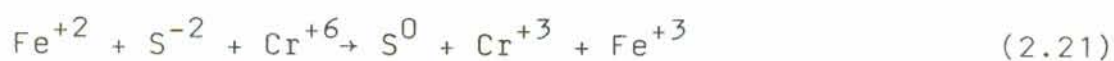
Concentração, ppm	Resposta
20	concentração máxima permitida para exposição prolongada
70 - 150	sintomas leves após várias horas de exposição
170 - 300	concentração máxima para 1 hora de exposição sem sérias conseqüências
400 - 700	perigosa após 1/2 - 1 hora de exposição
>600	concentração que pode ser rapidamente fatal.

Aldrich (19) verificou que o pH da reação e a redução química podem afetar drasticamente o volume da lama gerada pelo processo de precipitação.

Este autor utilizou sulfeto de sódio para precipitar todos os demais metais presentes no efluente, posteriormente adicionou um sal ferroso que atuará apenas parcialmente como agente redutor do cromo VI. Isto porque parte do sulfeto livre (10%) presente em excesso relativamente ao íon ferroso reagirá com este formando imediatamente sulfeto ferroso. O sulfeto atua também como agente redutor, no entanto sua oxidação não forma enxofre zero, mas o ânion sulfato, conforme pode ser observado pelo diagrama potencial-pH para as diferentes espécies de sulfetos, figura 2.9. Como o pH em que a reação ocorre é 8,0 vê-se que não há possibilidade para a formação estável de enxofre zero, mas apenas para o íon sulfato. Desta forma a reação prevista para a redução em pH 8,0, segundo Aldrich (19), é:



ao invés de:



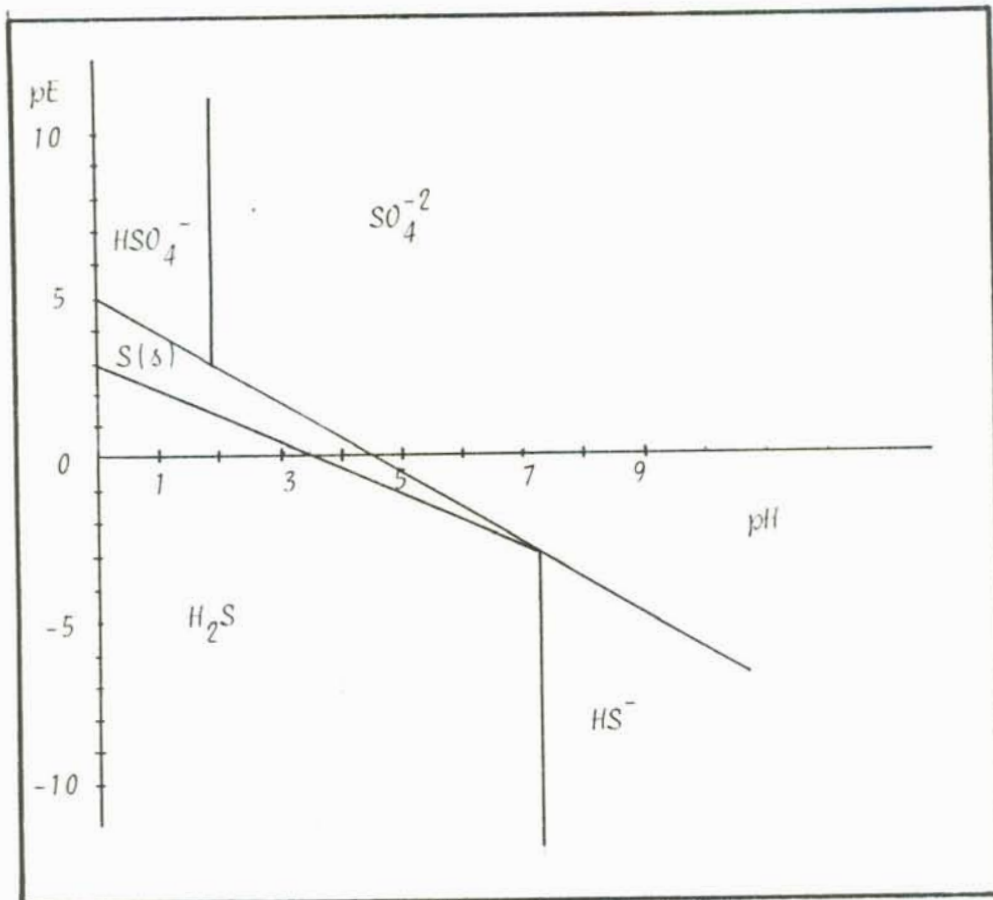


FIGURA 2.9 - Diagrama pE-pH para espécies sulfetadas. (19)

Desta forma oito elétrons são liberados pela reação, a partir de cada íon sulfeto. Este fato representa um aumento de 300% na capacidade de redução do sulfeto e tem um grande efeito no volume de lodo gerado. Ou seja, cerca de 50% do volume da lama é reduzido comparativamente às técnicas normalmente utilizadas, reações (2.17) e (2.20).

Entretanto, conseguiu-se reduzir o volume de lama gerada empregando-se o cloreto ferroso ao invés do sulfato ferroso. Isto porque segundo Hogness (21) e conforme comprovado por Aldrich (19), os íons sulfato provenientes do sulfato ferroso podem ser levados junto a lama pela água de hidratação aumentando desta forma o volume do lodo.

Com esta técnica consegue-se reduzir a lama gerada em 75%, fato que implica na redução de custos.

2.1.2 Precipitação do Cromo

O cromo trivalente presente na solução ou obtido pela redução do cromo hexavalente pode ser removido através da precipitação como hidróxido ou como carbonato.

O método de precipitação de metais pesados mais comum é a precipitação como hidróxido, onde são utilizados o hidróxido de sódio ou de cálcio como reagentes.

Sendo o hidróxido de cromo um colóide com propriedades anfóteras, então o processo de precipitação do cromo será mais efetivo na faixa de pH onde a solubilidade é mínima. No caso do cromo isto ocorre na faixa de pH de 8,5 a 9,5, conforme pode ser observado pela figura 2.10.

Segundo Soria e Chavaria (22) a melhor precipitação do cromo é conseguida utilizando-se o hidróxido de cálcio (cal), pois quando se emprega o hidróxido de sódio o caráter anfótero do cromo tem repercussões desfavoráveis em pH acima de 8,5. No caso da utilização de carbonato de sódio pode ocorrer a formação de complexos carbonados facilmente solúveis e conseqüentemente a separação do precipitado do meio líquido nunca ocorre completamente.

Murray e Scott (23) chamam a atenção a dois problemas presentes na precipitação do cromo como hidróxido. O primeiro deles, já comentado, é o caráter anfótero do precipitado e o se-

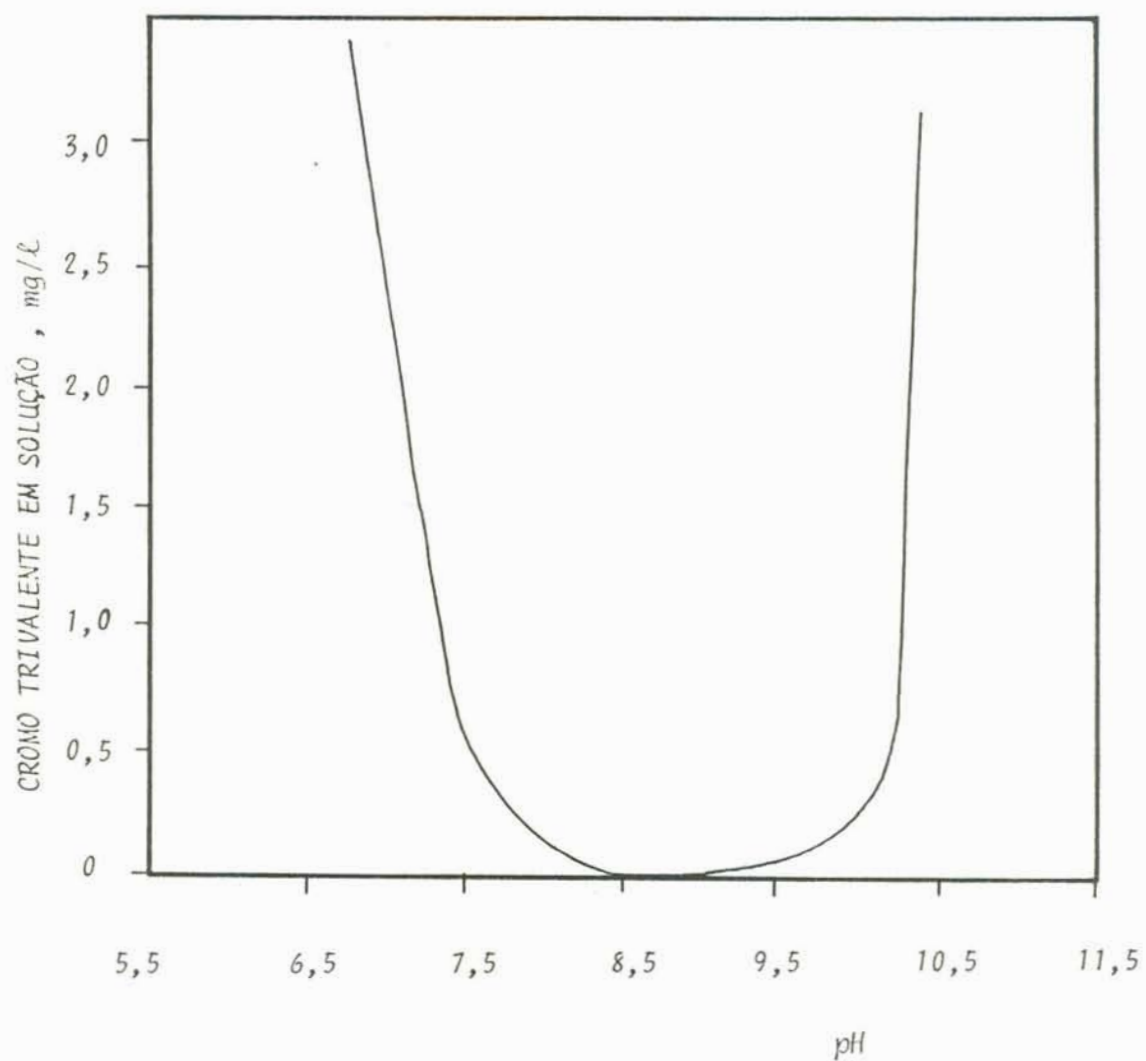


FIGURA 2.10 - Solubilidade do hidróxido de cromo em função do pH.
(14)

gundo refere-se ao fato de que na presença de agentes quelantes a performance da precipitação do cromo como hidróxido é muito pobre, uma vez que este forma quelatos com relativa facilidade.

Gard, Snavely e Lemon (12) utilizam o hidróxido de cálcio para produzir o pH ótimo de sedimentação e assim neutralizar a acidez livre do efluente.

Sidwick e Barnard (24) utilizam o hidróxido de sódio no controle do pH por razões de disponibilidade local e custo capital relativamente baixo. No entanto, reconhecem que a cal é freqüentemente utilizada por ser mais apropriada. As vantagens apontadas a favor da utilização do hidróxido de sódio residem na eliminação de silos de armazenagem, de tanque de lama e facilitar a dosagem já que é feita por uma pequena bomba dosadora.

Thomas e Theis (25) verificaram os efeitos da presença dos ânions SO_4^{-2} , CO_3^{-2} e $P_2O_7^{-4}$ juntos e separadamente na remoção do cromo de despejos sintéticos e, também, o efeito da utilização da NaOH e $Ca(OH)_2$. Concluíram que a presença destes ânions causa uma mudança no valor do pH, no qual se obtém maior remoção do cromo. Concluíram, também, que o uso de hidróxido de cálcio, além de precipitar a maior parte dos carbonatos e pirofosfatos presentes, fornece íons com carga positiva dupla que ajudam à coagulação do colóide $[Cr(OH)_3]$ carregado negativamente. Ainda nesse estudo, determinaram a influência dos metais Fe, Ni, Cu, Zn e Cd na remoção do cromo, e os resultados estão mostrados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Valores de pH para a remoção de cromo na presença de outros metais (29)

Metal	Concentração do metal mg/l	pH ótimo	pH de ressolu bilização do metal
Nenhum	-	7,50	10,5
Fe III	40,0	6,00	11,5
Cu II	40,0	7,00	11,0
Zn II	40,0	7,00	-
Ni II	40,0	8,75	-

Patterson, Scala e Allen (26) estudaram a precipitação de alguns metais pesados com carbonatos, pois afirmam que os metais precipitados na forma de hidróxido, sejam obtidos com cal ou NaOH, e embora eficiente possuem diversos problemas. Alguns deles seriam a baixa filtrabilidade dos sólidos, devido a natureza gelatinosa das lamas formadas pelos mesmos, o grande volume de lodo formado, e a maior densidade dos precipitados carbonatados em relação aos hidroxilados.

2.1.3 Métodos de separação sólido/líquido dos precipitados formados

Os processos de separação sólido/líquido dos precipitados de cromo mais comuns são: sedimentação, filtração e flotação. O mais freqüente é a sedimentação e, em geral, aplica-se não só ao efluente contendo cromo, mas à grande maioria dos efluentes contendo metais dissolvidos nas indústrias.

Campbell, Batzar e White (18) utilizando o processo sulfex (Sulfex é um processo patenteado pela Permutit Company) para a redução do cromo VI e adicionando de 1 a 3 mg/l de um polieletrólito aniônico médio, conseguiram reduzir o teor de cromo a 0,1-0,2 mg/l. Alcançaram, também, níveis de 30 mg/l de sólidos suspensos totais no efluente e uma lama espessada contendo de 2 a 15% de sólidos. O clarificador-espessador empregado nos testes possui um diâmetro de 18,3 cm. O efluente que chega a estação de tratamento é anteriormente equalizado a fim de evitar problemas com excessivas flutuações nas concentrações dos metais. O esquema do processo pode ser visto na figura 2.11 e prevê uma centrifugação do "underflow" do espessador (lama) a fim de reduzir o teor de umidade dos sólidos antes de dispô-los no solo. O efluente líquido passa, antes de ser lançado a rede municipal, por filtros de terra diatomácea com a finalidade de reduzir cor e odor. A taxa de clarificação foi de 174 m³/m².dia e a de espessamento de 49 kg/dia.m².

A maioria das plantas de tratamento de efluentes metálicos utilizam primeiro um sedimentador-floculador (24)(12) (27) (28), após o qual o sobrenadante é dirigido a um filtro de areia, de pressão, ou a vácuo (24)(28)(12) e a lama residual encaminhada a um espessador e, posteriormente, lançada em lagoas ou ao solo (24)(12)(28). Mediante esta seqüência de processos

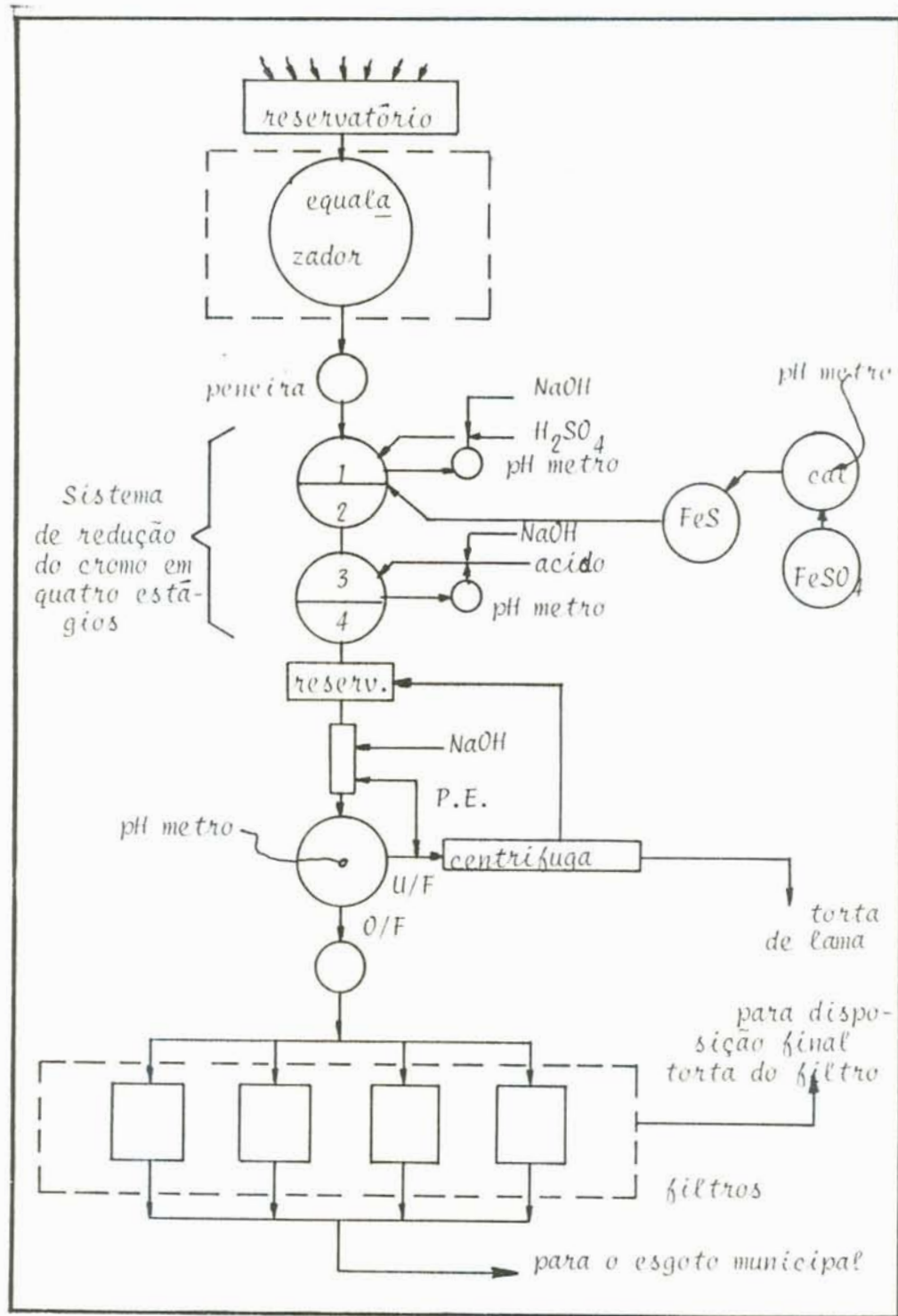


FIGURA 2.11 - Diagrama esquemático do tratamento proposto para a redução do cromo VI pelo método Sulfex. (18)

atinge-se os padrões permitidos para o lançamento de efluentes contendo metais pesados.

A filtração é um processo cujos parâmetros principais são a distribuição de tamanho das partículas, o tamanho médio das mesmas e a compressibilidade da lama. Knocke, Glosch e Novak (29) estudaram as características da filtração a vácuo (15 in Hg) de hidróxidos metálicos, em funil de Buchner padrão. Os resultados obtidos mostraram que as lamas de hidróxido de cromo, em pH na faixa de 7 a 9,5, apresentam resistência específica de 5 a $50 \cdot 10^{11}$ m/kg; 19,5 a 28,5% de sólidos na torta formada, flocos com tamanho médio de 17 a 52 microns e uma turbidez do filtrado bastante elevada. Segundo os autores, as lamas de hidróxido de cromo são as que exibem maiores problemas de penetração dos sólidos através do papel filtro durante a filtração a vácuo. Mais de 60% dos sólidos iniciais freqüentemente penetram o meio filtrante. Este fato não é explicado simplesmente pela passagem dos flocos através do papel, uma vez que o tamanho médio das partículas é superior ao tamanho dos poros do meio filtrante. Assim, explica-se o fenômeno pela ruptura dos flocos devido a baixa força cisalhante necessária para desagregar as partículas em unidades primárias. Desta maneira eles podem atravessar o meio filtrante. A minimização do problema foi conseguida pela adição de pequenas doses de polieletrólito, baixando a turbidez residual para valores da ordem de 1 a 2 FTU.

Maruyama e Hannah (30) estudaram a remoção de metais através de três processos físico-químicos. Um esquema da planta piloto por eles utilizada é apresentado na figura 2.12. A planta consiste de um misturador rápido, um floculador, um tanque de sedimentação com coleta do lodo (1º processo físico-químico), um filtro contendo carvão antracitoso com armazenagem da água de lavagem (2º processo físico-químico) e, por fim, duas colunas contendo 5,5 m de carvão ativado (3º processo físico-químico). A adição dos coagulantes sulfato férrico, cal, ou ambos é feita no misturador flash, tabela 2.5.

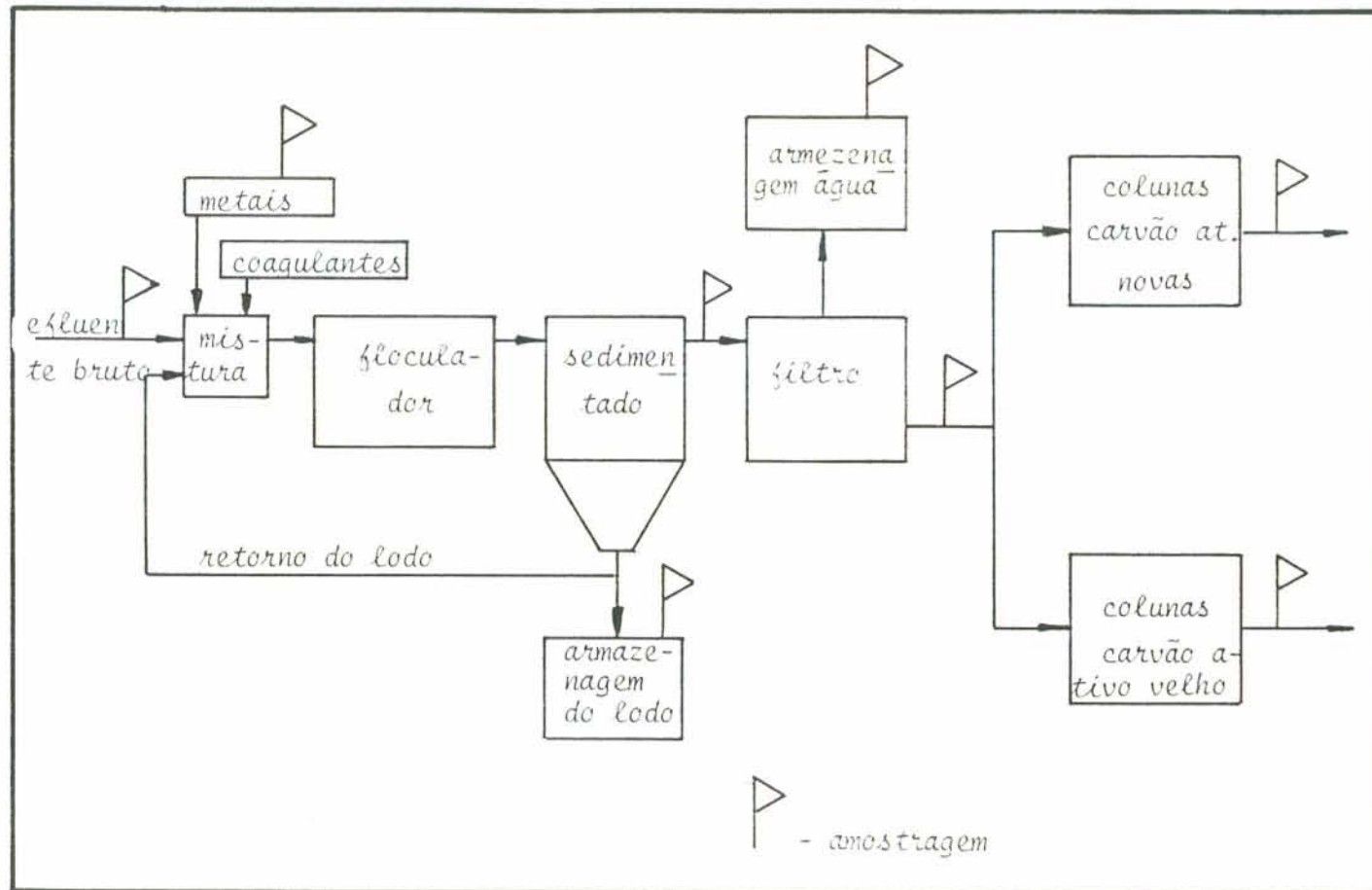


FIGURA 2.12 - Esquema da planta piloto empregada no tratamento de efluentes metálicos. (30)

Tabela 2.5 - Condições Típicas de Operação

Planta	Sistema	Coagulante	pH
1	Ferro	Sulfato férrico, 45 mg/l Fe	6,0
2	Baixa Cal	Cal 260 mg/l	
		Sulfato férrico, 20 mg Fe/l	10,0
3	Alto Cal	Cal 600 mg/l	11,5

O cromo III precipitado nos três sistemas é facilmente recuperado pelos processos de sedimentação e filtração. Aproximadamente, 99% é removido por estes processos, figura 2.13. No entanto, como era de se esperar o cromo VI não precipita e a remoção mais elevada, (63%) é conseguida quando se utiliza o processo contendo ferro, figura 2.14. A questão da adsorção em carvão ativo será apresentada no item seguinte.

Grievess e Lee (31) estudaram a flotação contínua de precipitados de hidróxido de cromo em colunas com difusores de vidro sinterizado contendo uma porosidade de 50 microns. A solução contendo de 50 a 125 mg Cr VI por litro é reduzida com sulfito de sódio (2:1) em pH 2-3. Após a elevação do pH adicionavam o coletor-espumante dodecilsulfato de sódio. O diagrama esquemático dos aparelhos experimentais é visto na figura 2.15.

Os testes mostram que a concentração do Cr no efluente é virtualmente independente do fluxo de ar e da altura acima da interface espuma-suspensão. Mostram, também, que é uma função linear de taxa de alimentação de sólidos na coluna e da altura de líquido na coluna e uma função cúbica da concentração de coletor na alimentação. Utilizando duas colunas em série, os autores conseguiram baixar a concentração de Cr de 100 mg/l para 5 mg/l.

Nikahiro, Wakamatsu e Murai (32) também estudaram a flotação por ar disperso de hidróxido de cromo a partir de soluções contendo 1000 mg/l de Cr VI que eram reduzidos com uma solução de 10 g Fe II/l. Oleato de sódio (25 mg/l) e óleo de pinho (13 mg/l) foram empregados como coletor e espumante respectivamente.

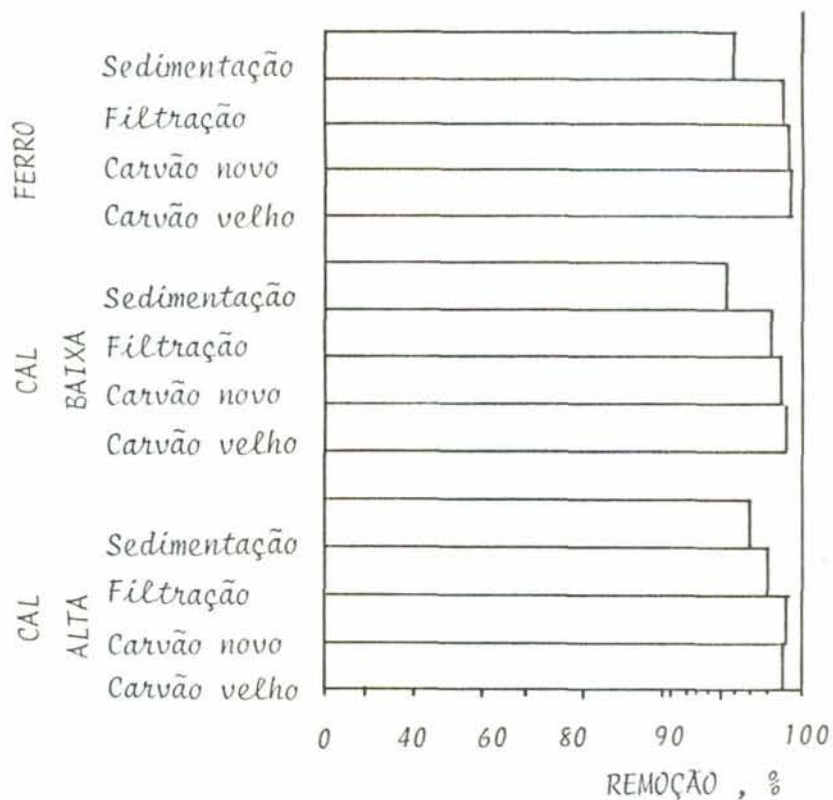


FIGURA 2.13 - Remoção do cromo III por diferentes processos. (30)

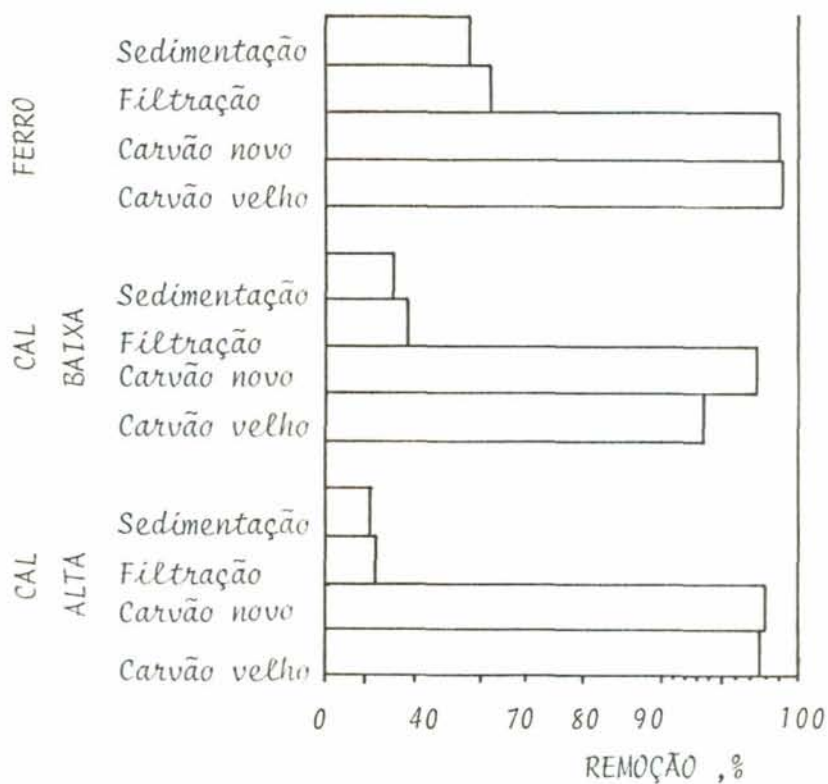


FIGURA 2.14 - Remoção do cromo VI por diferentes processos. (30)

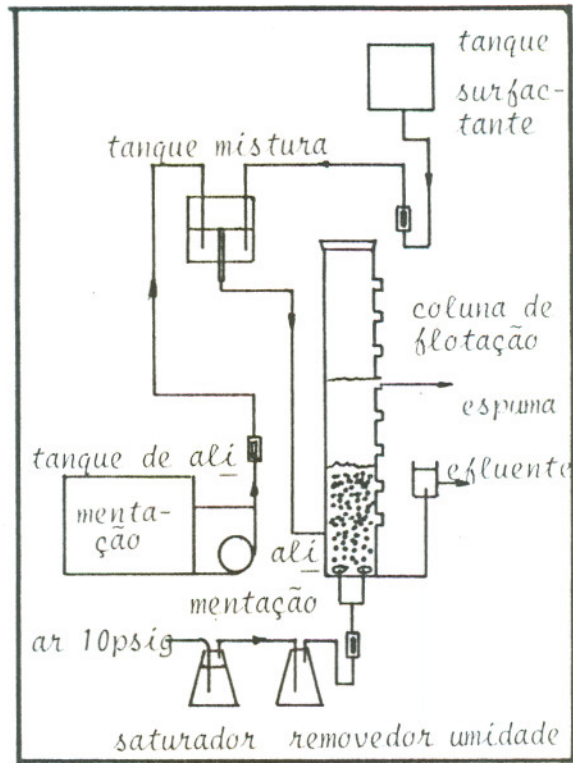


FIGURA 2.15 - Esquema de um tratamento por flotação por ar disperso. (31)

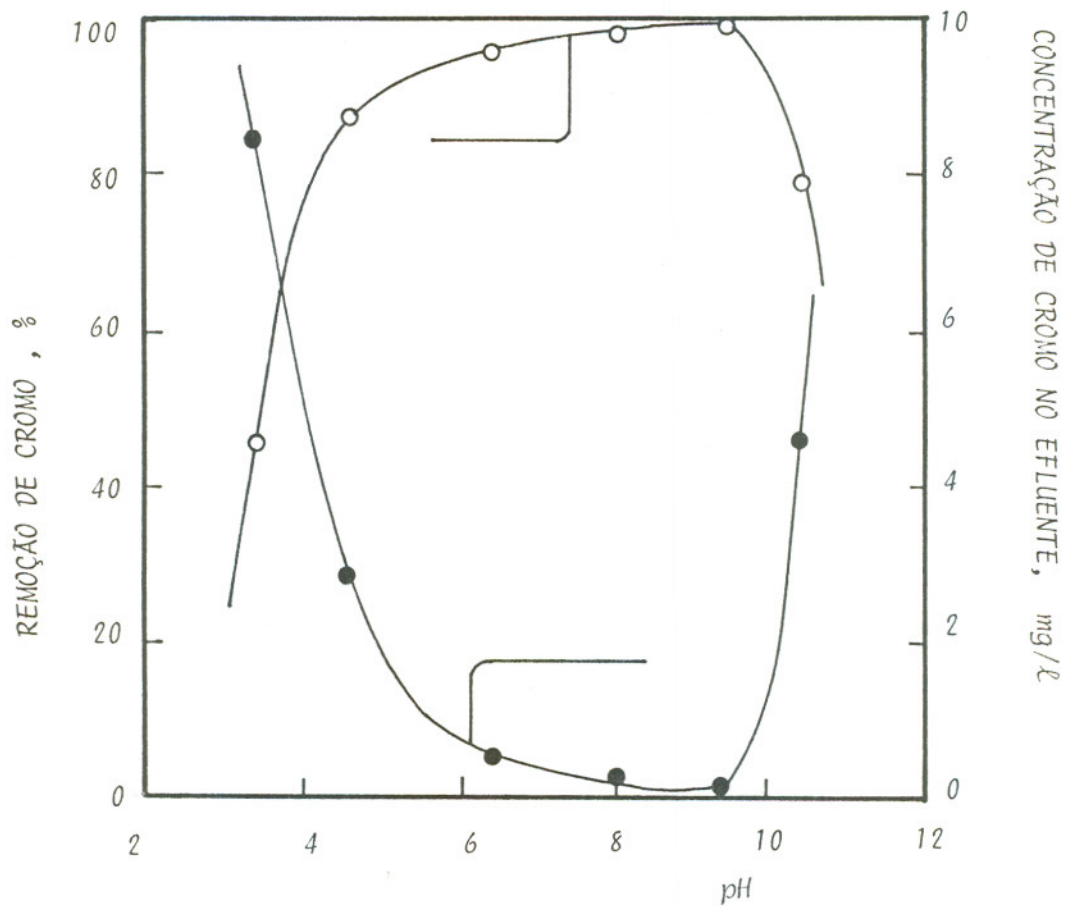


FIGURA 2.16 - Efeito do pH na remoção de cromo pelo processo de flotação por ar disperso. (32)

A figura 2.16 mostra os resultados obtidos da concentração residual de cromo no efluente e a recuperação do mesmo em função do pH. A faixa ótima de remoção foi de 6,0 a 9,5, com uma recuperação máxima em pH 9,0. As condições iniciais foram 10 mg Cr/l e 50 mg Fe/l.

As condições ideais para a flotação de precipitados de soluções contendo 10 mg/l de Cr foram acima de 15 mg/l de oleato de sódio e acima de 70 mg/l de Fe II.

Grievés e Bhattacharrya (51) estudaram a flotação por ar disperso de soluções de cromo VI em processos contínuos e descontínuos. Brometo de etilhexadecildimetilamônio (EHDA - Br) (tensoativo) foi adicionado às soluções contendo 0,46 mM CrO_4^- , em pH 3,6 utilizando água destilada. Os resultados mostraram uma remoção de 0,81 a 0,92 com razões de alimentação próximas a estequiométrica (1,14 mol $\text{EHDA}^-/\text{mol HCrO}_4^-$). Testes utilizando um polímero não-iônico (Dow N12) apresentaram um aumento na remoção do cromo.

A FAD de soluções contendo metais pesados não está sendo aplicada industrialmente, hoje. Entretanto alguns autores têm se dedicado ao seu estudo.

Este processo, que é estudado neste trabalho, consiste na geração de microbolhas ($d \approx 50 \text{ m}$), que se aderem à fase sólida em suspensão, formando agregados menos densos do que a água. Estes agregados levitam até a superfície do líquido.

A eficiência da FAD depende, basicamente, da dissolução do ar na água, da redução da pressão e da adesão bolha-partícula.

A dissolução do ar é a etapa que determina qual a quantidade disponível de ar à flotação, e é dada pela lei de Henry. Esta lei estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão a qual está submetido o líquido.

A água contida no saturador (recipiente pressurizado que armazena a água que alimentará a célula de flotação) pode ser saturada através do simples borbulhamento do ar na água, utilizando difusores, pela injeção de ar na sucção da bomba que alimenta o saturador, ou através de uma coluna de adsorção, on

de a água cruza a coluna recheada de anéis Raschig, na qual é mantida uma atmosfera pressurizada pelo ar (46).

A redução da pressão mantida no saturador é uma das etapas importantes da FAD, pois dela depende a formação das microbolhas. Assim, entre o saturador e a célula deve existir algum aparelho que cause uma brusca redução da pressão. A cavitação aí existente é a responsável pela formação destas microbolhas. Estudos realizados, por diversos autores e resumidos por Solari (54) mostram que o desenho do redutor de pressão exerce influência na quantidade de ar dissolvido que é liberado a partir da água saturada.

A última etapa decisiva na FAD é a adesão microbolha-partícula. Este processo pode ocorrer a partir da colisão entre microbolha e partícula ou pela liberação direta da fase gasosa nos sólidos, a partir da oclusão física das bolhas ascendentes nos agregados ou a partir da adsorção de bolhas em um floco em formação.

Estudos mostraram que a adesão microbolha-partícula se dá preferencial pela colisão entre estas, e que a contribuição devido a liberação direta das bolhas no sólido é pequena (45).

A FAD tem sido aplicada em inúmeros processos, seja para recuperar produtos, clarificar águas e efluentes, espessar lodos ou recuperar energia. Alguns exemplos (13) são: a recuperação de graxas ou gorduras em matadouros ou frigoríficos, recuperação de fibras sintéticas, águas e calor na indústria do papel e da lã, espessamento de lodos em sistemas de tratamento de esgotos municipais e industriais.

Grievess e Bhattacharrya (51) estudaram, também, a FAD de soluções de cromo VI utilizando uma coluna de 28 cm de diâmetro com 121 cm de coluna líquida. As condições ótimas de operação foram: Dow N12, 1,5 a 2,3% da concentração de cromo na alimentação, tempo de detenção 85 min, razão de reciclo 17%, razão concentração tensoativo/partículas na alimentação 1,05. Nestas condições recuperações de 94% eram alcançadas.

Estudos contínuos e descontínuos de flotação foram feitos reduzindo o cromo VI a III com NaHSO_3 em pH 2,5 a 3,0, utilizando tensoativo dodecilsulfonato de sódio. Os resultados obtidos revelam 98% de recuperação.

Pearson e Shirley (8) estudaram a FAD de soluções de cromo III sintéticos e posteriormente utilizaram efluentes reais.

Resultados satisfatórios foram obtidos utilizando um tensoativo amínico.

2.2. CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Existem diferentes processos pelos quais é possível concentrar uma solução. Alguns deles são: a evaporação, onde o solvente da solução é evaporado e o líquido residual, então concentrado pode ser reutilizado; troca iônica, onde os cátions (Cr III; Cr VI) são recuperados através de uma resina trocadora de cátions, ou os ânions (impurezas da solução) são removidos por uma resina trocadora de ânions; adsorção, onde um leito sólido com grande superfície específica retém o metal da solução por interações físico-químicas do substrato com o metal; etc.

2.2.1 Troca iônica

O cromo na forma hexavalente pode ser efetivamente recuperado através da troca iônica para a reutilização da solução rica em cromatos.

Resinas trocadoras de cátions podem ser aplicadas para remoção de cromo trivalente, e resinas trocadoras de ânions para a remoção de cromatos e dicromatos. Quando ocorre a exaustão da resina, esta é regenerada e o cromato de sódio formado é então elutriado da resina. A regeneração da resina é geralmente feita com hidróxido de sódio.

No tratamento de despejos por troca iônica, o pH é um fator crítico. Em despejos em que o pH é inferior a 4,0, a força oxidante do ácido crômico começa a atacar a resina. Em pH superior a 6,0, a razão dicromato aumenta. Muitas resinas trocadoras de ânions são menos seletivas para o dicromato, e por isso podem ocorrer perdas de cromo (33).

Soria e Chavarria (22) recomendam a diluição das soluções quando a concentração de ácido crômico nestes ultrapassar 125 g/l, fato que poderia resultar em um ataque a resina.

A principal vantagem da troca iônica é a recuperação do metal e o reaproveitamento da água no processo industrial (33).

Não existem muitas informações disponíveis na literatura técnica sobre a remoção do cromo trivalente por troca iônica. Isso ocorre devido a maioria dos efluentes conterem o cromo na forma hexavalente, sendo então sua recuperação preferida.

Nashod (34) apresenta duas razões para a utilização da troca iônica para recuperar cromo trivalente. A primeira é a recuperação dos banhos de ácido crômico por meio da passagem da solução através de uma resina catiônica para remover contaminantes metálicos, tais como ferro, alumínio e cromo trivalente. Esse processo purificará a solução de ácido crômico, que poderá ser reutilizada. A segunda é a descontaminação completa das águas de lavagem, que ao passarem por resina catiônicas e aniônicas, onde as espécies de cromo são removidas, permitindo, assim, uma recirculação dessas águas.

Armstrong (35) estudou a possibilidade de concentrar cromatos das águas de lavagem em resinas aniônicas fortemente alcalinas. Assim, as águas de lavagem eram recirculadas através de um leito com 0,28 m³ contendo a resina aniônica e posteriormente voltava ao tanque de enxágüe, passando por uma resina trocadora de cátions. Desta forma o ácido crômico é concentrado na resina aniônica durante o primeiro estágio de desmineralização e o alumínio e outros íons positivos são removidos na resina catiônica. O sistema opera em circuito fechado.

A análise econômica feita pelo autor mostra que utilizando-se resinas trocadoras de íons consegue-se uma economia de recursos financeiros, crédito de US\$ 2,60/m³ de solução, enquanto que se o efluente fosse tratado por precipitação e sedimentação haveria um gasto (déficit) de US\$ 25,53/m³ de solução.

Yeats (36) apresenta estudo do tratamento de efluentes do Hurd Lock Manufacturing Company utilizando resinas trocadoras de cátions (Asberlite XE-318) como recurso para o polimento final de seus efluentes. Utiliza, desta forma, dois estágios de

colunas em série (uma com resina H^+ e outra Na^+). Estas resinas são capazes de depurar o efluente produzido em uma semana sem ser regenerada. Entretanto, quando os efluentes contendo zinco eram processados, torna-se necessária a utilização de mais uma coluna de resina catiônica na forma H^+ a fim de remover todos os traços de metais provenientes do filtrado. Desta forma a análise do conteúdo de metais no efluente está abaixo dos níveis permitidos pelas normas.

2.2.2 Evaporação

O processo de recuperação do cromo por evaporação é uma tecnologia utilizada, com esse fim, para as águas de lavagem das indústrias de acabamento de metais. A evaporação é conseguida aquecendo-se o efluente e vaporizando o solvente, até que haja uma concentração de cromo que permita sua reutilização nas operações de acabamento.

Devido aos custos de operação, os evaporadores não são normalmente considerados para a recuperação de cromo em despejos diluídos. No caso das indústrias de acabamento o uso de sistemas em contra-corrente pode aumentar a concentração de cromo para valores nos quais a evaporação poderá ser considerada. A figura 2.17 mostra um esquema de recuperação que pode ser utilizado para recuperar cromo das águas de lavagem de um sistema em contra-corrente contendo três estágios. A alimentação do evaporador é efetuada a partir do terceiro estágio da lavagem. O cromo, é então, concentrado no evaporador e reaproveitado na solução do banho. O vapor d'água é condensado e reutilizado nas águas de lavagem.

Na prática, no entanto, a maior desvantagem da evaporação é que, além do ácido crômico, todos os constituintes indesejáveis do despejo também são retidos no produto concentrado(33).

Hutt (37) utiliza a evaporação na concentração do ácido crômico e quando são atingidos os limites permitidos de cromo trivalente e de ferro, então procede a remoção destas impurezas por troca iônica.

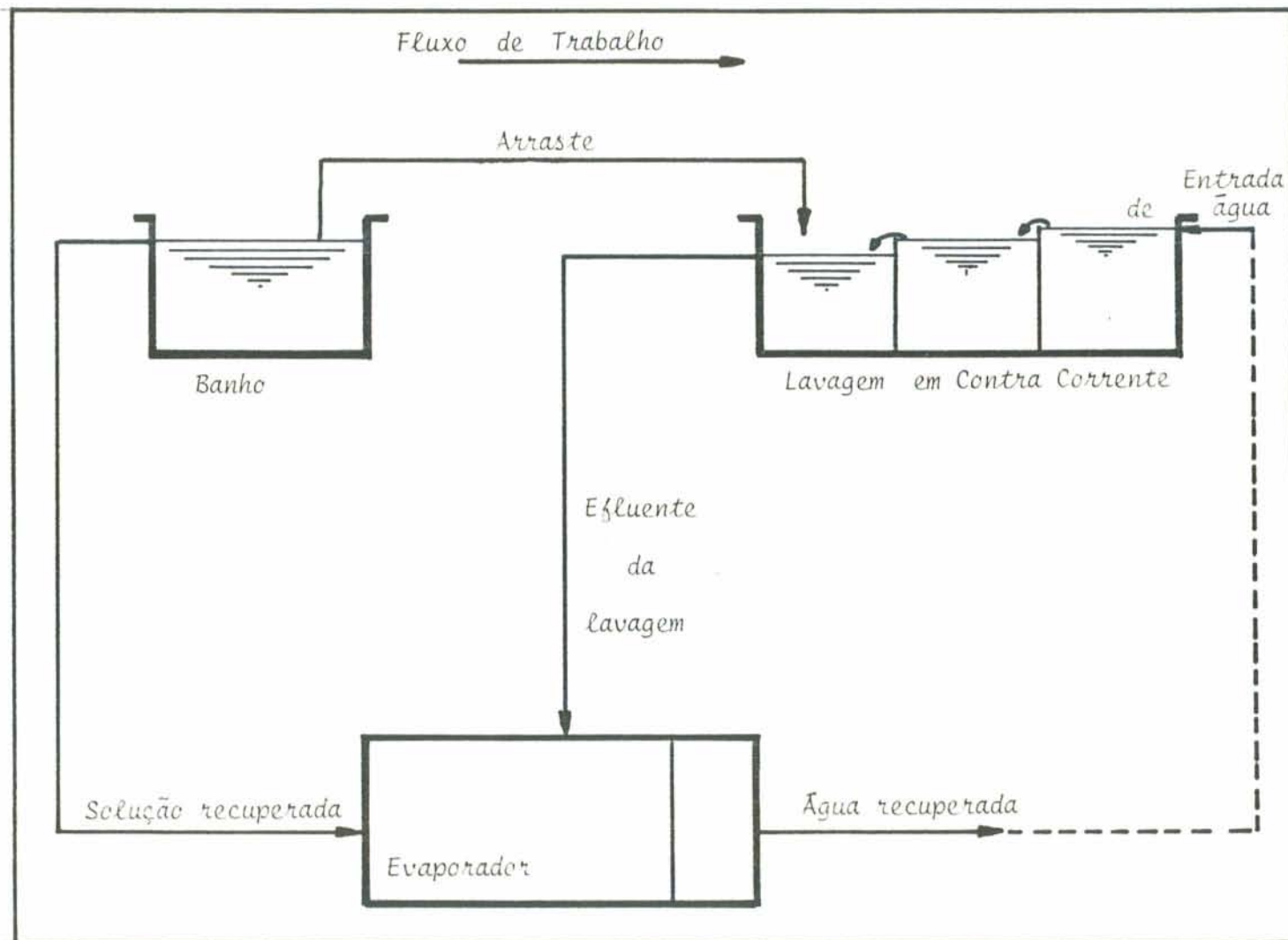


FIGURA 2.17 - Esquema de um tratamento por evaporação. (33)

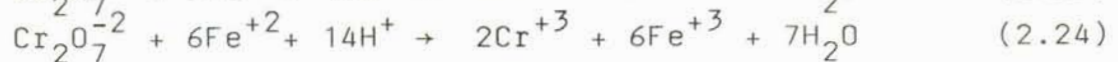
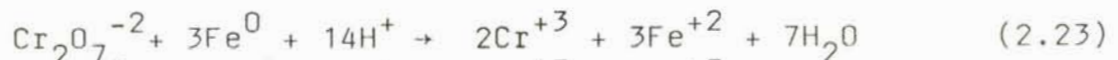
2.2.3 Redução eletroquímica

A redução do cromo hexavalente para a forma trivalente tem sido aplicada com êxito, num processo eletroquímico de tratamento denominado cementação (33).

O despejo a ser tratado passa através de uma câmara eletrolítica contendo eletrodos de ferro. Uma corrente contínua passa pelos eletrodos e o ânodo se corrói de acordo com a seguinte reação



O ferro II formado, e também o ferro elementar, reduz o cromo hexavalente a trivalente, de acordo com as seguintes reações:



A reação requer condições ácidas portanto depende do pH.

A figura 2.18 mostra um processo de redução eletroquímica de cromo. Reduções da ordem de 99,4% de cromo foram alcançadas com este processo (33).

2.2.4 Adsorção

Diferentes tipos de materiais tem sido estudados como substratos possíveis à remoção de metais pesados, de efluentes industriais. O mais comum é o carvão ativado, entretanto estudos com cinzas volantes e Wollastonita tem mostrado resultados interessantes.

Huang et alli (38) investigaram a remoção de cromo hexavalente, de soluções diluídas utilizando carvão ativado. Dois mecanismos de remoção foram observados. Primeiro, as espécies de cromo hexavalente eram removidas por adsorção na superfície interna do carvão e segundo através da redução para a forma trivalente na superfície externa do carvão. Verificaram ainda, em reatores descontínuos, que a remoção do cromo hexavalente dependia da concentração de Cr VI, pH, dosagem do carvão ativado e intensidade de mistura.

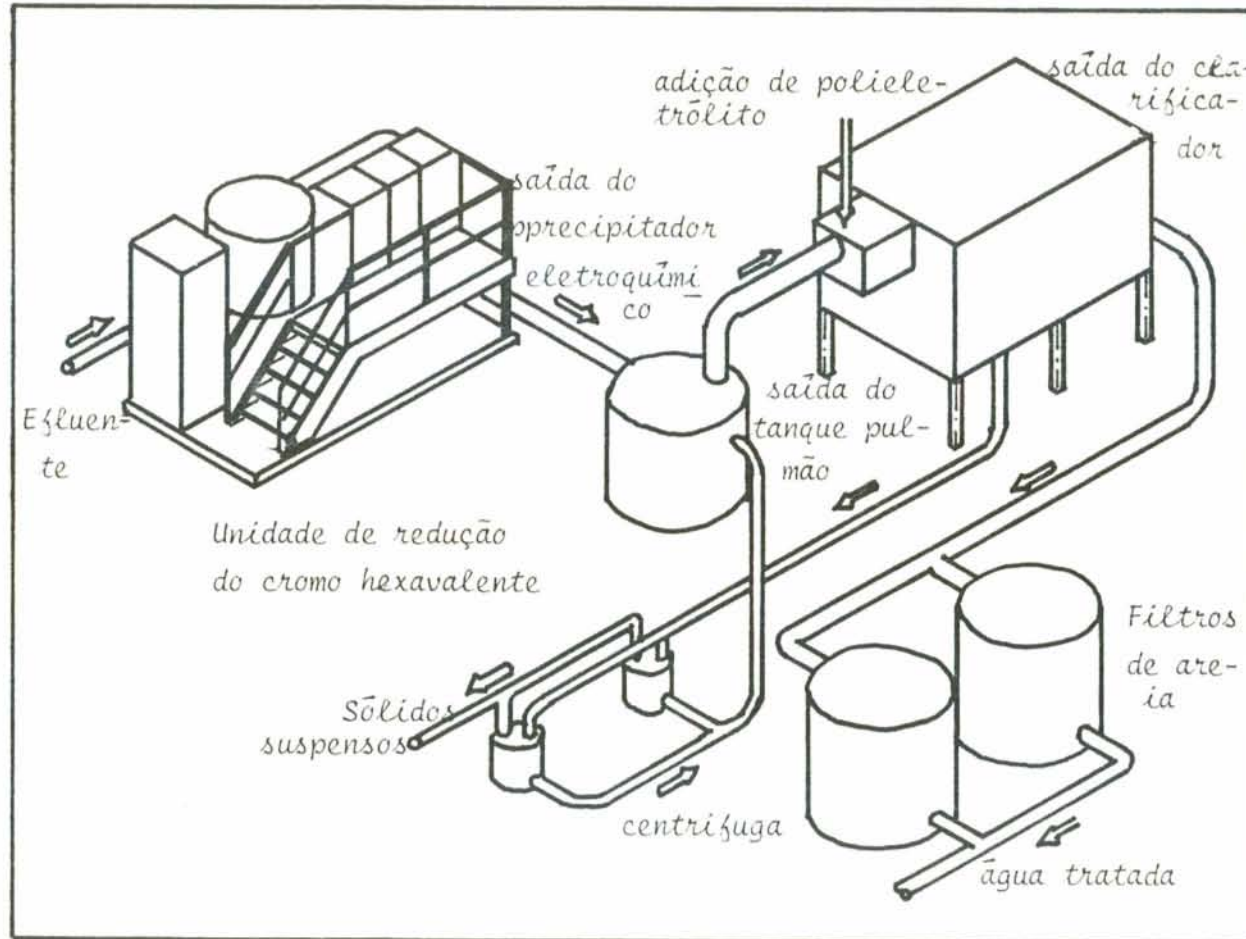


FIGURA 2.18 - Esquema do sistema de redução eletroquímica. (33)

Wu, Hsu e Huang (39) estudaram a remoção do cromo de soluções utilizando carvão ativo comercial, Calgon Filtrasorb 400, e três tipos de processos de regeneração: desorção cáustica, ativação térmica e uma combinação dos processos cáustico e térmico. A área superficial total é de 1050-1200 m²/g (N₂, método BET). Em condições favoráveis (1 hora, razão Cr VI/C menor do que 0,015 e pH 2,0) a remoção do cromo é completa. A taxa de remoção de cromo diminui com o aumento do pH e da razão Cr VI/C.

Quanto às técnicas de regeneração - cáustica (250 ml de NaOH 1% para cada 5 g de carvão usado por 24 h), térmica (secar ao ar a 103°C por 24 h, seguido por ativação do CO₂ a 95°C por 30 min, após sendo resfriado ao ar a temperatura ambiente por 24 h), e cáustico-térmico (ativação térmica seguida por desorção cáustica) - a última citada fornece os melhores resultados quanto a regeneração, mostrando que mais do que 97% da eficiência de remoção original é mantida através de 3 ciclos de regeneração.

Maruyama, Hannah e Cohen (30) estudaram a remoção de cromo III e VI utilizando carvão ativado granular conseguindo remoções de cromo da ordem de 98 a 99% tanto do tri como do hexavalente (figura 2.13 e 2.14).

Lanquette (40) aponta o carvão ativado granular como o melhor tipo, devido à possibilidade de regeneração e reuso, apesar do seu custo ser maior, enquanto o carvão em pó é difícil de reter, necessitando quase sempre ser removido do efluente por filtração ou coagulação.

Panday, Prasad e Singh (41) estudaram a remoção do cromo VI utilizando uma mistura de cinzas volantes e wollastonita (1:1). Os estudos analisam o efeito da concentração, do tempo de retenção, do pH e da temperatura. Soluções contendo $1,6 \cdot 10^{-4}$ M de dicromato de potássio atingem 100% de remoção utilizando 4,5 g da mistura de adsorvente (1:1) a 30°C e pH = 2,0.

Os estudos da adsorção mostram que a isoterma de Langmuir é perfeitamente aplicável neste caso. Assim, existe a formação de uma monocamada de íons recobrando a superfície do adsorvente. A elevação da temperatura acarreta uma diminuição na remoção do cromo, devido ao aumento que ocorre na energia térmica do adsorvente. A desorção é bastante dependente do pH mas não é ne-

cessariamente de natureza reversível.

Amaral (42) estudou a utilização do coque poroso - matéria prima rejeitada pelas indústrias siderúrgicas - no tratamento de efluentes contendo metais pesados (Cr VI, Zn II, Pb II, Cd II). No que se refere ao cromo VI os resultados mostraram que a sua utilização, como polimento final, é perfeitamente viável. O cromo VI adsorvido pode ser recuperado sob a forma trivalente usando uma solução de ácido sulfúrico 1 N por vários ciclos consecutivos.

Segundo a autora, o custo do tratamento pelo coque poroso equipara-se à precipitação química possuindo vantagens adicionais e um investimento inicial menor.

2.3 OUTROS MÉTODOS

Neste item podem ser agrupados métodos que ainda se encontram em fase de estudos, como: osmose reversa, eletrodialise, extração líquido/líquido, etc.

2.3.1 Extração líquido/líquido

Em princípio, a extração líquido/líquido é um sistema de duas fases, constituída inicialmente por uma solução em fase aquosa contendo o íon metálico e por uma fase orgânica contendo o agente quelante. Segue-se uma agitação intensa e a separação das duas fases, cada íon metálico se dividirá entre as fases aquosa e orgânica. A percentagem extraída é função do pH da solução, do estado de valência do metal e de vários outros parâmetros metal-quelato-solvente.

Os agentes quelantes normalmente utilizados são: tenoyl-trifluoroacetona, acetilacetona, benzoilacetona, ditizona, cupferron, dietilditiocarbamato, 8-hidroxiquinolina. Um esquema do processo de extração líquido/líquido é mostrado na figura 2.19.

Knocke, Clevenger e Novak (29) colocam que estudos de extração do cromo são feitas para a forma trivalente e que geralmente ocorre na forma hexavalente em banhos de eletrodeposição. Assim o cromo teria que ser primeiramente reduzido a forma trivalente, ser extraído e, posteriormente, oxidado a forma hexava

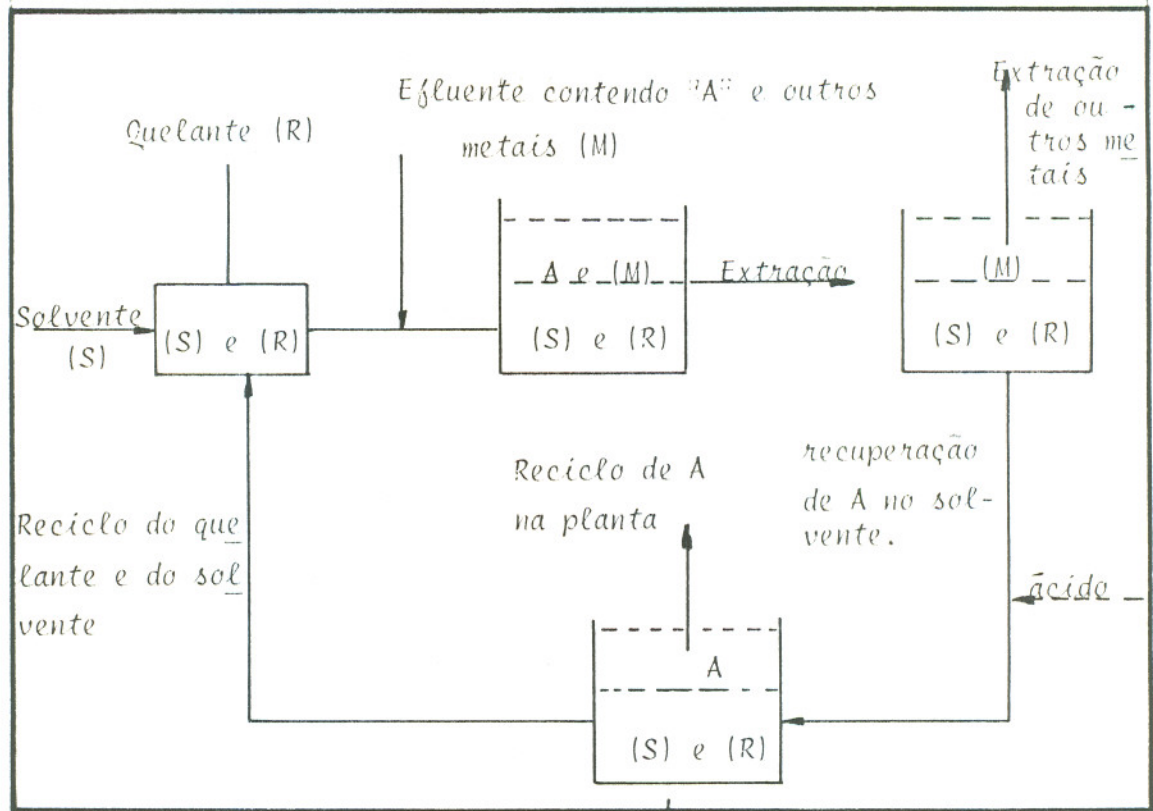


FIGURA 2.19 - Esquema de um sistema de extração líquido-líquido. (29)

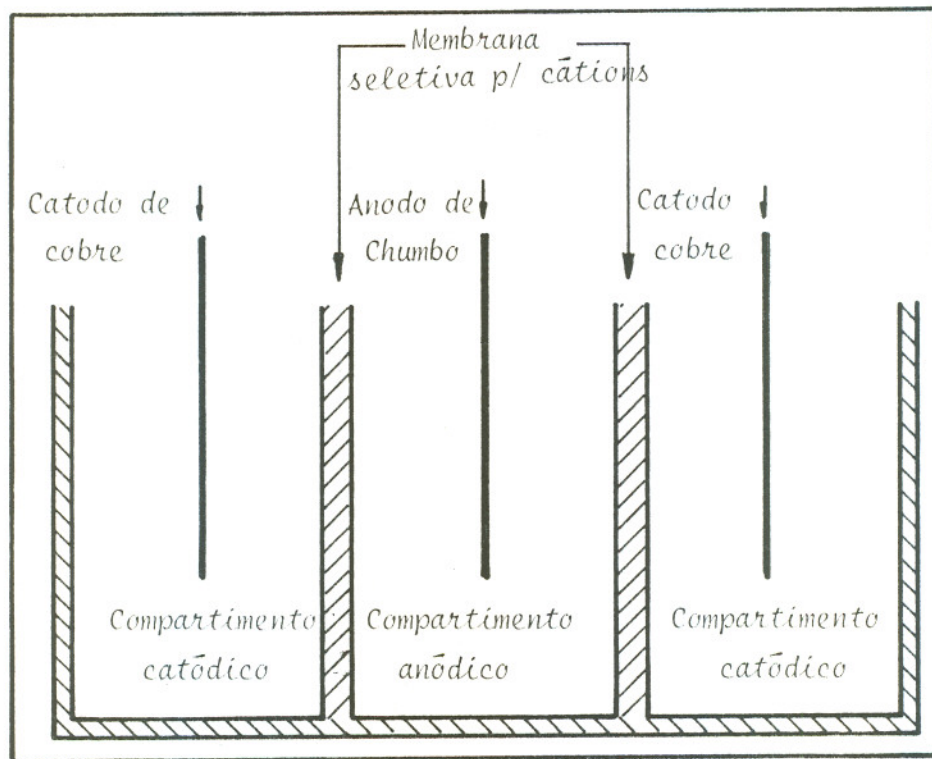


FIGURA 2.20 - Diagrama da célula de eletrodialise. (43)

lente e então reutilizado nos banhos. No entanto, o número de passos necessários e o custo com reagentes não justificam economicamente o processo.

2.3.2 Eletrodiálise

Alguns métodos eletrolíticos tem sido empregados no ciclo de soluções contendo cromo.

Soboroff, Troyer e Cochram (43) comentam que células de eletrodiálise adaptadas com membranas seletivas a cátions tem sido usadas na separação do cobre do ácido crômico. O cobre é então recuperado por eletroobtenção em uma unidade separada. Mencionam, ainda, que a redução do cromo VI a III pode ser conseguida no compartimento do cátodo na célula diafragma. Quando todo o cromo VI é reduzido, o cobre é depositado no cátodo. A solução pobre em cobre é então usada como anólito e o cromo III reoxidado a VI.

Os autores citados testaram a utilização de célula diafragma com membranas seletivas a cátions. A solução de cromo era colocada no compartimento do ânodo onde o Cr III era oxidado a VI. A concentração efetiva de ácido era incrementada até atingir valores comparáveis à solução inicial. Essencialmente todo o cobre é recuperado no cátodo. As soluções continham cromo VI na faixa de 0,21 a 42 g/l e Cr VI na de 17-45 g/l. A figura 2.20 mostra um esquema da célula. O compartimento do ânodo contém as membranas seletivas aos cátions que permitem a migração dos íons sem mistura do anólito (solução de cromo) ao católito (180 g/l H_2SO_4). Os ânodos e cátodos empregados eram respectivamente de chumbo e cobre. A densidade de corrente catódica era de 2,15 A/dm². As membranas usadas foram "Ionics tipo 61" e Nafion. Os resultados apresentam 100% de oxidação do cromo III a VI enquanto quantidades substanciais de cobre e zinco são removidas. A energia requerida é estimada em não mais de 6,6 Kwh/Kg de dicromato de sódio regenerado. Um fluxograma do processo é mostrado na figura 2.21.

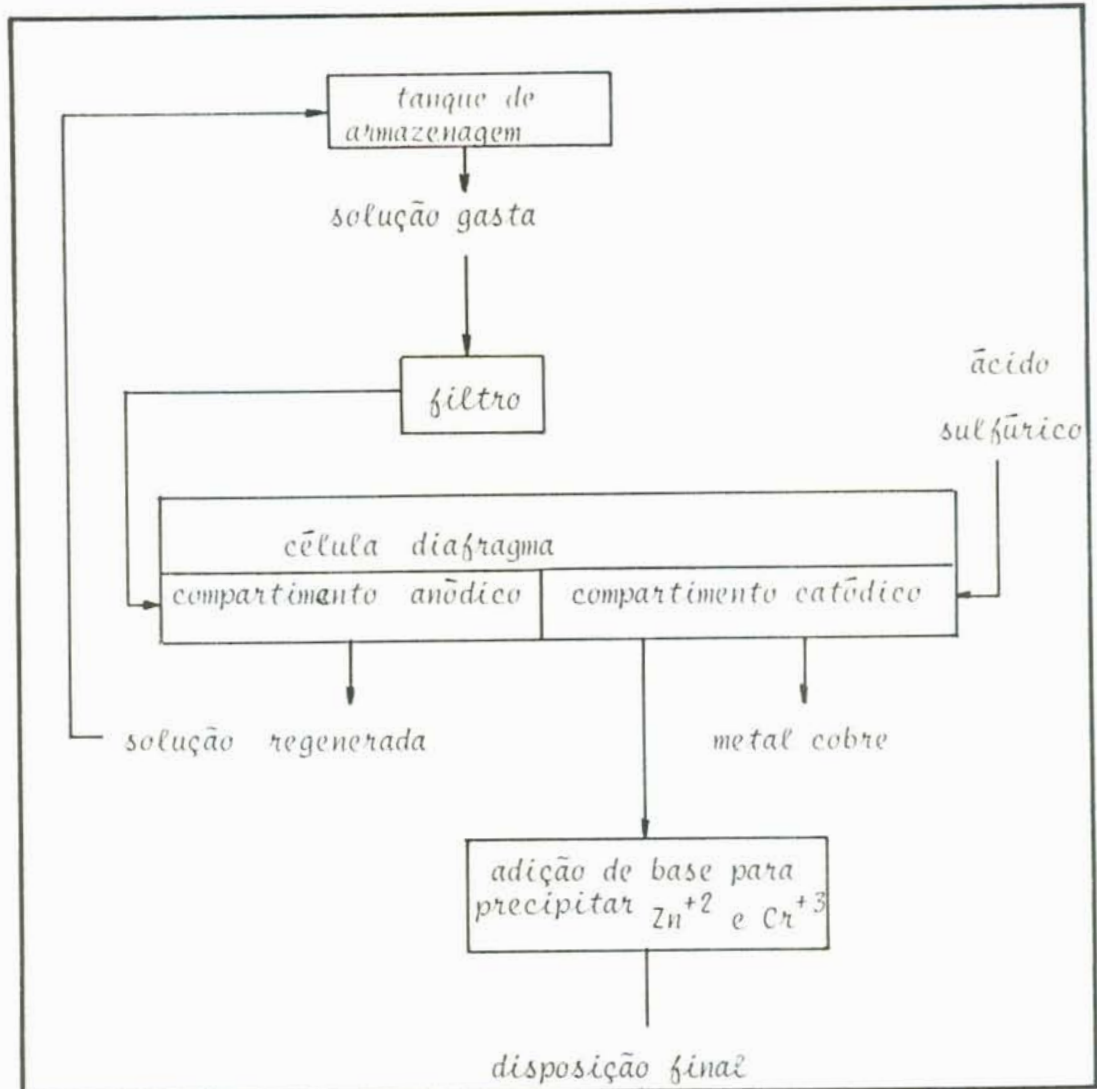


FIGURA 2.21 - Fluxograma da oxidação eletrolítica do cromo III com remoção simultânea do cobre e do zinco. (43)

2.3.3 Osmose Reversa

É um processo de separação que utiliza uma membrana semi permeável que separa seletivamente a corrente de alimentação em duas, uma purificada (a que cruzou a membrana) e a outra con centrada. Existem três tipos principais de módulos de membranas comercialmente viáveis: a tubular, a espiral sinuosa, e a "fibra-oca". Os módulos tubulares não são suscetíveis a entupimentos por sólidos suspensos e podem operar a altas pressões, mas sua necessidade de espaço (m^3/m^2 área da membrana) é relativamente alta e seu custo aproximadamente cinco vezes o das outras, para um fluxo equivalente de líquido permeabilizado. Os módulos na forma de fibras ocas são idênticos em custo aos espirais para uma produção equivalente. No entanto, a forma de fibras ocas possui uma menor necessidade de espaço por unidade de líquido permeabilizado produzido, enquanto que os módulos espiralados tem menos susceptibilidade ao entupimento por sólidos suspensos.

A membrana mais comum é a de triacetato de celulose, porém limita-se a faixa de pH de 2,5 a 7,0. Existe, também, a membrana de poliamida (Dupont), porém somente na forma de "fi bras ocas". Esta exibe um alto fluxo e alta rejeição, mas tra balha em pHs na faixa de 4 a 11.

A osmose reversa possui algumas vantagens como: baixo custo energético, apenas para bombeamento; baixo custo de mão-de-obra, é completamente automatizado e simples de operar; requer pouco espaço, por se compacto e operar continuamente. Entretanto, trabalha em faixa de pH limitada (2,5 a 11), é incapaz de concentrar soluções a níveis elevados, algumas moléculas não ionizadas não são completamente rejeitadas e, o mais importante, é que a performance da membrana diminui com o tempo requerendo trocas periódicas.

McNulty e Hoover (44) estudaram a aplicação de diversos tipos de membranas na concentração de soluções de ácido crômico. Os testes utilizavam reciclo total ao tanque de alimentação e as pressões de operação, a 25°C, aplicada a cada tipo de membra-

na testada são mostradas na tabela 2.6. A duração destes era de 1000 horas de operação, sendo que nas primeiras 500 h utilizava-se 5% da concentração e nas 500 h seguintes 25%. Os padrões obtidos para a comparação são apresentados na tabela 2.7.

Os resultados obtidos mostram que com as membranas NS 100, NS200 e CA a rejeição ocorrida durante os testes com 5% da concentração diminui e o nível de fluxo aumentou com o tempo de operação. Este fato é característico de membranas quando ocorre a degradação de suas superfícies. Entretanto, com as membranas PA300 e PBIL tal fato não se deu. Estas duas últimas apresentaram uma performance estável durante os testes de vida com ácido crômico e 5% da concentração.

Testes de duração da vida útil destas membranas com o ácido crômico proveniente de águas de lavagem com 5 e 25% da concentração (pH 1,1-1,2) são mostrados nas tabelas 2.8 e 2.9 respectivamente. Observa-se claramente, pelas tabelas citadas, que a única membrana capaz de tratar o ácido crômico nestas condições é a PA300. A membrana PBIL que havia apresentado bons resultados nos testes com 5% não o fez para os testes com 25% da concentração

Tabela 2.6 - Valores de pressão de operação e da taxa de recirculação empregados para cada tipo de membrana testada. (44)

Membrana	Pressão de Operação atm	Taxa de recirculação 1 pm
PA 300	54,4	1,1
PBIL	54,4	1,1
NS100	40,8	1,9
NS200 (fibra)	54,4	1,9
CA	40,8	1,9

Tabela 2.7 - Valores padrão de fluxo das membranas e da condutividade rejeitada anterior à exposição de 5 e 25% de diluição dos banhos de eletrodeposição. (44)

Tipo de membrana	H ₂ CrO ₄ 5% fluxo/rejeito	H ₂ CrO ₄ 25% fluxo/rejeito
PA300	16,3 / 97,3	14,5 / 96,8
PBIL	19,0 / 97,7	10,4 / 97,2
NS100	11,7 / 84,0	49,4 / 45,0
NS200 (fibra)	20,8 / 86,7	-
CA	17,3 / 96,9	22,6 / 89,7

Tabela 2.8 - Performance das membranas durante os testes de vida útil com ácido crômico de águas de lavagem com 5% da concentração (pH 1,3-1,7) (44).

Membrana	Parâmetro de Performance	Nível	Nível	Nível
		a 24h	a 250h	a 500h
PA 300	Condutividade rejeitada	97,9	97,8	97,5
	Cromo VI rejeitado	98,8	98,9	98,6
	Fluxo l/m ² h	13	17	15
PBIL	Condutividade rejeitada	95,0	95,0	94,1
	Cromo VI rejeitado	96,8	96,6	96,3
	Fluxo l/m ² h	6,5	12	15
NS100	Condutividade rejeitada	43,3	23,1	22,7
	Cromo VI rejeitado	51,0	42,9	67,4
	Fluxo l/m ² h	17	61	75
NS200	Condutividade rejeitada	28,3	0,0	0,0
	Cromo VI rejeitado	25,8	11,4	18,0
	Fluxo l/m ² h	17	140	150
CA	Condutividade rejeitada	96,2	88,5	31,8
	Cromo VI rejeitado	97,3	91,4	42,0
	Fluxo l/m ² h	19	46	102

Tabela 2.9 - Performance das membranas durante os testes de vida útil com ácido crômico de águas de lavagem com 25% da concentração (pH 1,1-1,2). (44)

Membrana	Parâmetro de Performance	Nível	Nível	Nível
		a 24h	a 250h	a 500h
PA300	Condutividade rejeitada	95,9	97,3	97,5
	Cromo VI rejeitado	97,9	99,1	98,8
	Fluxo l/m ² h	9,2	4,2	5,3
PBIL	Condutividade rejeitada	92,2	77,7	73,3
	Cromo VI rejeitado	96,1	90,8	83,4
	Fluxo l/m ² h	6,8	4,8	8,7
NS100	Condutividade rejeitada	15,7		
	Cromo VI rejeitado	33,2	teste descontínuo	
	Fluxo l/m ² h	72		
CA	Condutividade rejeitada	75,3		
	Cromo VI rejeitado	85,7	teste descontínuo	
	Fluxo l/m ² h	37		

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Soluções contendo 200 mg.l^{-1} de cromo III e cromo IV foram preparadas, respectivamente a partir de nitrato de cromo - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - da Riedel e de dicromato de potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - da Merk, ambos de grau analítico.

O ajuste de pH das soluções foi efetuado com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, no caso das soluções contendo Cr IV a acidificação foi feita com ácido sulfúrico.

Os floculantes poliméricos empregados foram o Superfloc A100 (aniônico) e o N1906 (não iônico) da American Cyanamid Company e o Magnafloc R365 (catiônico) da Allied Colloids, todos produtos comerciais e do tipo poliacrilamida.

Nos testes de FAD contínua foi empregado o tensoativo oleato de sódio p.a. da Carlo Erba e floculantes a base de amido de milho, Prosodene 30 e Acetilex das Refinarias de Milho S.A.

Os testes de sedimentação foram realizados em becker de 500 ml providos de uma abertura lateral para a coleta das amostras. A agitação do sistema foi feita com agitador magnético Fisatom e o pH foi ajustado por meio do pH-metro digital Hellige 760.

A unidade de FAD descontínua, fig. 3.1. é composta por uma célula de vidro de 800 ml e um saturador de aço de 2 litros de capacidade recoberto internamente com uma camada de epoxi. O aparelho redutor da pressão consiste em uma placa de bronze com orifício de 1 mm de diâmetro. O ar proveniente de um cilindro de ar comprimido é dissolvido sob pressão (pressão de saturação - ps) a uma vazão de 10 l.min^{-1} . Quando requerida, esta água saturada com ar era injetada à pressão de saturação na célula de flotação, através de uma válvula tipo venturi. Mediante este procedimento são produzidas bolhas de tamanho médio entre 50 e 100 μm (45). A agitação e o ajuste de

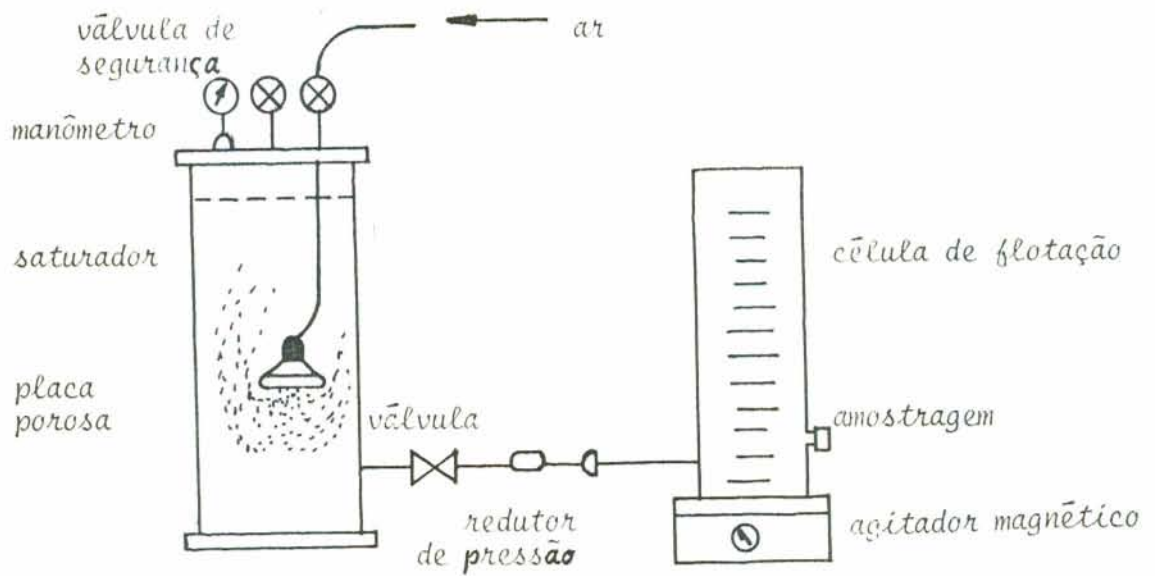


FIGURA 3.1 - Diagrama esquemático da unidade de flotação a ar dissolvido descontínuo.

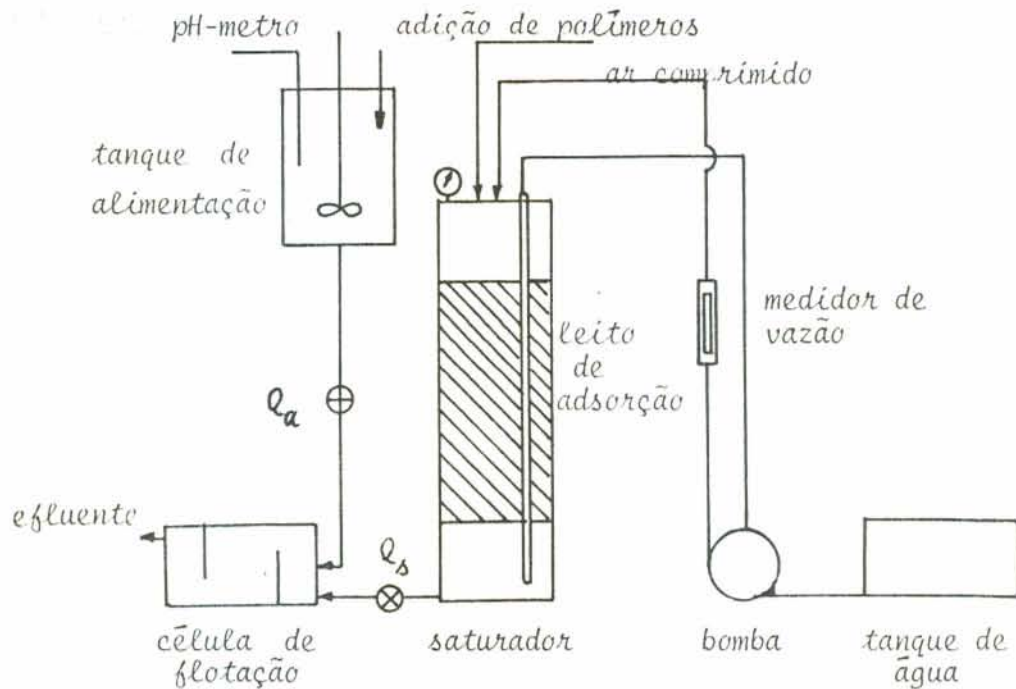


FIGURA 3.2 - Diagrama esquemático do sistema contínuo de flotação a ar dissolvido.

de pH foram feitos com os equipamentos citados anteriormente.

Na figura 3.2 apresenta-se a unidade de flotação por ar dissolvido contínua, que consta de um saturador de leito de adsorção projetado de acordo com o modelo sugerido por Bratby e Moraes (46), e por uma célula de flotação.

O saturador consiste de um cilindro com 0,10 m de diâmetro e 0,80 m de altura construído em aço inox 304 e recoberto com uma tinta anticorrosiva. Em seu interior 0,25 m acima da base inicia o leito de adsorção, constituído de anéis Raschig de PVC de 2 cm. O leito ocupa uma altura de aproximadamente - 0,45 m e é sustentado por um suporte metálico gradeado. O nível da água é controlado abaixo do leito de adsorção por dois eletrodos que fazem parte de uma bóia automática que está acoplada à bomba de alimentação. A água é alimentada no topo do saturador, através da bomba hidráulica (tipo turbina Schneider modelo BT-16) e distribuída sobre o leito de adsorção. Detalhes do saturador são vistos na fig. 3.3a.

O controle da vazão da água de alimentação é feito por um rotâmetro (Blue White Industries - modelo CF 45375L).

Ar proveniente de um compressor Schultz (2 l.min^{-1}) mantém a pressão de saturação e repõe o ar dissolvido na água de alimentação do saturador.

A água saturada sai pela base do saturador e atravessa uma placa de orifício similar à utilizada no sistema descontínuo, ocorrendo a formação de uma grande quantidade de pequenas bolhas que são injetadas na célula de flotação.

Dois tipos de células de flotação são empregadas. Uma colunar, feita em acrílico transparente possuindo $0,0177 \text{ m}^3$ de capacidade, uma altura de aproximadamente 1 m e um diâmetro de 0,15 m. Pontos de coleta estão dispostos a cada 0,10 m de altura da célula. A partir de 0,20 m a água saturada era injetada na célula, utilizando-se um cone com sua base virada para cima, que permitia a distribuição das microbolhas em toda a seção transversal da célula. A suspensão afluyente é alimentada logo acima a água saturada. O material flotado acumulava-se na parte superior da célula, e o efluente clarificado sai próximo a base da coluna.

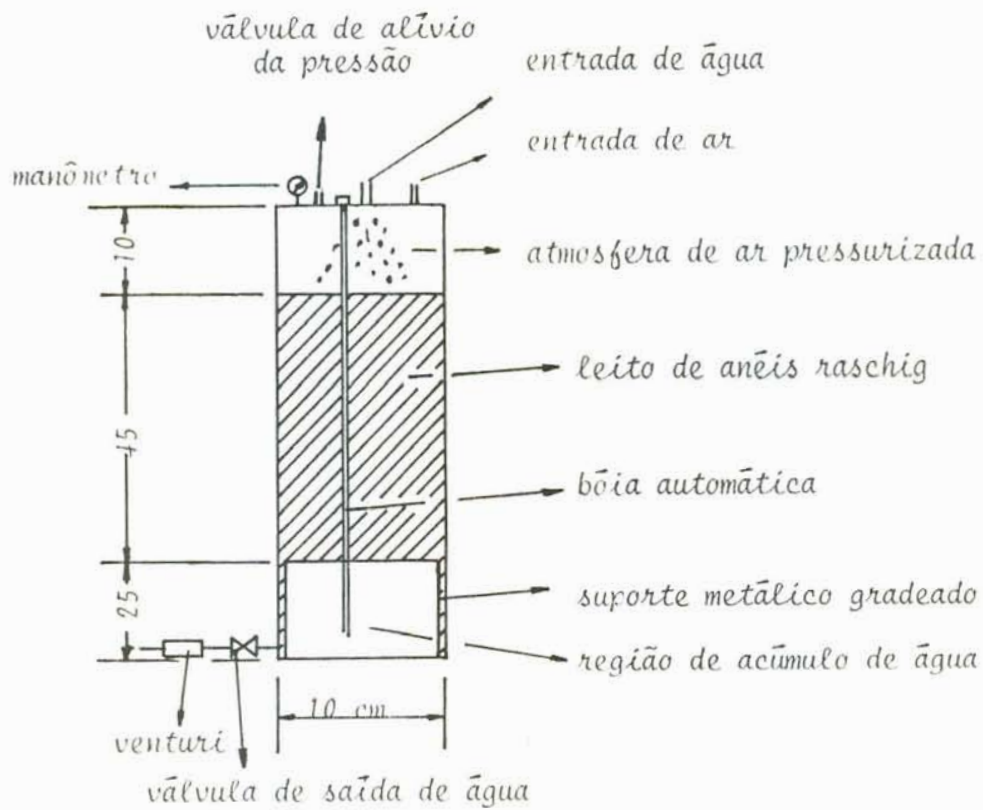


FIGURA 3.3 a - Detalhes da coluna de adsorção de ar (saturador).

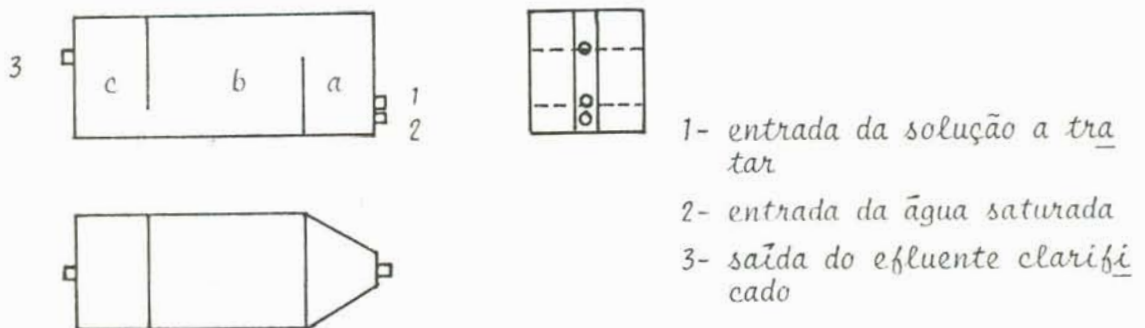


FIGURA 3.3 b-Detalhes da célula de flotação retangular.

A célula retangular feita, também, em acrílico transparente, com $0,0187 \text{ m}^2$ de área superficial e capacidade de aproximadamente $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, é composta por três compartimentos (a, b, c). O primeiro compartimento (a) para a mistura de bolhas e flocos, possui uma secção transversal na forma trapezoidal, para evitar pontos sem circulação. A água saturada é alimentada logo abaixo do efluente, como é visto na figura 3.3b. O aglomerado bolha-partícula flotado em (a) passa à segunda secção (b) onde é acumulado e coletado por sifonagem. O líquido clarificado passa à terceira secção (c) através de uma passagem na parte inferior de (b) sendo este efluente final analisado segundo os métodos citados na secção 3.2.3.

O sistema de flotação por ar disperso mostrado na figura 3.4, consiste de um tubo cilíndrico de vidro com $0,20 \text{ m}$ de altura e $0,15 \text{ m}$ de diâmetro com uma placa de vidro sinterizado G 4 na base. O ar injetado passa por um rotâmetro para controle da vazão e atravessa a placa difusora. O material flotado é coletado por sifonagem. Em presença de álcool etílico o tamanho das bolhas flutua entre $0,5$ e $1,0 \text{ mm}$.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Testes de Sedimentação

Os testes de sedimentação foram realizados utilizando-se 400 ml de solução contendo $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cromo.

Os testes contendo cromo III foram feitos em três etapas. A primeira consiste de um período de cinco minutos de agitação rápida durante o qual ajusta-se o pH da solução ao nível desejado. A segunda constitui-se de um período de dez minutos de agitação lenta, onde ocorre a precipitação ou floculação. Finalmente, deixa-se em suspensão em repouso por dez minutos, após o qual determina-se a turbidez residual do sobrenadante em um turbidímetro Hellige e/ou a concentração residual de cromo por espectrofotometria de absorção atômica.

Nos testes utilizando-se Cromo VI foi necessário um estágio de redução do cromo VI a III com FeSO_4 ou Na_2SO_3 . Isto foi

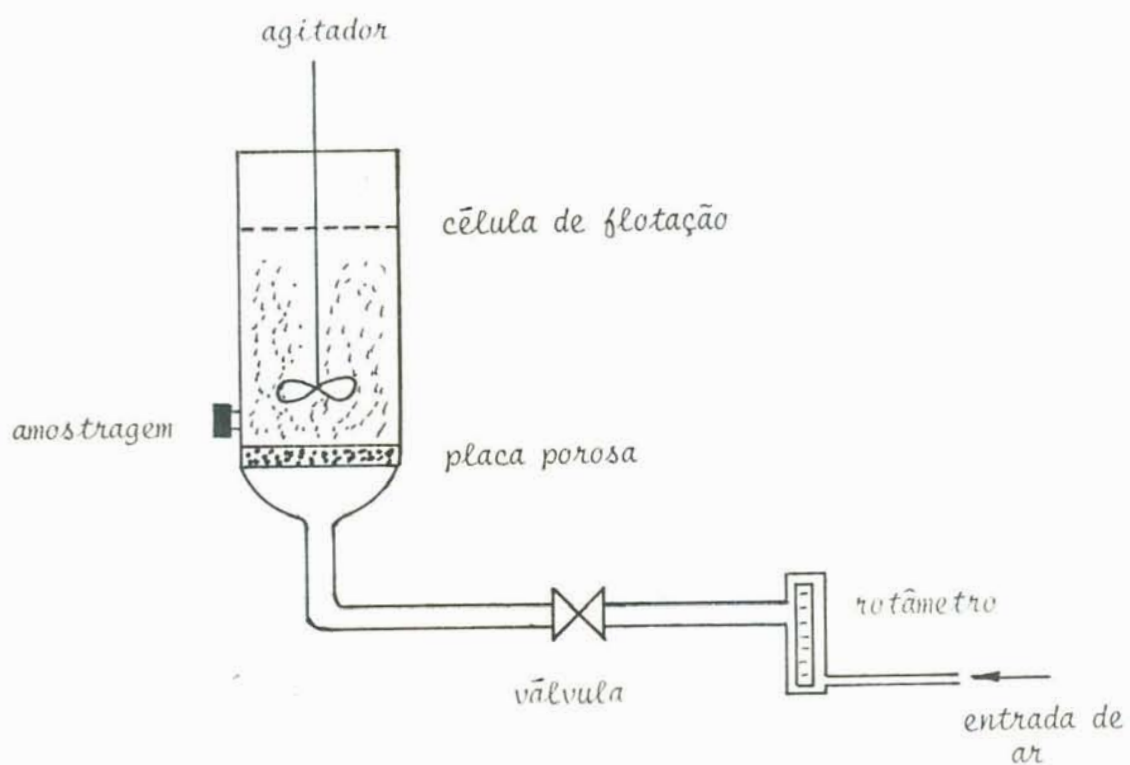


FIGURA 3.4 - Diagrama esquemático da unidade de flotação por ar disperso.

realizado previamente ao ajuste de pH. Neste estágio os redutores eram condicionados em pH ácido ($\text{pH} < 2$) durante cinco minutos com agitação rápida.

No caso específico da sedimentação do cromo VI reduzido com sulfato ferroso não se utilizou a etapa de agitação lenta, pois devido ao seu tamanho os precipitados mostraram tendência a sedimentar neste período. Assim aumentou-se o tempo de repouso para 20 minutos.

A adição de flocculantes foi feita em uma etapa de dois minutos, após o ajuste de pH e sob rigorosa agitação, seguindo-se as etapas de floculação e sedimentação, conforme já citado.

3.2.2 Testes de FAD descontínuos

Previamente à execução dos testes procedia-se à saturação da água dissolvendo-se ar sob pressão (pressão de saturação - ps) durante 20 minutos e numa vazão de $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Após concluída a saturação, iniciavam-se as etapas de ajuste do pH, floculação e flotação, cuja metodologia experimental assemelha-se à efetuada na sedimentação. Diferiam, apenas no fato de que o tempo de floculação para flotação era de 5 minutos e que encerrado este, 100 ml de água saturada eram injetados à célula, deixando-se flotar por 5 minutos. Amostras eram recolhidas e analisadas por turbidimetria e/ou espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.3 Testes de FAD contínuos

Os testes contínuos foram desenvolvidos com dez ou vinte litros de solução contendo $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cromo III, conforme o fluxo de alimentação (Q_a) utilizado. A preparação da solução (ajuste de pH, adição de flocculantes, floculação) foi realizada no tanque de condicionamento seguindo as mesmas técnicas empregadas no sistema descontínuo. A injeção desta suspensão de hidróxido de cromo à célula de flotação era simultânea a um fluxo constante de água saturada (Q_s). Coletou-se amos-

tras periódicos do efluente e procedeu-se a análise da turbidez e da concentração residual. O período de regime estacionário era rapidamente atingido.

O efluente não foi reciclado por razões de simplicidade operacional e as microbolhas foram produzidas por pressurização direta de água da torneira. A taxa nominal de reciclo (R) pode ser calculada a partir das vazões Q_s e Q_a sendo definida como $R = Q_s/Q_a$. Nestes testes, R variou de 25 a 300%. Cargas hidráulicas ou taxas de aplicação de 70 a 150 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$ foram calculadas para a célula retangular e de 120 a 180 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$ para a coluna.

3.2.4 Testes de flotação por ar disperso

Foram realizados com 400 ml de solução de cromo VI que era reduzido com $FeSO_4$ ou Na_2SO_3 , sob pH menor do que 2,0 durante 5 min de agitação rápida, seguidos de 5 minutos para o ajuste de pH. Então, deixava-se flocular por 5 minutos, sob agitação lenta. Ao final deste tempo injetava-se 2 $l \cdot min^{-1}$ de ar proveniente de um compressor. O material flotado era removido por sifonagem e o líquido residual analisado por turbidimetria e absorção atômica. A agitação empregada neste caso foi mecânica.

3.2.5 Testes de Cinética

A cinética foi medida para os testes de sedimentação e de FAD descontínuo. Nestes casos acompanhava-se a ascensão ou queda da interface sólido-líquido em função do tempo de flotação ou sedimentação, respectivamente. A taxa de sedimentação ou de flotação foi calculada a partir da tangente à secção linear das curvas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS DE SEDIMENTAÇÃO

O estudo da sedimentação de cromo foi iniciado pela determinação das condições ótimas de operação e precipitação de soluções contendo cromo III. Após estudou-se o efeito da adição de alguns agentes flocculantes e, por fim, observou-se o efeito destes flocculantes na clarificação do cromo VI reduzido com sulfato ferroso ou com sulfito de sódio.

Primeiramente buscou-se determinar o intervalo ótimo de pH para a precipitação do cromo III. Na fig. 4.1 observa-se o efeito das condições de agitação na presença de água da torneira* e destilada sobre o pH de precipitação do cromo III. Os resultados mostram que a utilização de água da torneira permite a clarificação das soluções na faixa de pH de 7 a 10, enquanto que com a água destilada este intervalo é reduzido para 8 a 9. Os níveis máximos de clarificação obtidos por sedimentação nestas condições são de 9 a 10 FTU. Constata-se que o intervalo ótimo de pH para a sedimentação do cromo III (8-9) corresponde ao ponto isoelétrico do hidróxido de cromo ($PI=8,5$), conforme pode ser visto no diagrama pH-concentração (47), figura 4.2. O efeito da agitação só foi percebido nos casos em que se utilizou água destilada. Nestes casos a clarificação das soluções foi maior empregando-se agitação mecânica, que é a mais turbulenta. As soluções de cromo precipitam em uma faixa de pH mais ampla com água da torneira do que com água destilada, devido principalmente à maior força iônica da água da torneira. A partir destes testes optou-se pela utilização de água da torneira e agitação magnética.

Observa-se, em geral, que o tempo de agitação lenta é importante na formação dos agregados e, conseqüentemente, na clarificação das soluções. Assim, testes foram realizados variando

* Entende-se como água da torneira àquela empregada no abastecimento público da cidade de Porto Alegre.

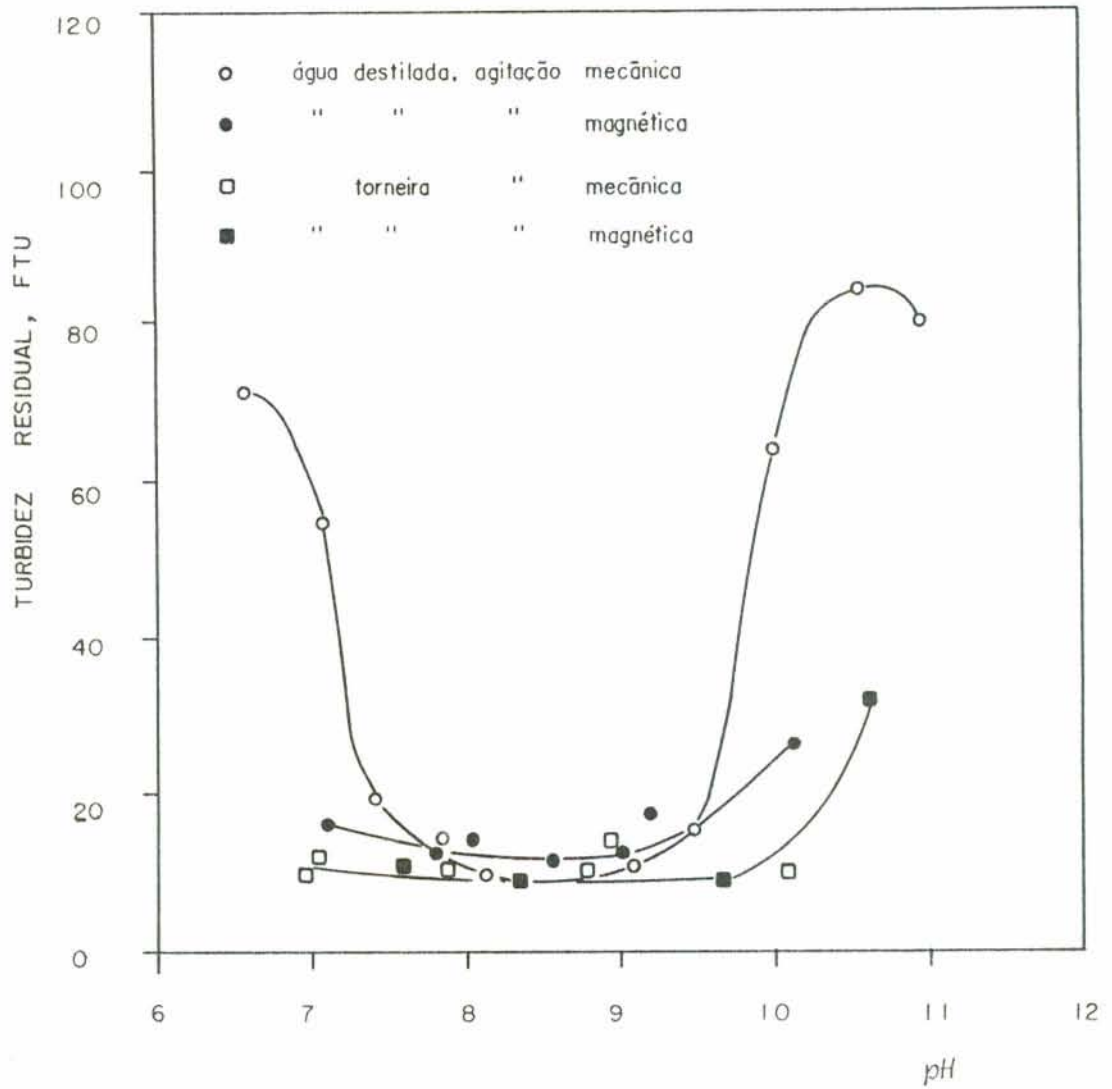


FIGURA 4.1 - Efeito do pH sobre a clarificação das soluções de Cr^{III} sob várias condições experimentais.

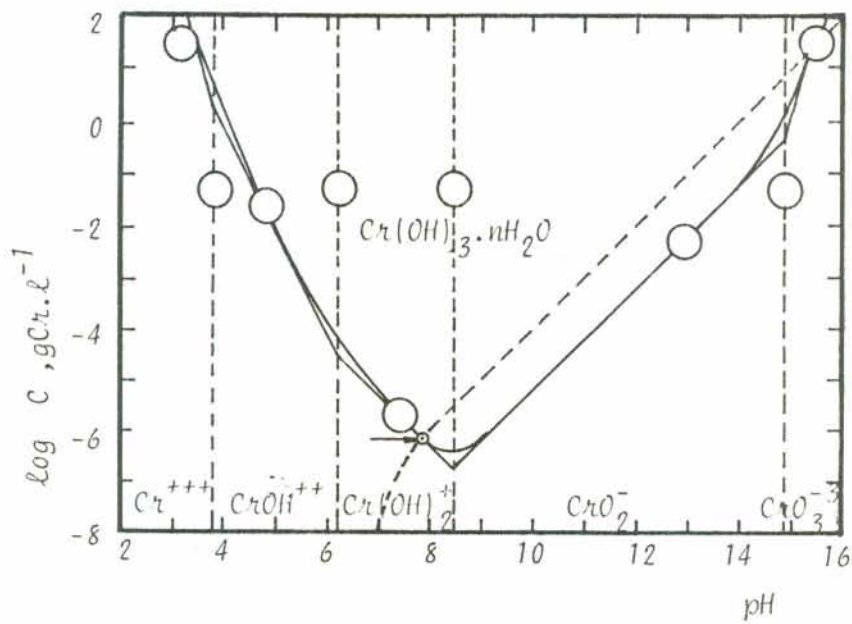


FIGURA 4.2 - Diagrama pH-concentração do cromo trivalente.

do-se este período de 2 a 20 min. Os resultados obtidos são a presentados na fig. 4.3. Observa-se, no entanto, que a turbidez residual destas soluções foi independente do tempo de agitação lenta, e que, portanto, a formação dos precipitados de hidróxido de cromo ocorre rapidamente.

Na figura 4.4 pode-se observar o efeito da adição de agentes flocculantes na sedimentação das soluções de cromo III. Nota-se que o emprego de qualquer um dos agentes flocculantes diminui a turbidez residual de soluções de cromo III, a partir de 2 mg.l^{-1} , atingindo valores inferiores a 10 FTU que corresponde ao valor de turbidez encontrado sem flocculantes, neste pH (fig. 4.1). Na tabela 4.1 compara-se os valores de turbidez residual, concentração residual de cromo e remoção de cromo para as concentrações ótimas dos flocculantes testados.

Tabela 4.1 - Efeito da adição de flocculantes sobre a clarificação de soluções de cromo III em pH $8,4 \pm 0,3$.

Agente Flocculante	Concentração ag.flocculante mg.l^{-1}	Turbidez Residual FTU	Concentração Residual de Cromo mg.l^{-1}	Remoção de Cromo %
Sem	-	9 - 10	5 - 6	97
Superfloc A100	3	2 - 2,5	2,5	99
Superfloc N 1906	6	4,5	4,0	98
Magnafloc R365	6	4,5 - 5,5	4,0 - 5,5	97 - 98

Observa-se que o uso de flocculante melhora a qualidade do líquido residual. Verifica-se, também, que o Superfloc A-100 mostrou-se especialmente eficaz na clarificação destas soluções a partir de concentrações de 3 mg.l^{-1} . Segundo a regulamentação existente a turbidez máxima permissível na água potável é de 5 FTU (48), portanto o processo de clarificação de soluções de cromo mediante sedimentação somente seria viável através da utilização de agentes flocculantes.

Sendo o Superfloc A100 mais eficiente do que os demais polímeros testados, estudou-se o efeito da variação do pH na clarificação destas soluções, empregando-se 3 mg.l^{-1} do polímero.

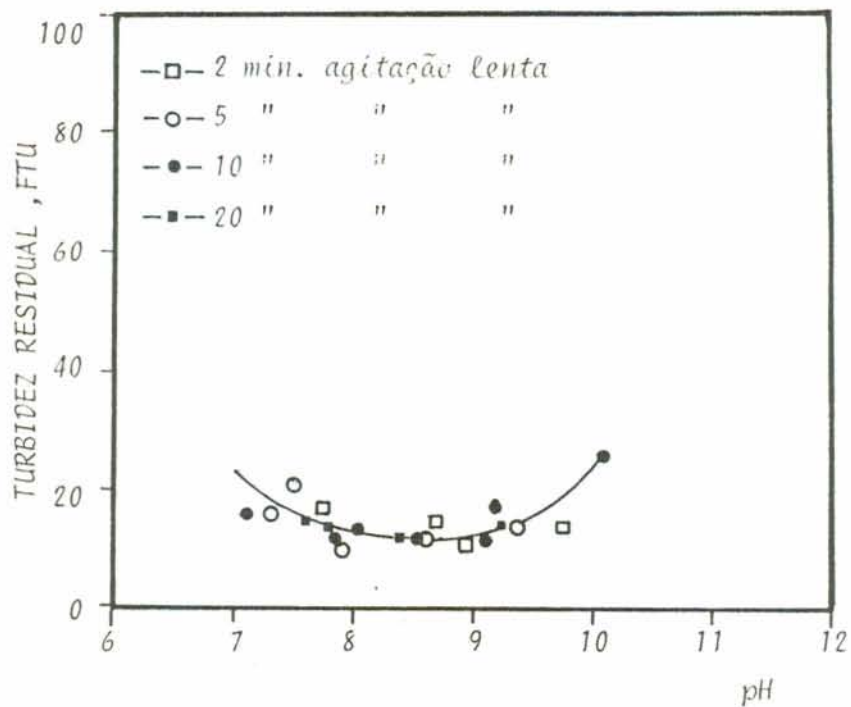


FIGURA 4.3 -Efeito do tempo de agitação lenta sobre a clarificação de soluções de cromo III por sedimentação.

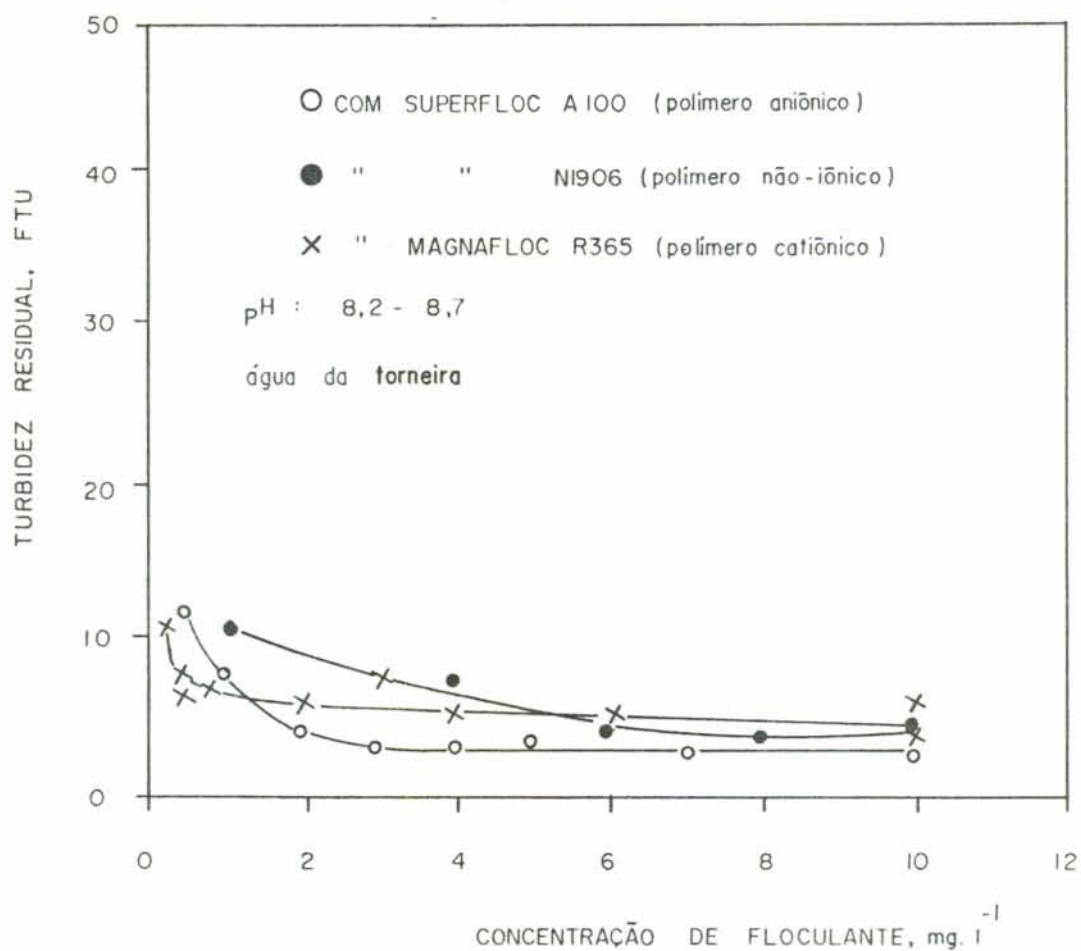


FIGURA 4.4 -Efeito da concentração de agentes flocculantes na clarificação de soluções de cromo III por sedimentação.

A figura 4.5 mostra que em valores de pH superiores a 9,5 o polímero aniônico torna-se ineficiente, provavelmente devido a sua incapacidade de adsorver-se sobre precipitados de mesma carga superficial. Segundo o diagrama de Pourbaix (47), figura 4.2 os precipitados de cromo em pH superior a 9,0 apresentam-se sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, cuja carga negativa acredita-se interfira na adsorção do polímero.

Na fig. 4.6 observa-se o efeito da concentração inicial de cromo na clarificação destas soluções com e sem o emprego do reagente polimérico A100. Constata-se que na faixa de concentração empregada o floculante produziu líquidos residuais de idêntica qualidade (4 FTU) independentemente da concentração inicial usada. No caso da soluções sem floculante observa-se que a clarificação é favorecida em soluções com concentração inicial superior a 400 mg.l^{-1} . Isto pode ser explicado pelo fato de que em concentrações elevadas temos sedimentação impedida, onde existe interação entre os agregados e os núcleos menores podem ser facilmente arrastados por outros.

Testes preliminares foram feitos com soluções de Cr VI visando a determinação das concentrações ótimas dos agentes redutores do Cr VI. Na figura 4.7 mostra-se o efeito da concentração de sulfito de sódio sobre a redução e precipitação do cromo a pH 8,0 (pH ótimo de precipitação do cromo III). A concentração residual de cromo foi mínima no intervalo de $8,7 \cdot 10^{-3}$ a $1,4 \cdot 10^{-2}$ M do íon sulfito. Para concentrações maiores houve um aumento rápido na concentração do cromo residual. Isto se deve provavelmente a redispersão dos precipitados. No caso do emprego de sulfato ferroso como agente redutor observou-se que ocorre um efeito similar a altas concentrações. Uma análise dos resultados obtidos levou a serem escolhidas as concentrações de $1,1 \text{ g/l}$ de Na_2SO_3 ($8,75 \cdot 10^{-3}$ M de SO_3^{-2}) e de $3,5 \text{ g/l}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($1,25 \cdot 10^{-2}$ M Fe^{+2}).

Na figura 4.8 observa-se o efeito da variação do pH na clarificação das soluções de cromo VI reduzido com sulfito. Nota-se que o intervalo de pH ótimo para a precipitação do hidróxido de cromo é de 8 a 9, coincidindo com os melhores resultados obtidos para as soluções de cromo III, figura 4.1. Os níveis de clarificação obtidos com o cromo VI (5 FTU e 4 mg Cr/l) foram superiores aos encontrados para as soluções de Cr

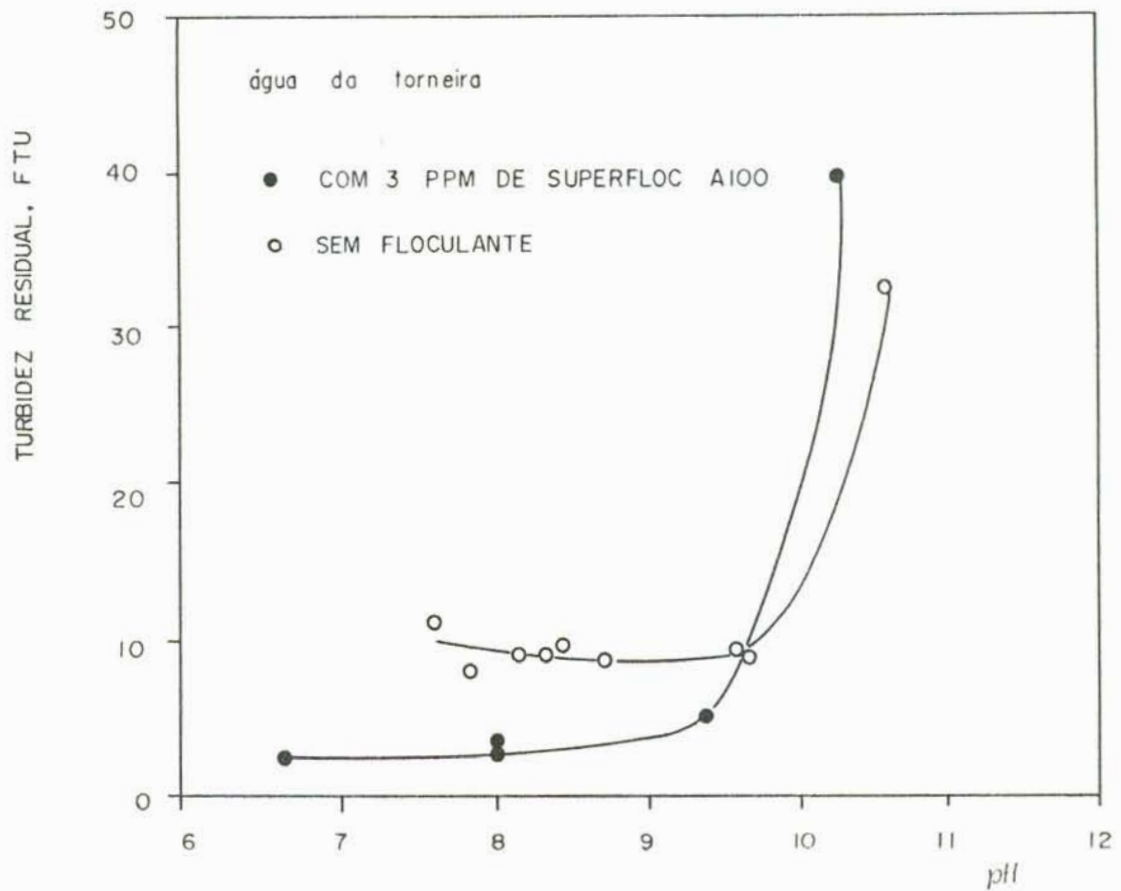


FIGURA 4.5 - Efeito do pH na clarificação de soluções de cromo III por sedimentação com e sem floculante.

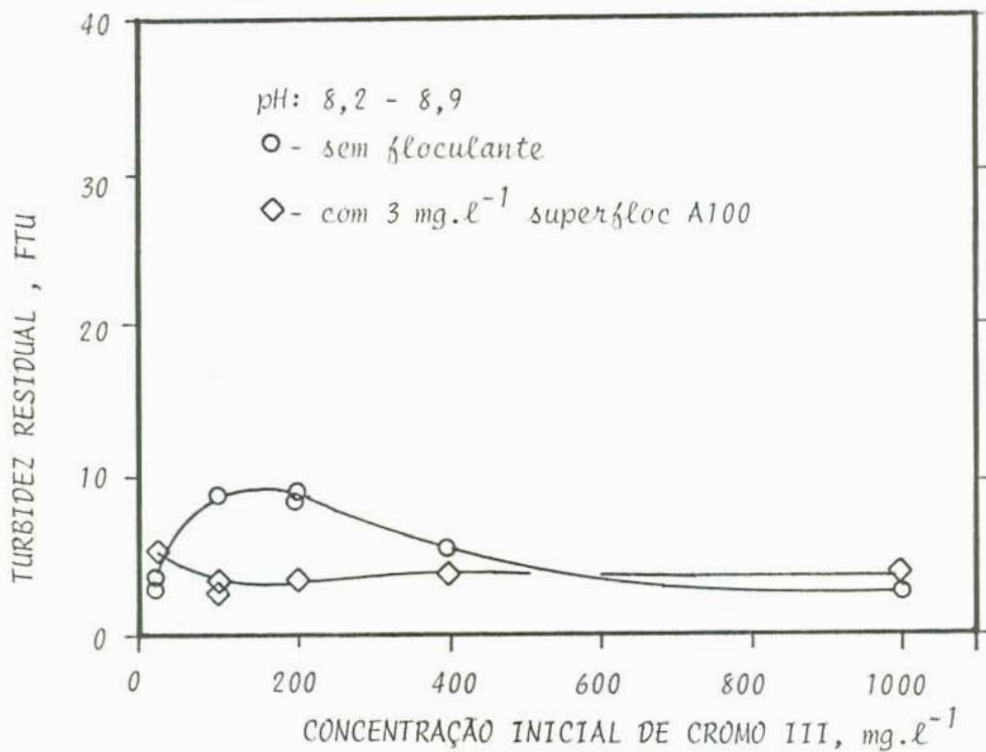


FIGURA 4.6 - Efeito da concentração inicial de cromo III na clarificação por sedimentação com e sem floculante.

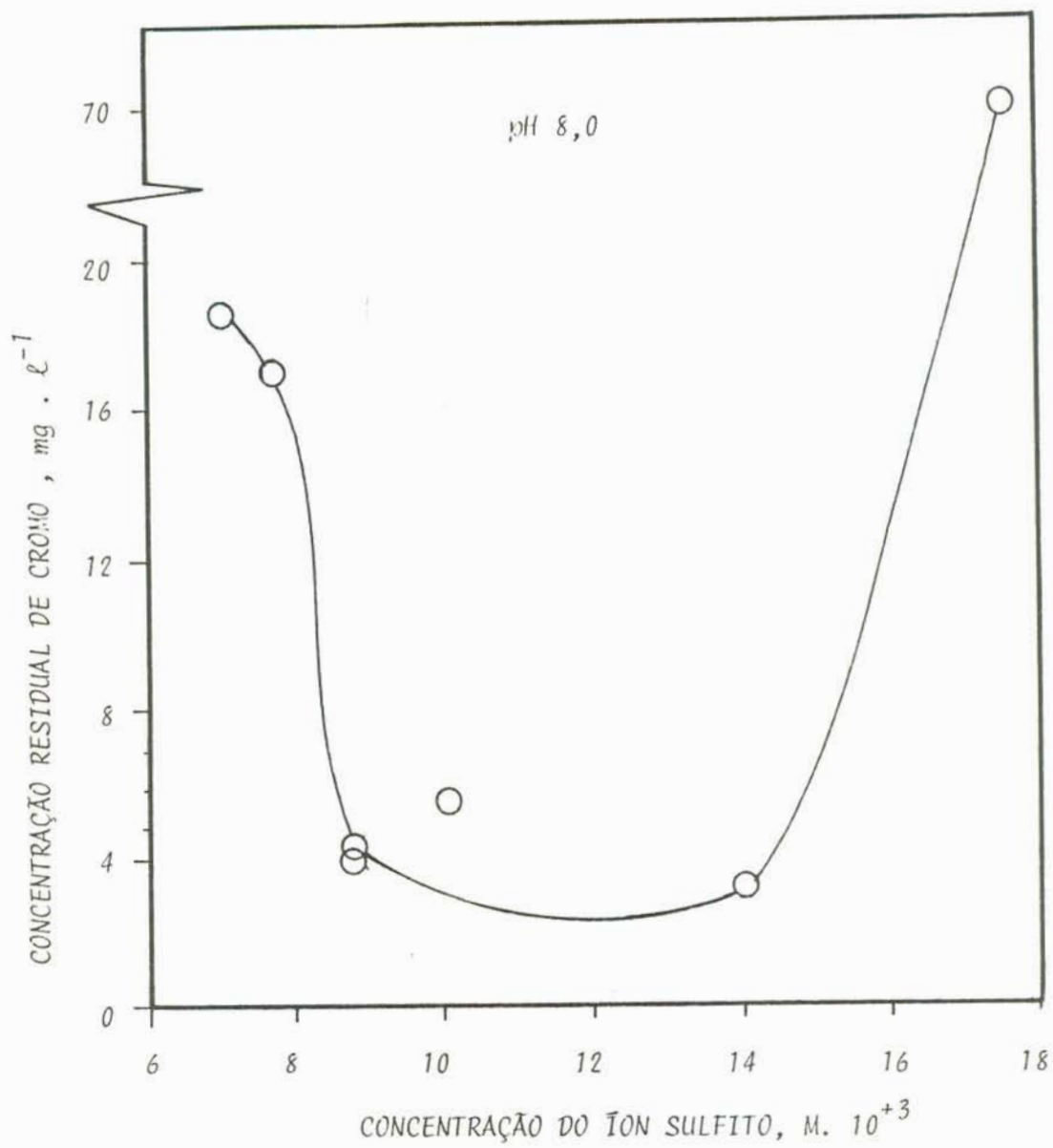


FIGURA 4.7 -Efeito da concentração de íon sulfeto na sedimentação do cromo VI precipitado como hidróxido.

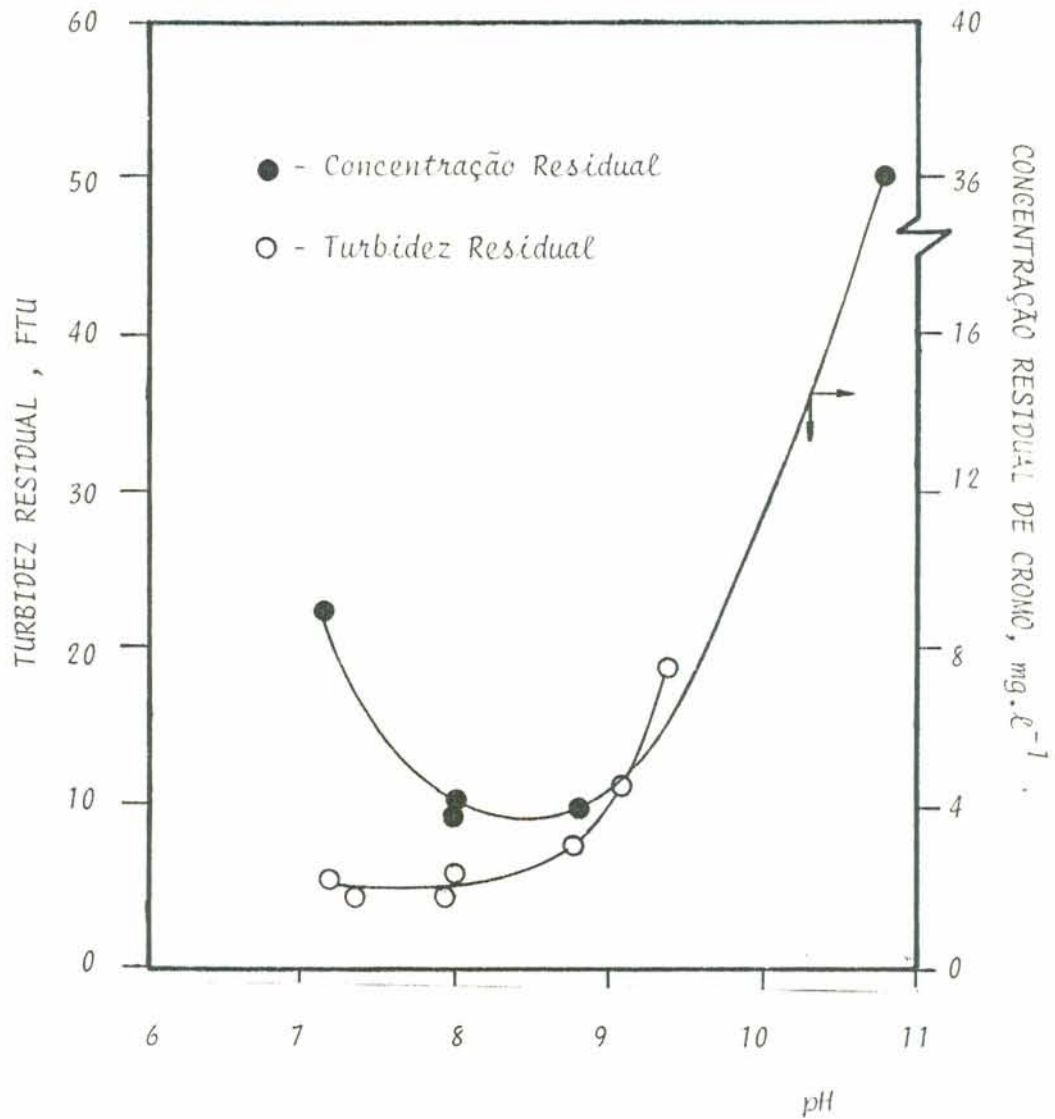


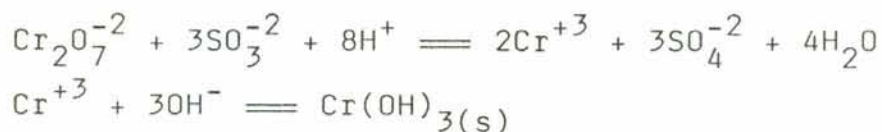
FIGURA 4.8 -Efeito do pH na clarificação por sedimentação de soluções de cromo VI reduzido com sulfeto de sódio.

III (10 FTU e 5,5 mg Cr/l). Comprovou-se, no entanto, pela filtração do líquido residual, em funil de vidro sinterizado G5, que todo o cromo residual era trivalente, uma vez que o filtro apresentou níveis não detectáveis de cromo. O fato de se ter obtido melhores resultados na clarificação das soluções de cromo VI com sulfito do que com cromo III está associado ao fato de que naquele sistema a força iônica é superior e, conseqüentemente, a agregação é favorecida uma vez que ocorre uma diminuição do potencial de Stern. Entretanto, concorrendo com este mecanismo existe a adsorção específica dos íons sulfato e sulfito nos precipitados, fato que provoca a redispersão dos agregados.

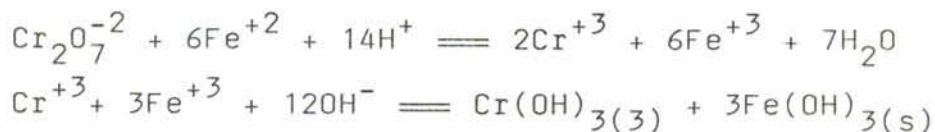
A sedimentação de cromo reduzido com sulfato ferroso apresentou uma turbidez residual menor do que 3 FTU e uma concentração residual de cromo menor que 0,1 mg/l, que corresponde ao limite de detecção do método analítico na faixa de pH de 6 a 11. A presença de ferro residual também foi analisada e apresentou níveis muito baixos, conforme se observa na figura 4.9.

Estes valores mostram que a sedimentação do cromo VI reduzido com sulfato ferroso apresenta níveis de clarificação bem superiores aos encontrados com sulfito de sódio como redutor. Pode-se explicar este fato a partir das reações envolvidas na redução e precipitação do cromo VI com estes redutores.

a) com sulfito de sódio:



b) com sulfato ferroso:



Observa-se que no caso da redução do cromo VI com sulfito de sódio ocorre a formação de um único precipitado, qual seja o hidróxido de cromo. Entretanto, na redução do cromo VI com

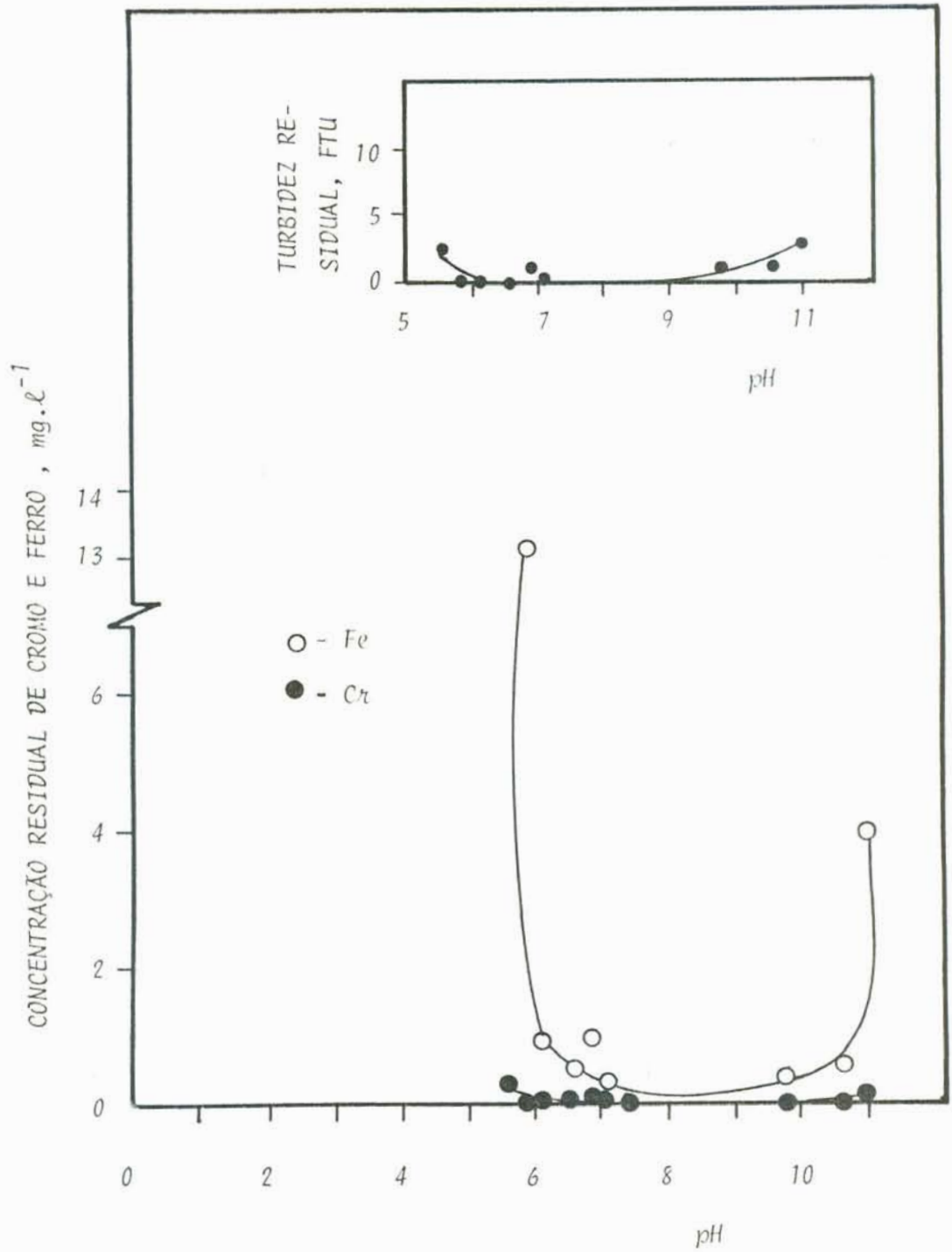


FIGURA 4.9 -Efeito do pH na clarificação por sedimentação de soluções de cromo VI reduzido com sulfato ferroso.

sulfato ferroso ocorre a co-precipitação do hidróxido de cromo e hidróxido de ferro. Este fato incrementa a quantidade de sólidos suspensos em 300% em peso, ou seja 75% dos sólidos totais correspondem ao hidróxido de ferro. Nestas circunstâncias verifica-se o fenômeno de sedimentação impedida onde os precipitados de ferro presentes em grande quantidade arrastam os de cromo. Além disso deve-se considerar em ambos os casos a existência de um excesso de íons sulfato em solução. Estes íons tendem a se adsorver especificamente na superfície interfacial precipitado/solução, gerando com isto uma carga global negativa na superfície dos agregados (49).

Observa-se, ainda, que as concentrações de redutor escolhidas como ótimas representam um excesso de 52% do estequiométrico para o caso da redução com sulfito e um excesso de apenas 8,7% do estequiométrico para o caso do sulfato ferroso.

A adição de agentes flocculantes ao sistema cromo VI/sulfito foi realizada em função do pH e utilizando-se 3 mg.l^{-1} do flocculante aniônico ou do catiônico e seguindo dois procedimentos básicos. No primeiro adicionava-se o flocculante logo após o período de ajuste de pH, quando os flocos ainda não estavam formados e no segundo após cinco minutos de agitação lenta. Observa-se que a adição dos polímeros influi positivamente na clarificação quando é feita aos precipitados de hidróxido de cromo já formados. Caso contrário, ao serem adicionados aos precipitados ainda incipientes ocorre não só uma diminuição da flocculação do sólido, bem como um atraso na formação de novos núcleos.

Constata-se, então, pela figura 4.10, que a adição de polímeros em condições adequadas favorece a clarificação das soluções, somente quando esta é feita na presença dos núcleos iniciais de precipitação de Cr(OH)_3 . Comparando-se a fig.4.10. com a fig.4.8 nota-se, claramente, que a curva de sedimentação do cromo VI com sulfito sem flocculante, corresponde a valores de turbidez residual intermediários entre as obtidas com polímeros com condicionamento de 5 minutos e sem.

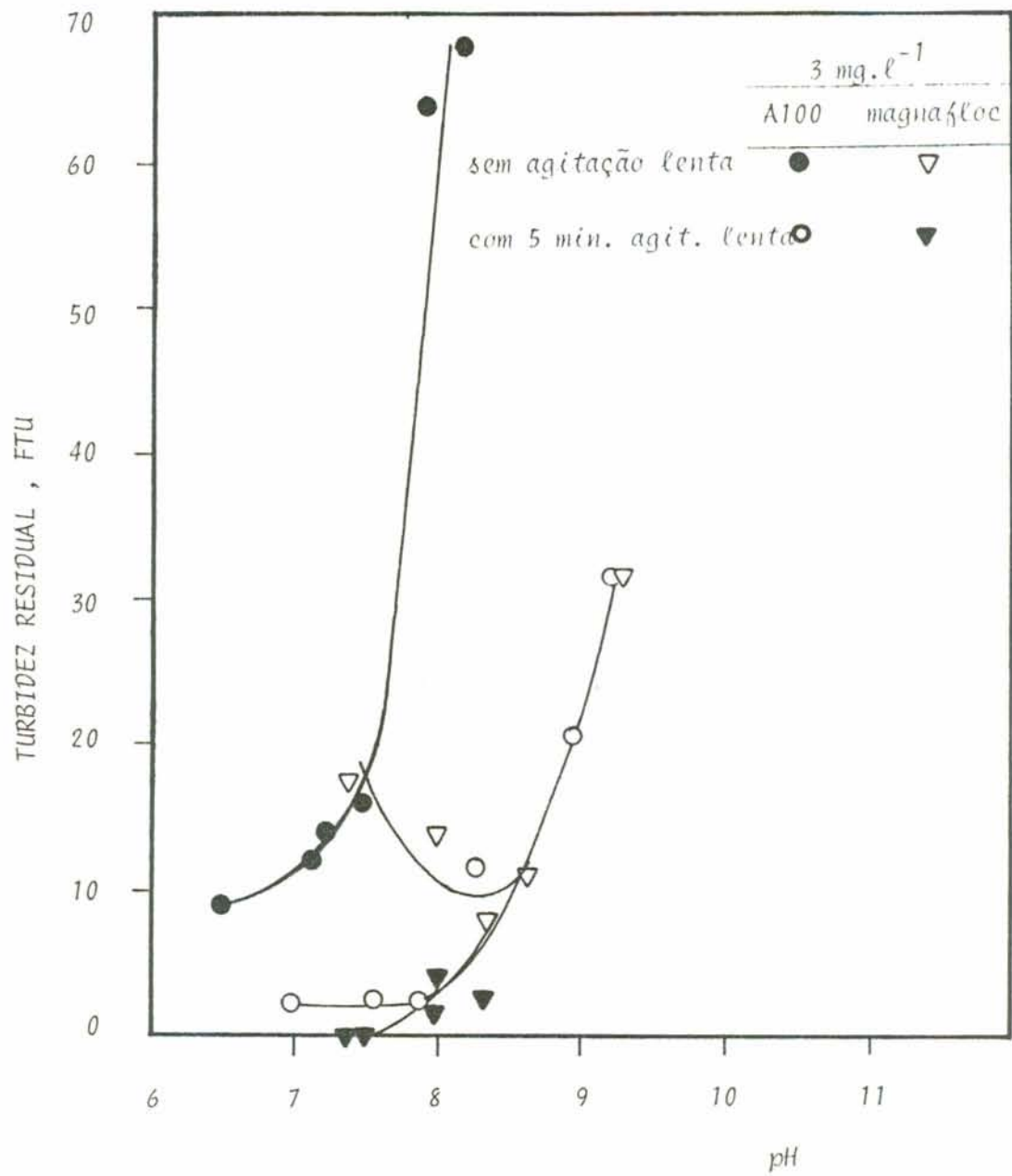


FIGURA 4.10 - Efeito do pH na flocculação do cromo VI reduzido com sulfato de sódio sob várias condições experimentais.

A figura 4.11 mostra o efeito da concentração do flocculante Magnafloc R365 sobre a concentração residual de íons Cr e Fe do líquido clarificado. Observa-se que para concentrações até 10 mg/l^{-1} do flocculante a concentração de cromo residual não é detectável, no entanto em concentrações superiores nota-se o efeito da redispersão dos agregados.

4.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO DESCONTÍNUO

A eficiência dos testes de flotação depende basicamente da relação entre a quantidade de microbolhas geradas e a quantidade de sólidos em suspensão. Estas microbolhas são geradas pela cavitação da água saturada com ar a alta pressão quando a pressão, no estreitamento entre o saturador e a célula, atinge um valor próximo a pressão de vapor. Assim, a pressão de saturação torna-se a variável mais importante do processo de flotação, pois, segundo a lei de Henry, "a solubilidade de um gás em um líquido aumenta com o aumento da pressão a que está submetido o líquido". Ou seja, para uma determinada unidade de flotação a quantidade de gás dissolvido será função da pressão de saturação.

Tendo em vista o acima exposto iniciou-se os testes a partir da determinação da pressão ideal de saturação à clarificação das soluções contendo 200 mg.l^{-1} de cromo III. Na fig. 4.12 vê-se que a clarificação das soluções aumenta com o aumento da pressão, e que acima de 60 lbf/in^2 ($4,1 \text{ kgf/cm}^2$) atinge-se os níveis permissíveis de turbidez residual. A partir desta pressão a clarificação das soluções deixa de ser significativa com o aumento da mesma. Nota-se, também, que os testes realizados com água da torneira apresentam menores índices de turbidez residual do que os com água destilada. Este efeito pode ser, provavelmente explicado, pela maior força iônica presente na água da torneira.

A partir deste estudo optou-se pelo emprego de água da torneira e de uma pressão de saturação de $4,1 \text{ kgf/cm}^2$ para os testes subseqüentes.

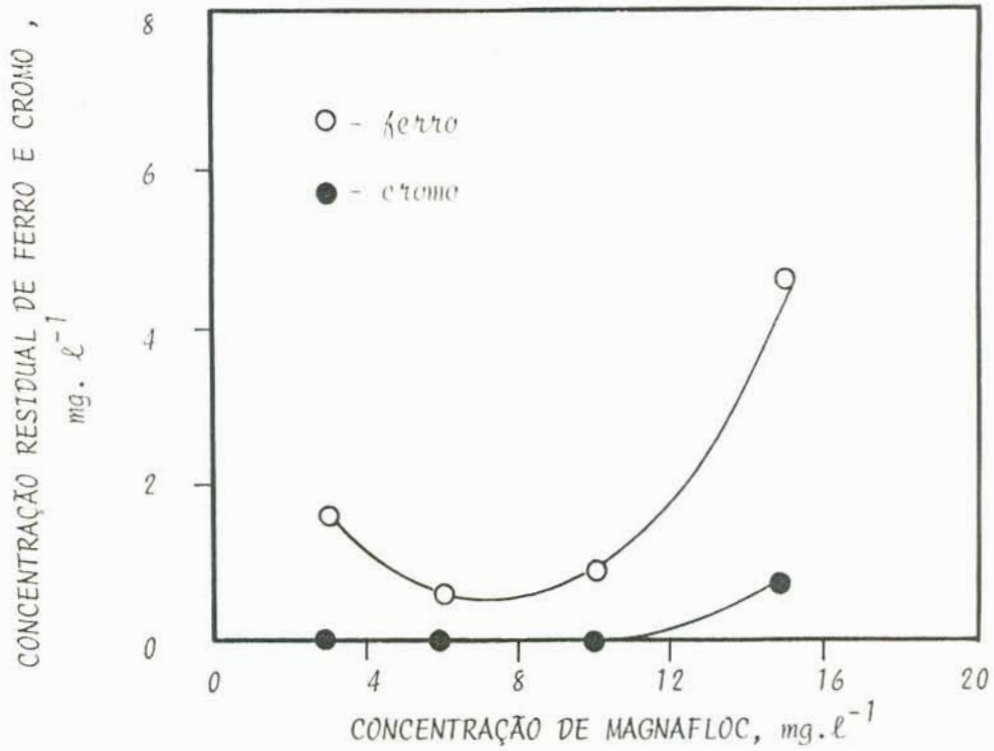


FIGURA 4.11 - Efeito da concentração de floculante sobre a concentração residual de cromo na sedimentação dos precipitados obtidos no sistema cromo VI/ferroII.

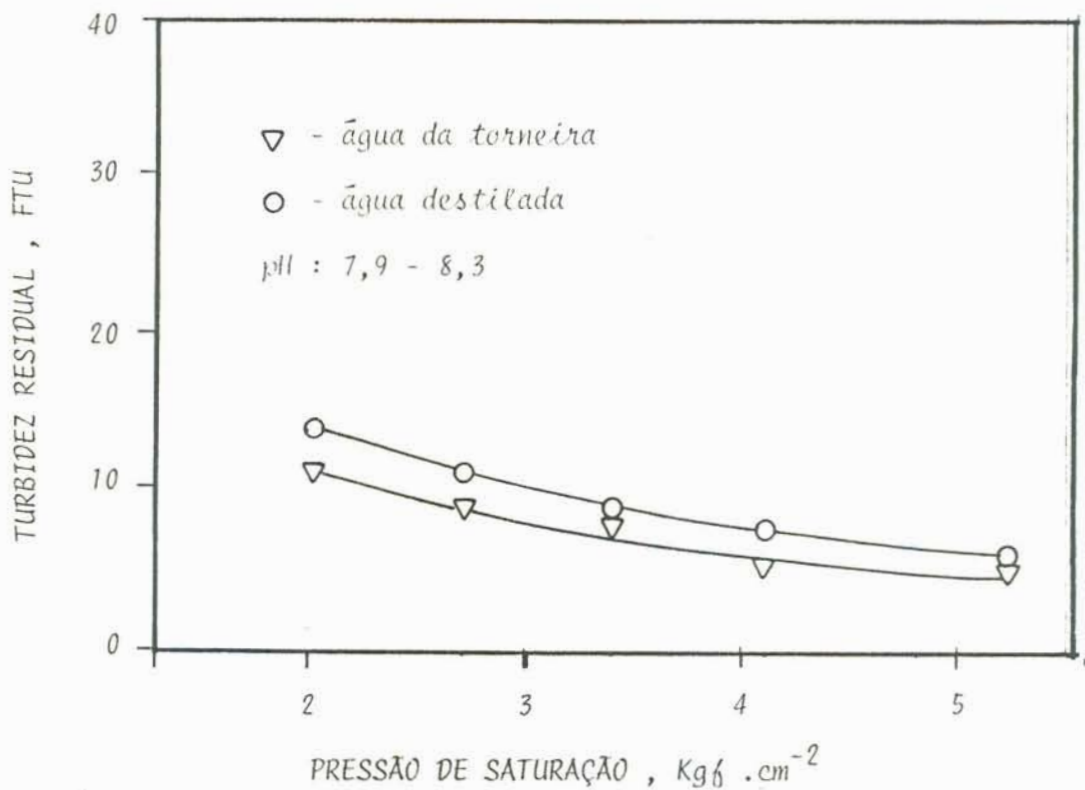


FIGURA 4.12 - Efeito da pressão de saturação sobre a clarificação de soluções de cromo III por flotação a ar dissolvido.

Analisando-se a unidade descontínua de flotação observou-se que o sistema de dissolução de ar na água (no saturador), que era feito com uma simples mangueira mergulhada neste, poderia ser melhorado. Assim colocou-se na extremidade da mangueira uma placa porosa de vidro sinterizado (G4). Com isso conseguiu-se aumentar a dissolução do ar na água, pois a placa gera um grande número de pequenas bolhas, que por sua vez possuem uma área superficial ou área de transferência de massa bem maior do que a conseguida com a simples mangueira.

O efeito desta modificação na turbidez residual das soluções em função da pressão de saturação utilizando-se água da torneira e um intervalo de pH de 8,1 a 8,9 é apresentado na figura 4.13. Observa-se que o novo sistema produz melhores níveis de clarificação em pressões baixas e a medida que esta aumenta os sistemas passam a ser equivalentes. Em pressões de $4,08 \cdot 10^{-4}$ kgf.m² os dois sistemas produzem soluções com o mesmo nível de clarificação, ou seja 5-6 FTU. A fig. 4.14 mostra a concentração residual de cromo em função da pressão de saturação obtida com o novo sistema. Observa-se que esta é inferior a 2 mg.l⁻¹ para pressões de 3,4-4,1 kgf/cm², e que portanto, estão dentro dos limites exigidos.

A fig. 4.15 mostra o efeito do pH na clarificação das soluções de cromo III utilizando-se água de torneira e destilada com o antigo sistema de dissolução. A fig. 4.16 apresenta o mesmo estudo, porém com o sistema modificado. Em ambos os casos, nota-se que a água da torneira apresenta níveis ótimos de clarificação em uma faixa de pH mais ampla do que quando se emprega água destilada. Observa-se, comparando as duas figuras, que o sistema modificado só afeta a clarificação das soluções preparadas com água destilada. Nestes casos ocorre uma ampliação na faixa ótima de pH. No entanto, não ocorre uma diminuição apreciável da turbidez residual quando se emprega a placa porosa. Os intervalos de pH considerados ótimos para a flotação do cromo III no sistema antigo foi de 7 a 9,5 utilizando água da torneira e 7,5 a 8,0 para água destilada. No caso do sistema com placa porosa as faixas foram de 7 a 9,5 para a água da torneira, isto é, idêntica ao sistema anterior, e de 7,5 a 9,5 para água destilada.

A fim de comprovar a hipótese de que a força iônica é a

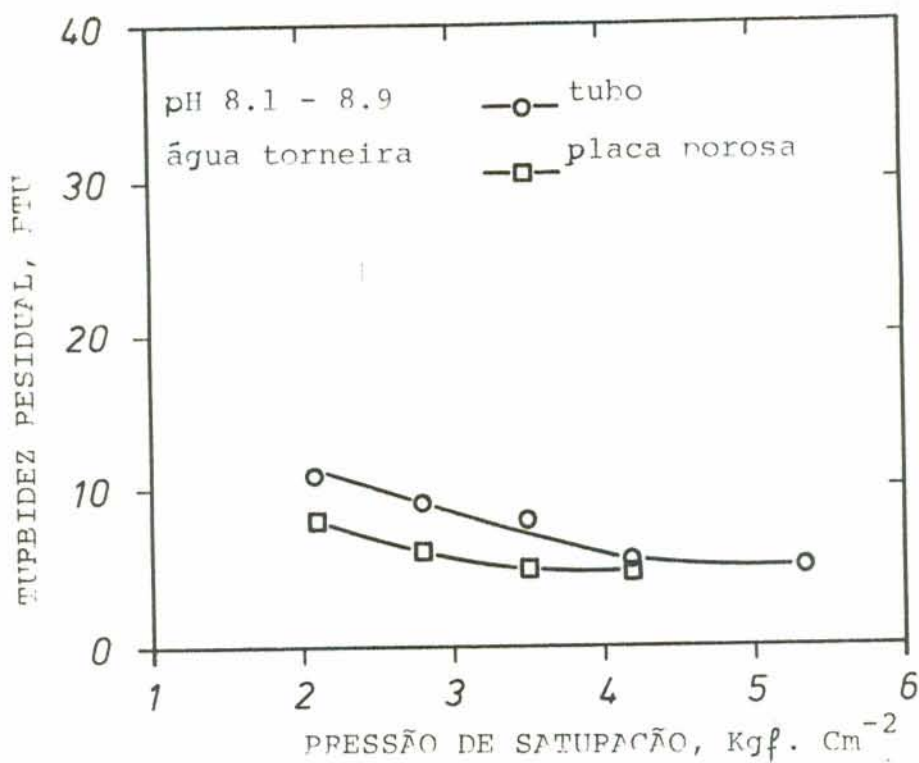


FIGURA 4.13 -Efeito da pressão de saturação sobre a clarificação de soluções de cromo III com diferentes sistemas de dissolução de ar.

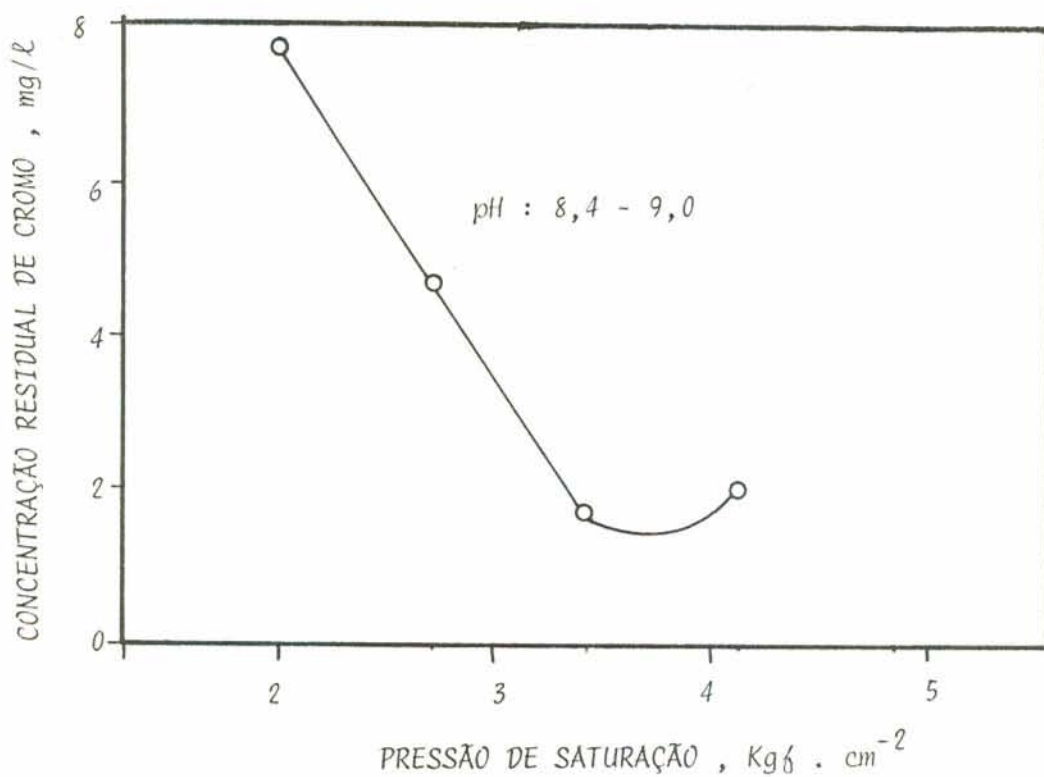


FIGURA 4.14 - Concentração residual de cromo III em diferentes pressões de saturação utilizando placa porosa na dissolução do ar.

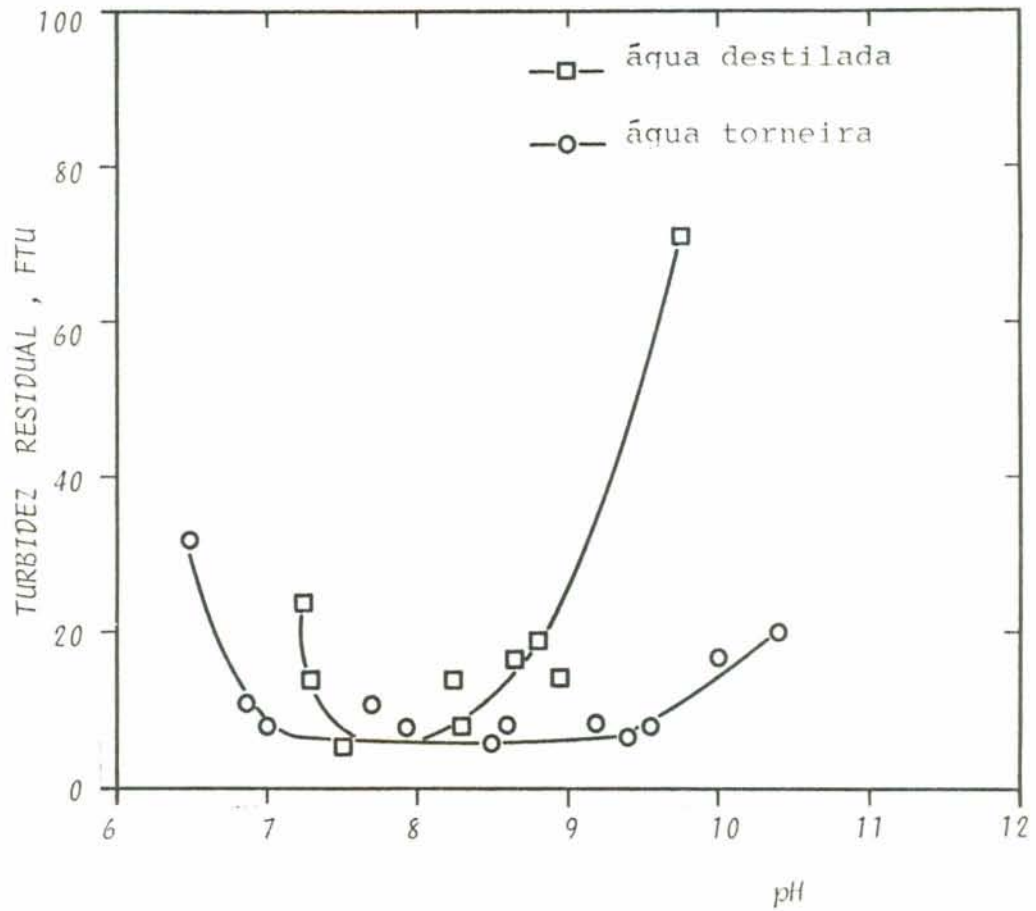


FIGURA 4.15 -Efeito do pH na clarificação por FAD de soluções de cromo III utilizando um tubo para a dissolução do ar.

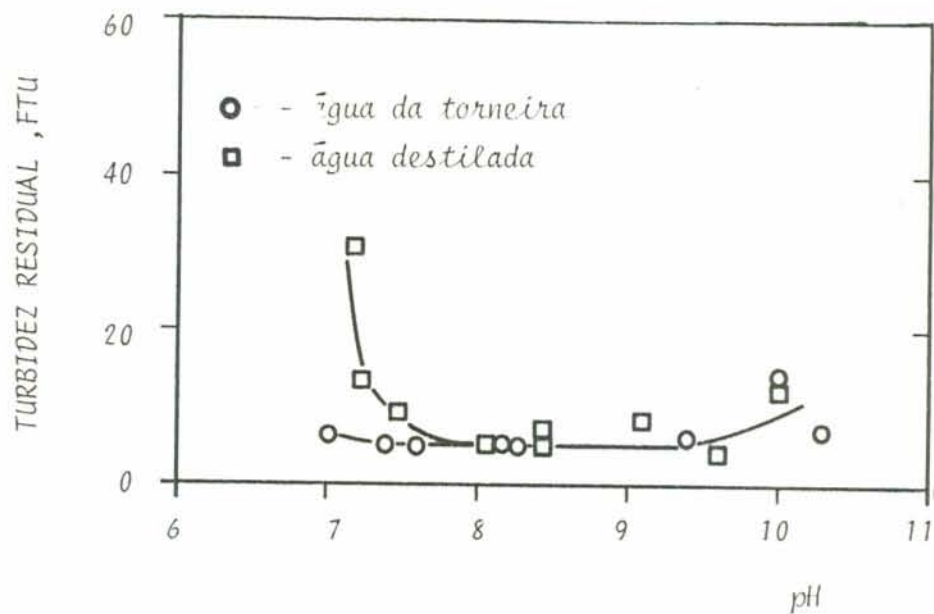


FIGURA 4.16 -Efeito do pH na clarificação por FAD de soluções de cromo III utilizando a placa porosa para a dissolução do ar na água.

responsável pela melhor clarificação da água da torneira realizou-se testes de flotação com água destilada adicionando-se 0,1 M de nitrato de sódio. Estes resultados são mostrados na figura 4.17. Conclui-se, portanto, que uma alta força iônica melhora gradualmente os níveis de clarificação. Acredita-se que estes íons atuem de forma a reduzir as forças repulsivas de caráter eletrostático entre as microbolhas e os precipitados. Observa-se, entretanto, que a concentração de NaNO_3 adicionada não chegou a causar efeito semelhante ao da água da torneira, isto se deve provavelmente devido a presença de tensoativos na água da torneira.

A FAD de soluções de cromo III produz líquidos residuais com turbidez de 5-6 FTU na faixa ótima de pH enquanto que a sedimentação produz líquidos com 9-10 FTU. Segundo as normas brasileiras os líquidos residuais devem apresentar níveis de turbidez residual inferiores a 5 FTU. Conclui-se, daí, que os líquidos residuais produzidos na FAD estão de conformidade com as normas e que podem então ser lançados nos veios líquidos. O mesmo não ocorre com a sedimentação, apesar de que os líquidos com 9-10 FTU de turbidez sejam perfeitamente límpidos.

No que se refere à concentração residual de cromo encontrada após a flotação com o sistema novo em função do pH, figura 4.18, vê-se que esta produz líquidos com $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ cromo III enquanto a sedimentação atingia o mínimo de 7 mg.l^{-1} de cromo e sedimentação com 3 mg.l^{-1} de Superfloc A100 atingia os $3,5-4 \text{ mg.l}^{-1}$ de cromo.

Observa-se, portanto, que a FAD de soluções de cromo III é o processo que atinge melhores níveis de clarificação quando comparado aos processos de sedimentação e sedimentação com flocculantes.

Um cálculo do conteúdo de sólidos nos produtos flotado e decantado, feito nas melhores condições de clarificação do líquido indicou que a FAD produz um material de aproximadamente 1,4% de sólidos, enquanto que na sedimentação este valor é três vezes menor. Estes valores foram obtidos ao final da etapa de repouso de cada processo, ou seja, 5 minutos para a flotação e 10 minutos para a sedimentação, com tempos de repouso mais prolongados, os produtos decantados ou flotados conteriam um teor de sólidos maior.

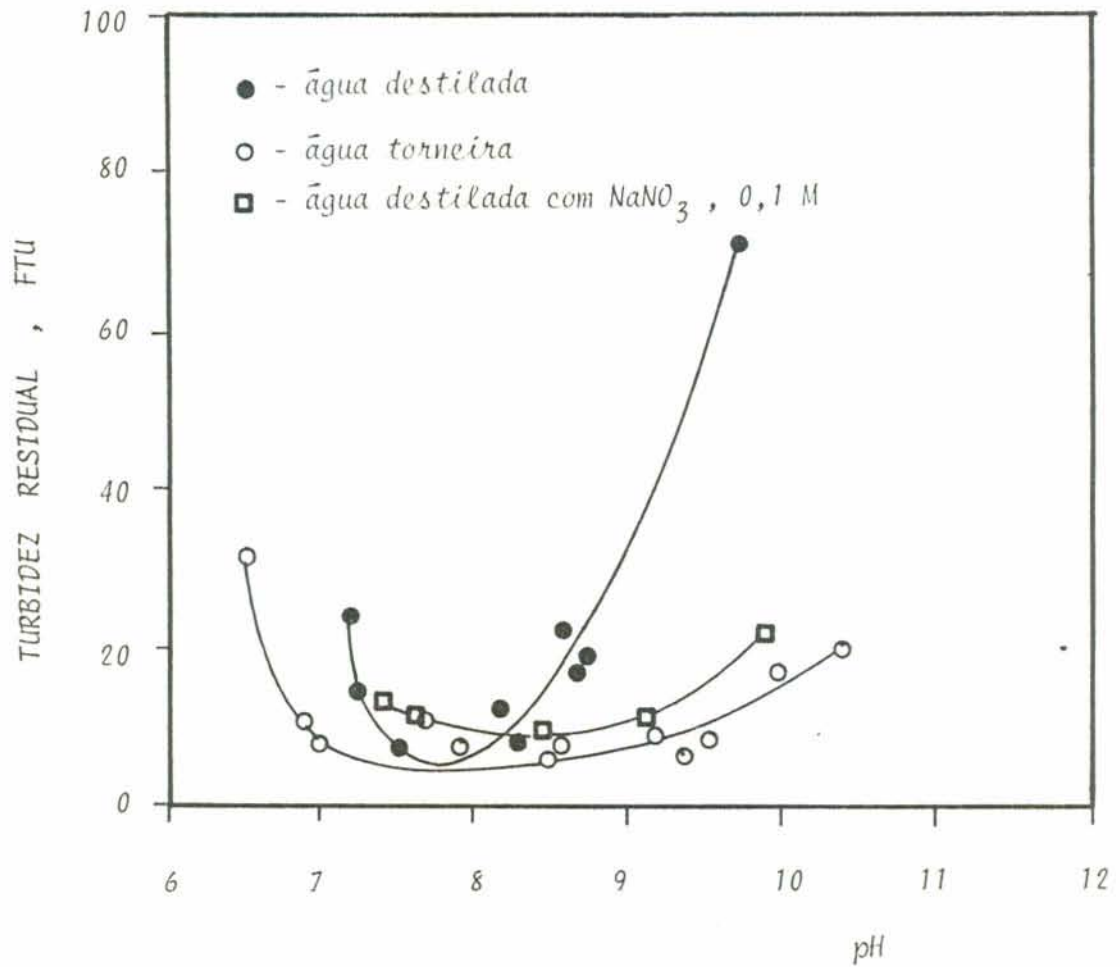


FIGURA 4.17 - Efeito da força iônica das soluções na clarificação das soluções de cromo III por flotação a ar dissolvido em diferentes pH .

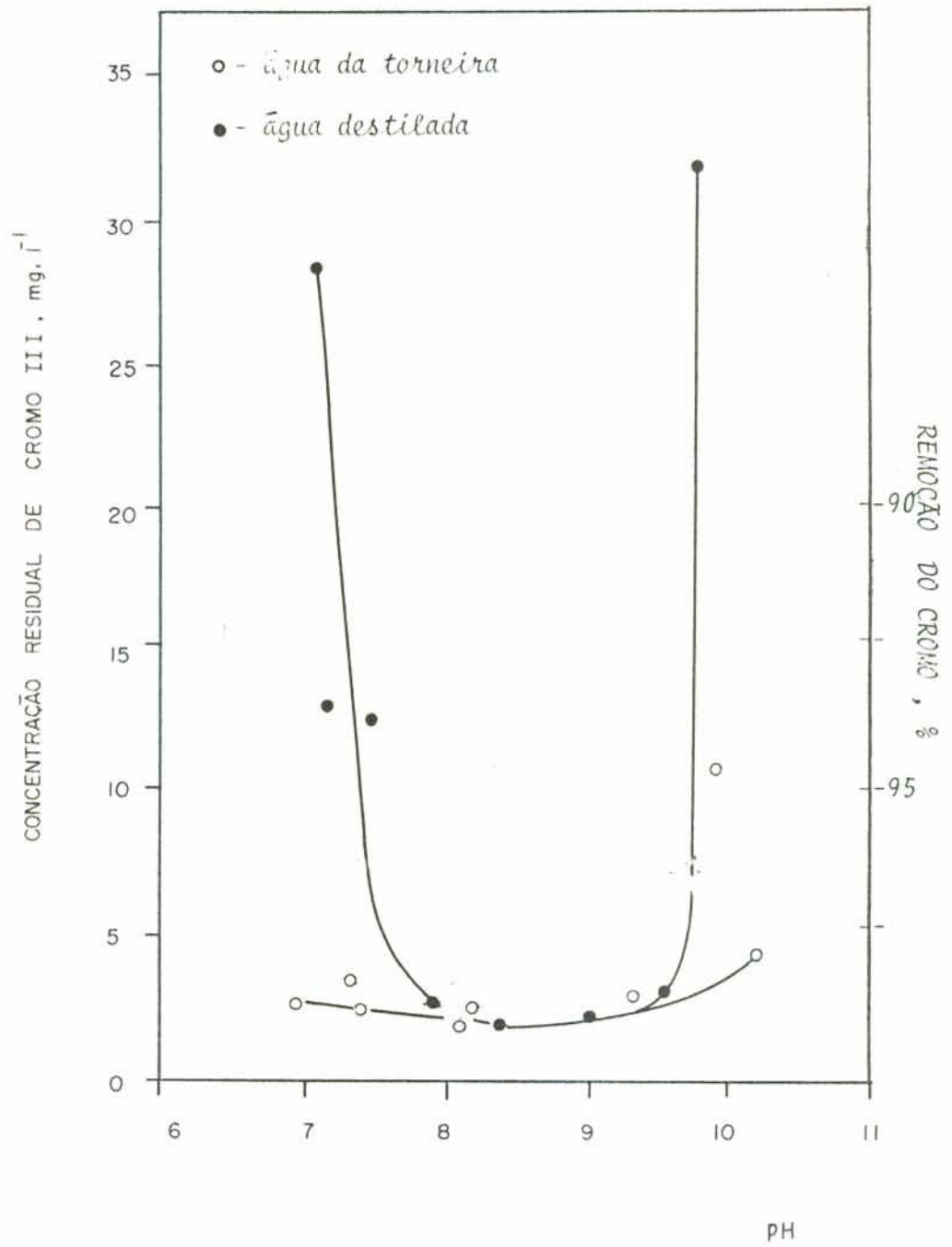


FIGURA 4.18 - Efeito do pH na concentração residual de cromo e na remoção deste por flotação a ar dissolvido.

Na figura 4.19 apresenta-se o efeito causado pelo aumento da concentração inicial de Cromo III na clarificação destas soluções pela FAD. Observa-se que a curva é ascendente, e que os níveis de clarificação são atingidos até concentrações iniciais de 300 mg.l^{-1} de cromo III. A partir daí a turbidez residual aumenta rapidamente. Isto se deve ao fato de que a FAD só é eficiente, sob determinadas condições experimentais, até uma concentração crítica de sólidos, que neste caso é de $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ de sólidos suspensos.

Tendo em vista o ocorrido resolveu-se adicionar $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ do floculante aniônico Superfloc A100. Este floculante foi o que apresentou melhor desempenho nos ensaios de sedimentação, conforme já discutido. Nesta mesma figura vê-se que a clarificação das soluções foi ótima até 1200 mg.l^{-1} de cromo III, obtendo-se níveis de clarificação de 2 FIU. Estes níveis são superiores aos encontrados nos testes de sedimentação com polímeros, que até o momento eram os melhores resultados.

Pode-se inferir que o uso de agentes floculantes permite, a nível de bancada, o tratamento de soluções contendo concentrações de metais dissolvidos em uma faixa bastante ampla. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que a adição dos polímeros permite a formação de agregados maiores e que contém um número maior de partículas, por sua vez existirá em suspensão um menor número efetivo de unidades. Este fato favorece a FAD devido ao aumento na probabilidade de colisão das microbolhas com os precipitados.

Quando se trata uma solução contendo 600 mg.l^{-1} de cromo, na verdade a concentração de sólidos suspensos é de aproximadamente 1200 mg.l^{-1} de hidróxido de cromo, ou seja quase o dobro da inicial. Isto porque a reação estequiométrica de precipitação do íon cromo em pH 8,0 é dada por: $\text{Cr}^{+3} + 3\text{OH}^- = \dots \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, cujo produto de solubilidade é da ordem de 10^{-31} (50).

Testes empregando-se soluções contendo 200 mg.l^{-1} de Cromo VI reduzido com sulfito de sódio e sulfato ferroso também foram efetuados.

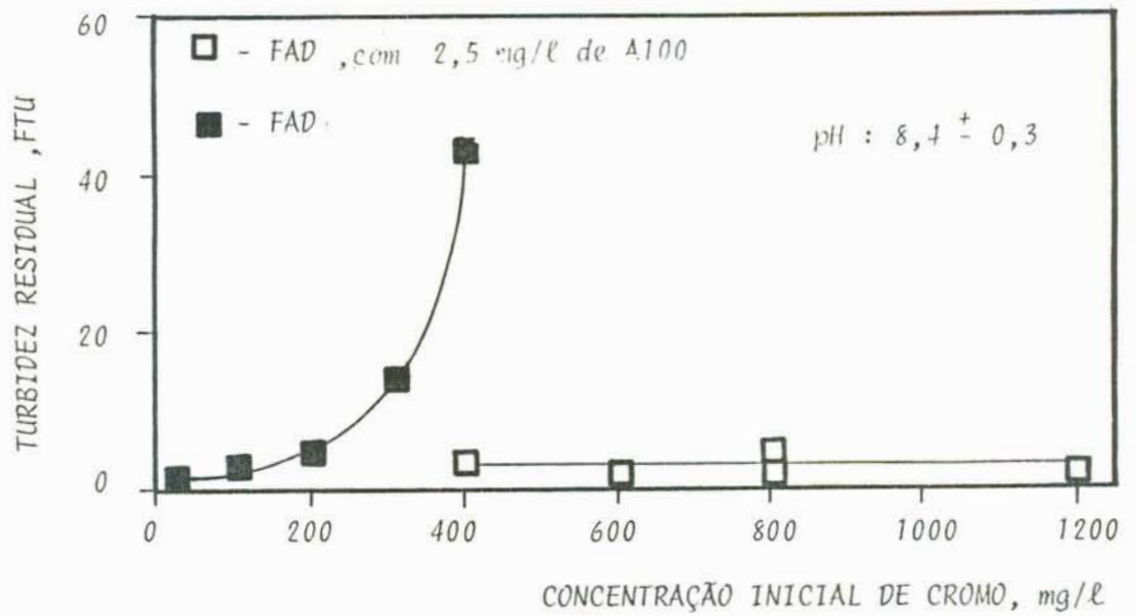


FIGURA 4.19 - Efeito da concentração inicial de cromo III na clarificação das soluções por FAD com e sem floculante.

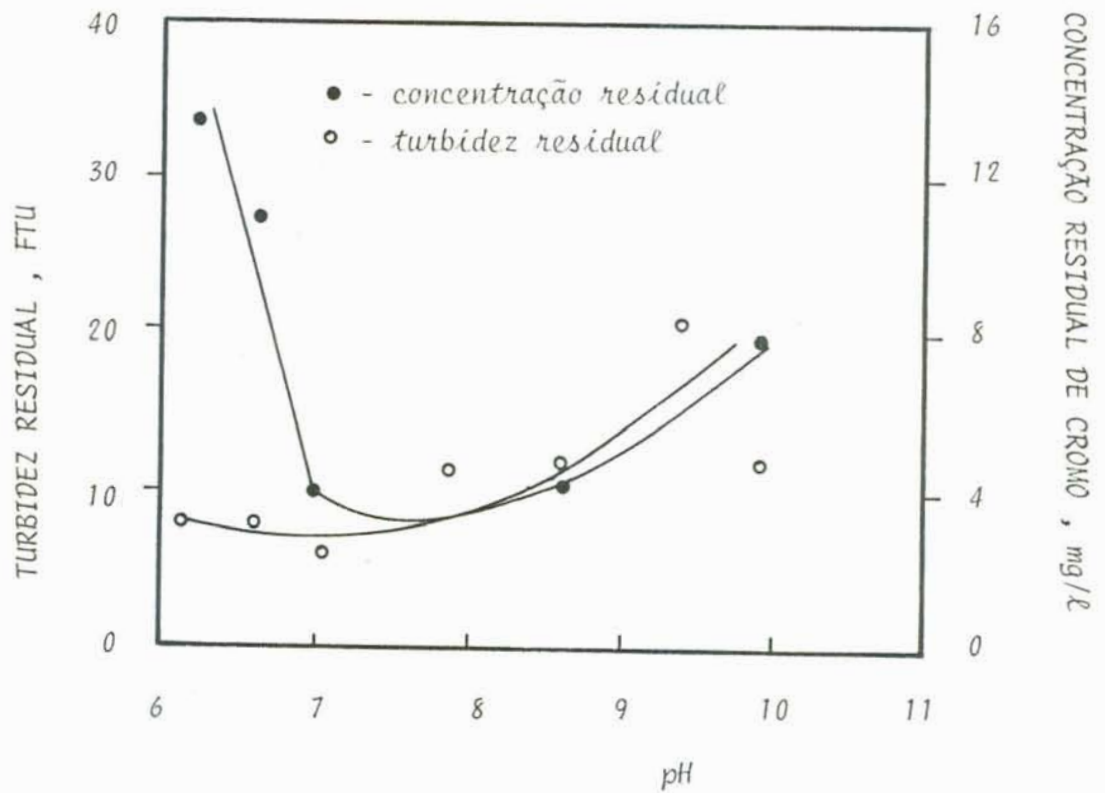


FIGURA 4.20 - Efeito do pH na FAD de cromo VI reduzido com sulfito de sódio.

No caso da redução com sulfito de sódio, fig. 4.20, as melhores condições de separação dos precipitados por flotação corresponderam à faixa de pH 7,0 a 9,0, que correspondem às encontradas para os ensaios de sedimentação. Comparativamente à sedimentação os níveis de concentração residual de cromo obtidos foram idênticos mas a turbidez residual obtida nos ensaios de flotação foi levemente superior.

No entanto, a concentração residual de cromo obtida para a FAD do sistema cromo VI/sulfito é bem maior do que aquela correspondente ao cromo III, figura 4.18. Este fato pode ser interpretado em função da elevada concentração de íons sulfato, aproximadamente $8 \cdot 10^{-3} M$, presentes nos testes com cromo VI e que não faziam parte dos testes com cromo III. A fim de verificar este efeito, foram feitos testes adicionando-se sulfato de sódio às soluções de cromo III que seriam flotadas em pH 8,1. Estes testes mostraram que a concentração residual de cromo aumenta com o acréscimo deste íon, ou seja, a recuperação de cromo diminui. Isto pode ser explicado, provavelmente, pela adsorção específica dos íons sulfato na interface hidróxido de cromo-solução. Este fato gera uma carga líquida superficial negativa que interage eletrostaticamente com as microbolhas, que se supõe serem negativamente carregadas. Para outros tipos de hidróxido esta explicação tem sido apresentada(49).

Outrossim, testes de FAD com o sistema cromo VI/ferro II indicaram uma grande dificuldade de separação. Após a injeção das microbolhas, os precipitados permaneciam em suspensão mostrando que quase todo o ar injetado era adsorvido pelos precipitados mas em quantidade insuficiente para promover a separação. Esta ineficiência pode ser explicada pela alta concentração de sólidos suspensos, aproximadamente $1,72 g \cdot l^{-1}$. A figura 4.19 mostrou que a concentração crítica de sólidos suspensos para a flotação nestas condições é de $0,6 g \cdot l^{-1}$, a partir desta concentração a FAD diminui rapidamente em eficiência. Assim, com vistas a melhorar a performance do sistema, três alternativas de estudo foram propostas. A primeira foi reduzir a concentração inicial de cromo VI mantendo-se a relação Cr VI/Fe II constante, isto porque atribui-se o fato à quantidade excessiva de material precipitado. A segunda alternativa foi adicionar algum agente floculante de sorte que com o aumento do tamanho dos precipitados, ou seja da área super-

ficial disponível dos mesmos, facilite-se a adesão das microbolhas. E, por fim, a terceira alternativa foi aumentar a quantidade de microbolhas fornecidas ao sistema, sem alterar a pressão de saturação, isto foi conseguido aumentando-se a quantidade de água saturada de ar que era injetada ao sistema.

A primeira alternativa apresentou-se eficiente na medida em que a concentração de cromo VI foi reduzida de 200 para 80 mg.l^{-1} e a de Fe II de $1,25 \cdot 10^{-2} \text{M}$ para $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Nestas condições ($0,69 \text{ g.l}^{-1}$ de sólidos suspensos) obteve-se 100% de recuperação. Isto equivaleu a uma redução de 60% nos sólidos suspensos presentes.

A segunda alternativa também demonstrou ser viável quando 10 mg.l^{-1} dos flocculantes Superfloc A100 ou Magnafloc eram adicionados às soluções em pH 7,4. Os níveis de separação foram bons sendo que o flocculante aniônico apresentou maior eficiência em termos de turbidez do que o catiônico.

A última alternativa testada não apresentou-se eficiente, pois adicionando-se o dobro da quantidade de água saturada com ar (200 ml) não houve uma melhora expressiva no grau de flotabilidade dos agregados.

Uma outra alternativa explorada foi adicionar oleato de sódio, em concentrações de aproximadamente 10^{-4} M , à suspensão. Trata-se de um tensoativo de cadeia longa utilizado como coletor em várias operações de flotação de minérios. Na presença deste coletor a FAD apresentou uma perfeita e rápida separação dos precipitados e uma solução clarificada de excelente qualidade.

Estes estudos mostraram que a FAD de flocos de hidróxido de cromo, em dadas condições experimentais, não precisou da adição de coletores orgânicos (agentes tensoativos) para produzir a adesão microbolha-partícula. Esta diferença é importante quando se compara com os resultados obtidos por outros investigadores. No método da "precipitate-flotation", estudado por Grieves e Lee (31) foi necessário adicionar um tensoativo aniônico afim de poder flotar o hidróxido de cromo. Pearson e Shirley, (8), usavam um coletor (amina) afim de conseguirem flotar íons dissolvidos. O fato de não ter sido necessário utilizar agentes coletores na FAD de hidróxido de cromo pode ser a

tribuído à ênfase posta na formação dos precipitados do íon metálico e na geração das microbolhas. Assim, observa-se que as pequenas quantidades de tensoativos presentes na água, ao redor de 1 mg/l, são suficientes para conseguir a adesão das microbolhas aos precipitados metálicos. Isto quando mantinha-se uniforme o tamanho das microbolhas e os flocos eram formados sob condições de agitação muito leves, evitando sua degradação (45).

Industrialmente, avalia-se as operações de flotação por ar dissolvido a partir da eficiência do consumo de ar, ou seja através da razão entre a massa de ar alimentado e a massa de sólidos suspensos (A/S). Esta razão assume valores entre 0,01 e 0,6, segundo a literatura que trata das plantas de FAD, (57)(45). O uso de agentes poliméricos permitiu o processamento de 2,4 g/l de sólidos suspensos, fato que revela uma razão de A/S de 0,01 com uma eficiência bem maior do que a encontrada sem o uso de polímeros, onde a quantidade de sólidos suspensos máxima permitida era de 0,6 g/l e uma razão de 0,04 é encontrada.

4.3 ESTUDOS CINÉTICOS DOS PROCESSOS DE SEDIMENTAÇÃO E DE FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO

Este estudo é extremamente importante dentro dos processos de separação sólido-líquido, pois é a partir destes resultados que se dimensiona os tanques de separação.

Na fig.4.21 apresenta-se os resultados obtidos na sedimentação de suspensões de hidróxido de cromo em diferentes faixas de pH. Observa-se que a taxa de sedimentação dos flocos, calculada na seção reta da curva, é de $2,7 \text{ cm.min}^{-1}$ e que independe do pH. A altura de lodo obtida em pH 10,7 é menor do que na faixa ótima de pH, não por ter ocorrido uma maior compactação da lama, mas pelo fato de que a quantidade de sólidos que decantaram foi menor do que na faixa ótima. Ou seja, em pH 10,7 a separação não é tão boa e uma maior quantidade de sólidos permaneceu na suspensão.

Uma das vantagens de adicionar agentes flocculante é justamente o incremento da taxa de sedimentação dos sólidos. Este

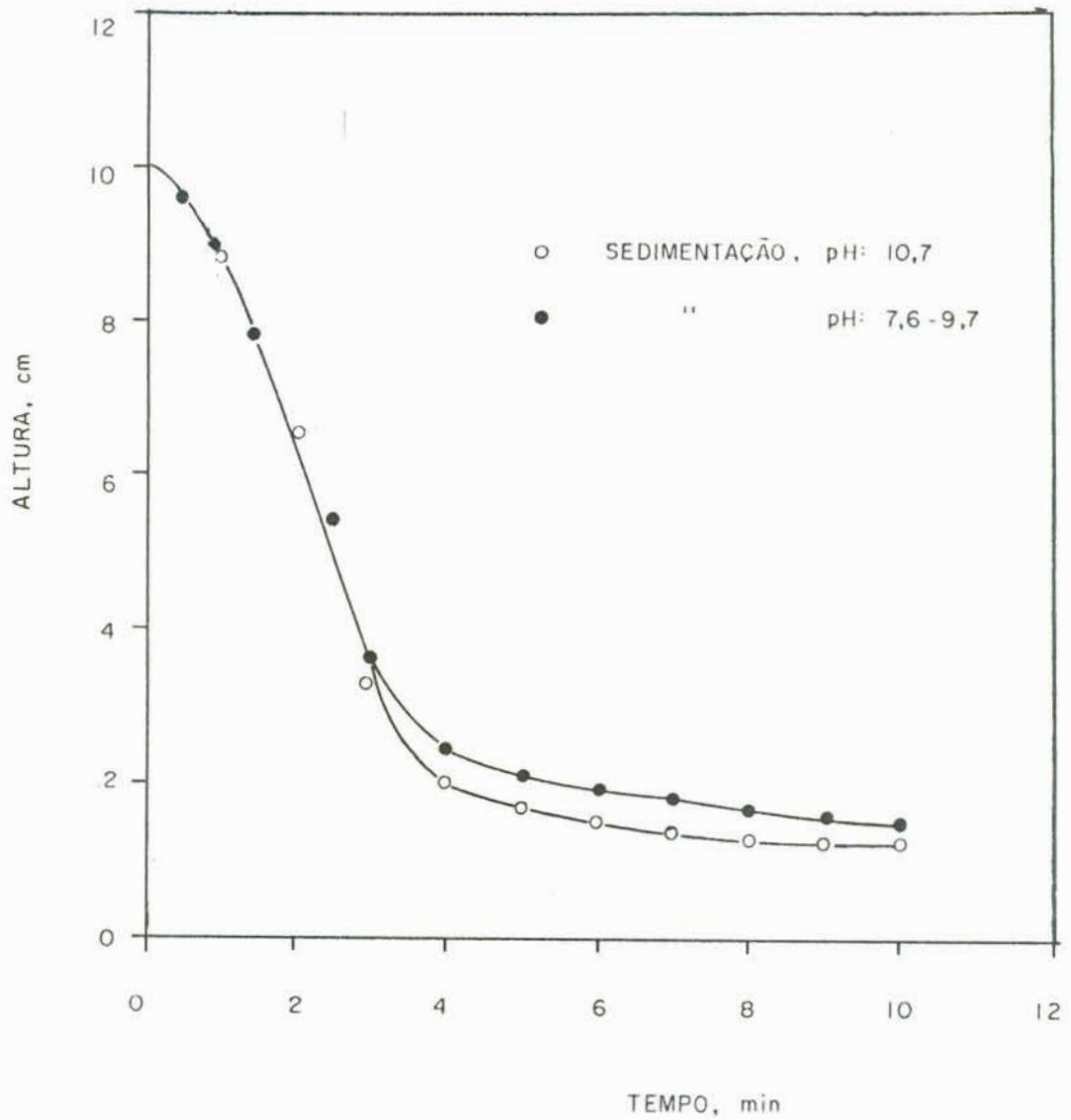


FIGURA 4.21 - Cinética da clarificação das soluções de cromo III por sedimentação em diversos pH.

efeito é facilmente compreendido, pois a adição de polímeros favorece a formação de precipitados maiores e portanto com maior massa e volume. Na tabela 4.2 são apresentados alguns resultados da taxa de decantação com diversos polímeros e em diferentes concentrações. Observa-se que o floculante A100 a partir de concentrações de 1 ppm apresenta taxas de sedimentação aproximadamente duas vezes à obtida sem floculante, e que em concentrações superiores a 2 ppm esta taxa praticamente quadruplica. Isto significa uma redução de quatro vezes na área

Tabela 4.2 - Taxa de sedimentação de suspensões de hidróxido de cromo para diferentes agentes floculantes e concentrações dos mesmos.
pH 8,5 \pm 0,7

Agente Floculante	Concentração mg/l	Taxa de Sedimentação cm/min.
-	-	2,7
Superfloc A100	0,4	2,7
Superfloc A100	1	4,6
Superfloc A100	> 2	10
Magnafloc R365	0,4	1,29
Magnafloc R365	1	2,27
Magnafloc R365	4	2,5
Superfloc N1906	8	3,0
Superfloc N1906	10	3,7

do decantador. Os demais polímeros não apresentaram melhoras significativas mesmo em concentrações bastante altas.

A cinética da sedimentação em função da concentração inicial de cromo é apresentada nas fig. 4.22 e 4.23. Nota-se que quanto maior a concentração do cromo III mais lento é o descenso dos flocos, exceto para concentrações inferiores a 20 ppm. Neste caso, a concentração é tão baixa e os flocos formados tão pequenos que a taxa de separação dos precipitados é menor do que para 100 ppm. Em concentrações muito altas superiores a 500 mg.l⁻¹ a velocidade de ascensão do líquido é muito baixa, devido justamente ao maior número de núcleos de hi-

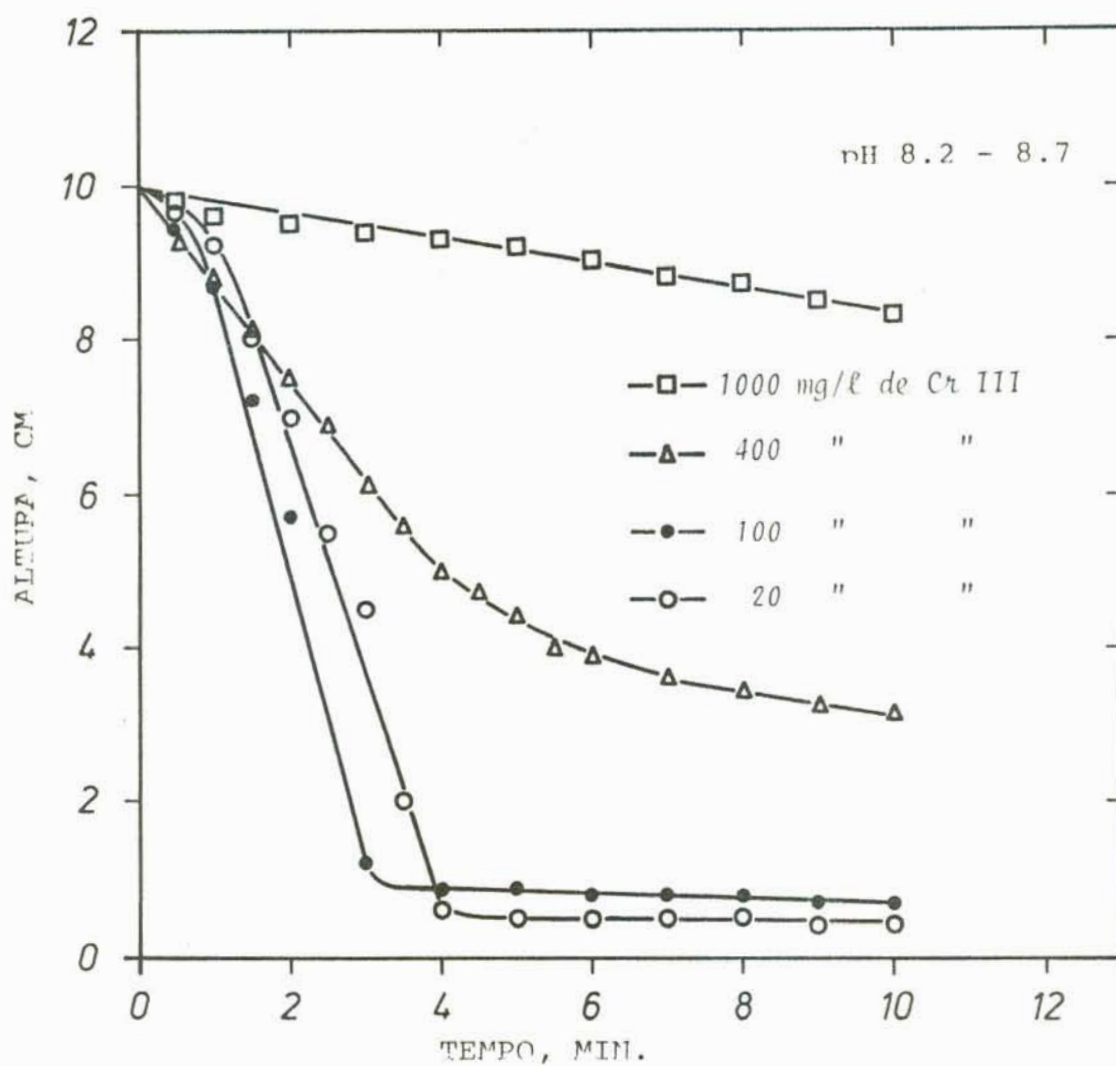


FIGURA 4.22 - Cinética da clarificação das soluções de cromo III por sedimentação em função da concentração inicial do íon.

dróxido de cromo formados. Neste caso, começa a existir interações entre os diferentes núcleos, existindo portanto a sedimentação impedida.

Na figura seguinte, fig. 4.23, pode-se observar o efeito da concentração inicial de cromo III na taxa de sedimentação com 3 mg.l^{-1} do floculante Superfloc A100 e sem o mesmo. Observa-se que o floculante atua eficazmente em toda a faixa de concentrações estudada. Elevando a taxa de decantação em alguns casos a 10 vezes o valor encontrado sem o floculante. A queda que ocorreu na taxa de sedimentação com uma concentração de 1000 ppm deve-se provavelmente ao fato de ter sido mantida constante a concentração do polímero A100, ao invés de ser mantida a relação concentração de sólidos/floculante.

Estudos da cinética de separação sólido / líquido dos precipitados de hidróxido de cromo também foram efetuados para os sistemas Cr VI/Sulfito e Cr VI/Fe II, em função do pH e da concentração do agente redutor.

Na fig.4.24 apresenta-se alguns resultados obtidos em diferentes pH para o sistema Cr VI/Sulfito com $8,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de SO_3^{-2} . Nota-se que a taxa de decantação é alterada por pequenas variações de pH dentro do intervalo ótimo de precipitação. Entretanto estas velocidades, 1,8 e 1,1 cm/min, obtidas respectivamente para o pH 7,3 e 8,0 são inferiores às obtidas com cromo III que eram de 2,7 cm/min. O mesmo aconteceu, com o sistema Cr VI/Fe II uma vez que este apresentava um teor de sólidos suspensos mais elevado do que no sistema onde a redução era feita com sulfito, fig. 4.25 todavia no sistema reduzido com Fe II a cinética é beneficiada pela elevação do pH, 0,86 cm/min para um pH de 6,6 e 0,14 cm/min para o pH de 8,8.

Medições da taxa de sedimentação dos precipitados formados no sistema Cr II/Fe II, foram feitas na presença de várias concentrações de agentes floculantes poliméricos. A fig. 4.26 apresenta estas medições em função da concentração dos agentes floculantes N1906, A100 e Magnafloc. Os resultados mostraram que a cinética de separação sólido/líquido aumentou somente no caso dos floculantes iônicos, sendo esse aumento maior para o caso do polímero catiônico. No caso do polímero não iônico, foram detectados pequenos acréscimos da taxa de sedimentação para concentrações altas do floculante (maiores do que

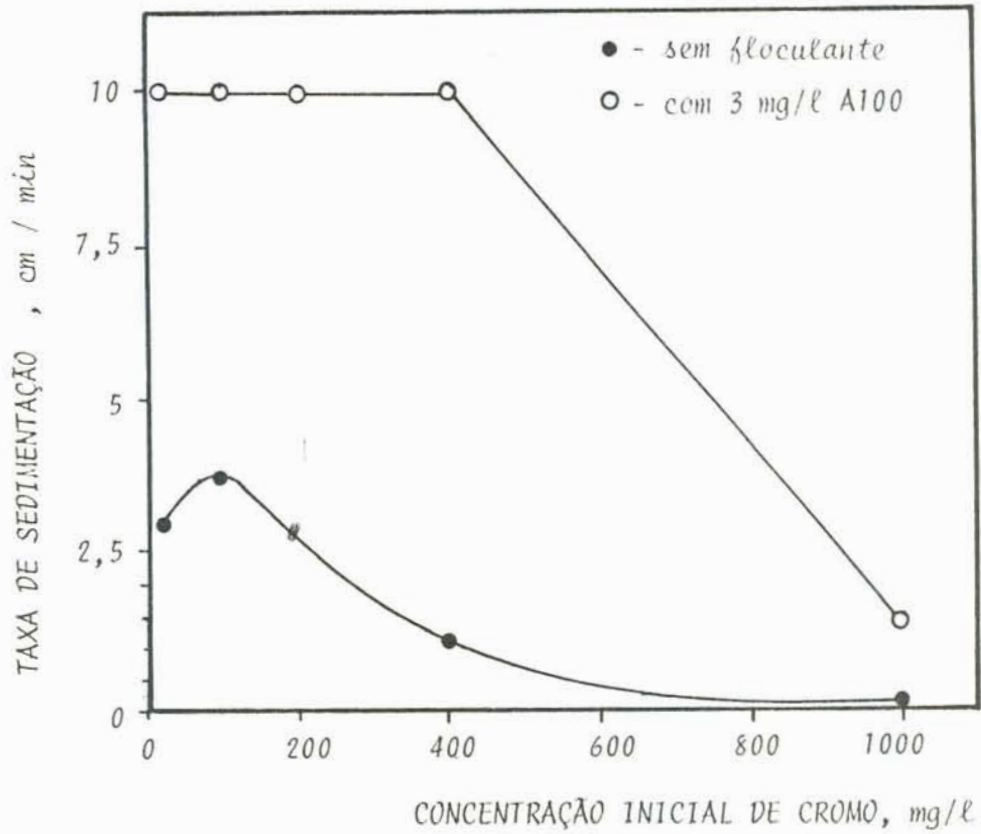


FIGURA 4.23 - Efeito da concentração inicial de cromo III na taxa de sedimentação com e sem superfloc A100

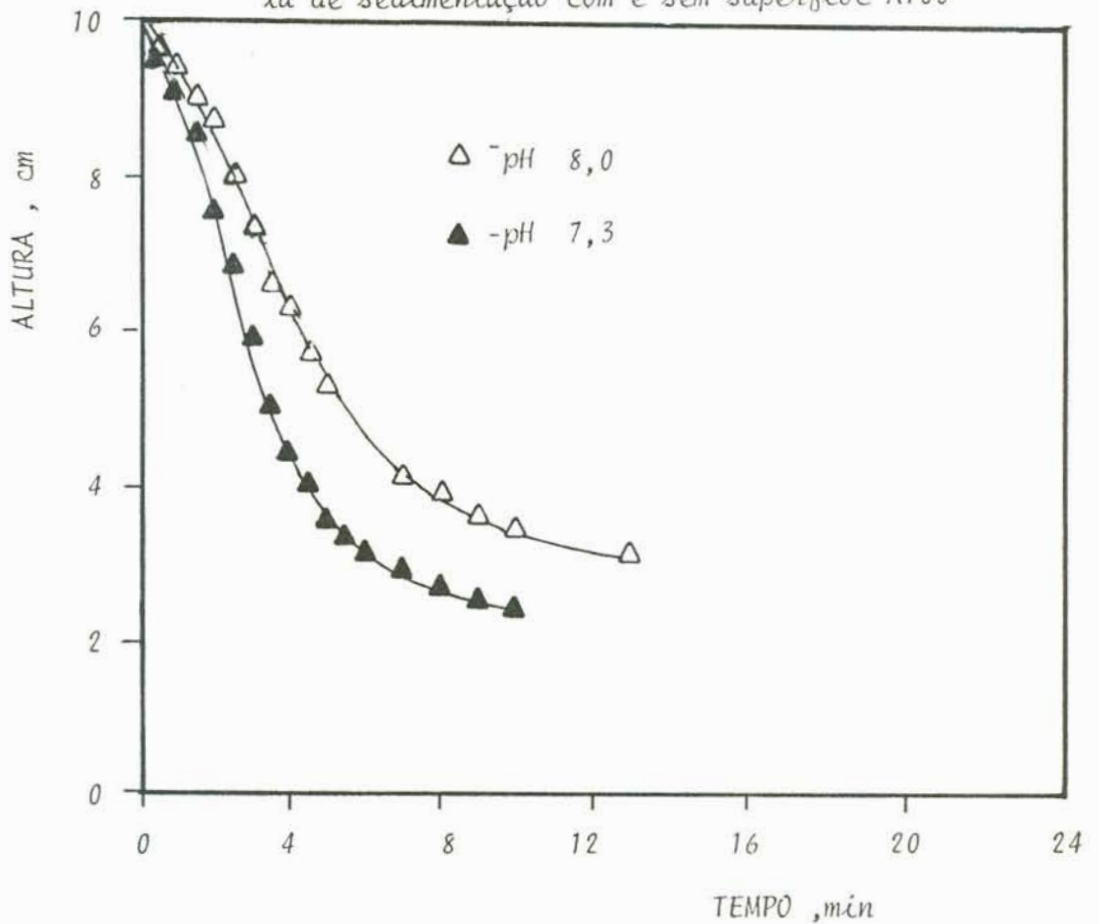


FIGURA 4.24 - Cinética da separação do cromo VI reduzido com sulfato de sódio, por sedimentação.

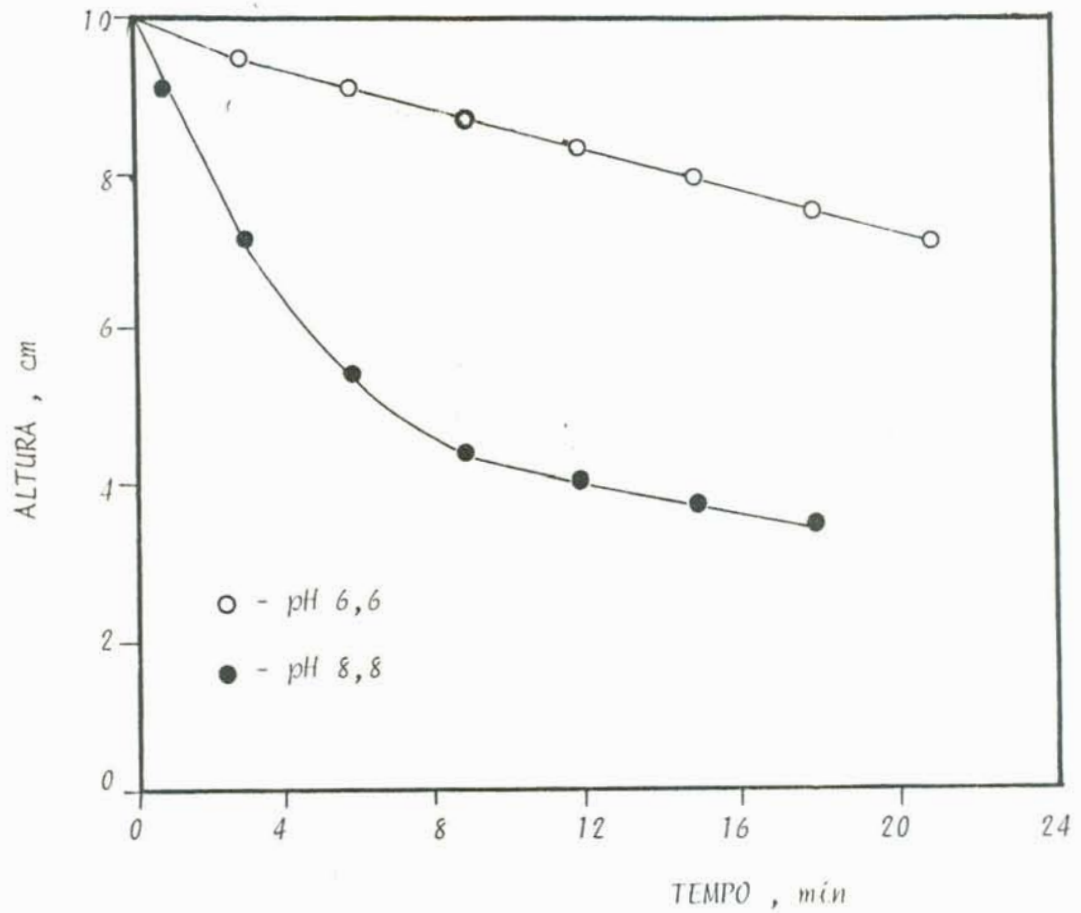


FIGURA 4.25 - Cinética da separação do cromo VI reduzido com sulfato ferroso, por sedimentação.

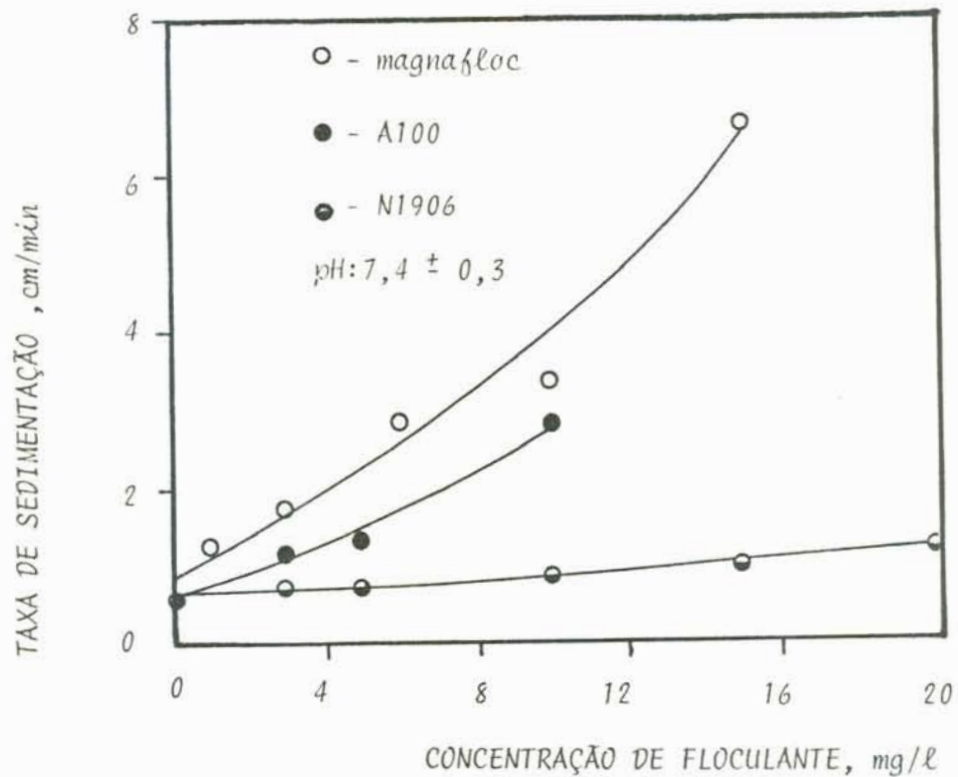


FIGURA 4.26 - Efeito da concentração de flocculantes na taxa de sedimentação de soluções de cromo VI reduzido com sulfato ferroso.

10 mg.l⁻¹).

Com o uso de 10 mg.l⁻¹ de um flocculante iônico pode-se incrementar a taxa de sedimentação de seis a oito vezes. Desta forma o processo passa a ser viável industrialmente, pois anteriormente seria necessário uma área de sedimentação muito grande. Com o emprego destes agentes o custo operacional será ampliado, no entanto haverá uma economia no custo inicial ou de investimento.

Constatou-se que a FAD de soluções de Cromo III apresenta uma cinética bem mais elevada do que a obtida por sedimentação. Os testes efetuados com o sistema antigo de dissolução do ar a uma pressão de 4,1 Kgf/cm² apresentaram uma velocidade de separação sólido/líquido de 9 cm/min em um intervalo de pH de 8,6 ± 0,8. E, portanto, três vezes superior a encontrada na sedimentação.

Na fig. 4.27 apresenta-se as curvas da separação sólido-líquido em função da pressão de saturação utilizando-se a placa porosa com o dispositivo de dissolução do ar na água. O intervalo de pH utilizado foi de 8,3 ± 0,2. Observa-se que a taxa de flotação aumenta com o aumento da pressão. Obteve-se taxas de 9,33, 10,4 e 12,3 cm/min, respectivamente para as pressões de 2,0, 3,4 e 4,1 Kgf/cm². Verifica-se que a taxa obtida para uma pressão de 20 Kgf/cm² com o sistema novo foi equivalente àquele obtido com uma pressão de 4,1 para o sistema antigo. Esta observação mostra a importância da otimização da dissolução do ar na água, já que este fato atingirá diretamente os custos de operação da unidade. Por outro lado, pode-se verificar um aumento de 33% na cinética da separação empregando-se o sistema novo.

A utilização da FAD com o sistema novo de dissolução apresenta uma cinética quatro vezes mais rápida do que a sedimentação. Mesmo que se adicione 3 mg.l⁻¹ de Superfloc A100 aos testes de sedimentação a velocidade de separação obtida é de 10 cm/min e portanto 20% inferior à obtida pela FAD.

A cinética da FAD de soluções de Cr VI reduzido com sulfito mostrada na fig. 4.28 em função do pH indica uma taxa de flotação de 3 cm/min para um pH de 6,6 e de 1,63 cm/min para 7,60. Estes valores são superiores aos obtidos na sedimentação (fig. 4.24).

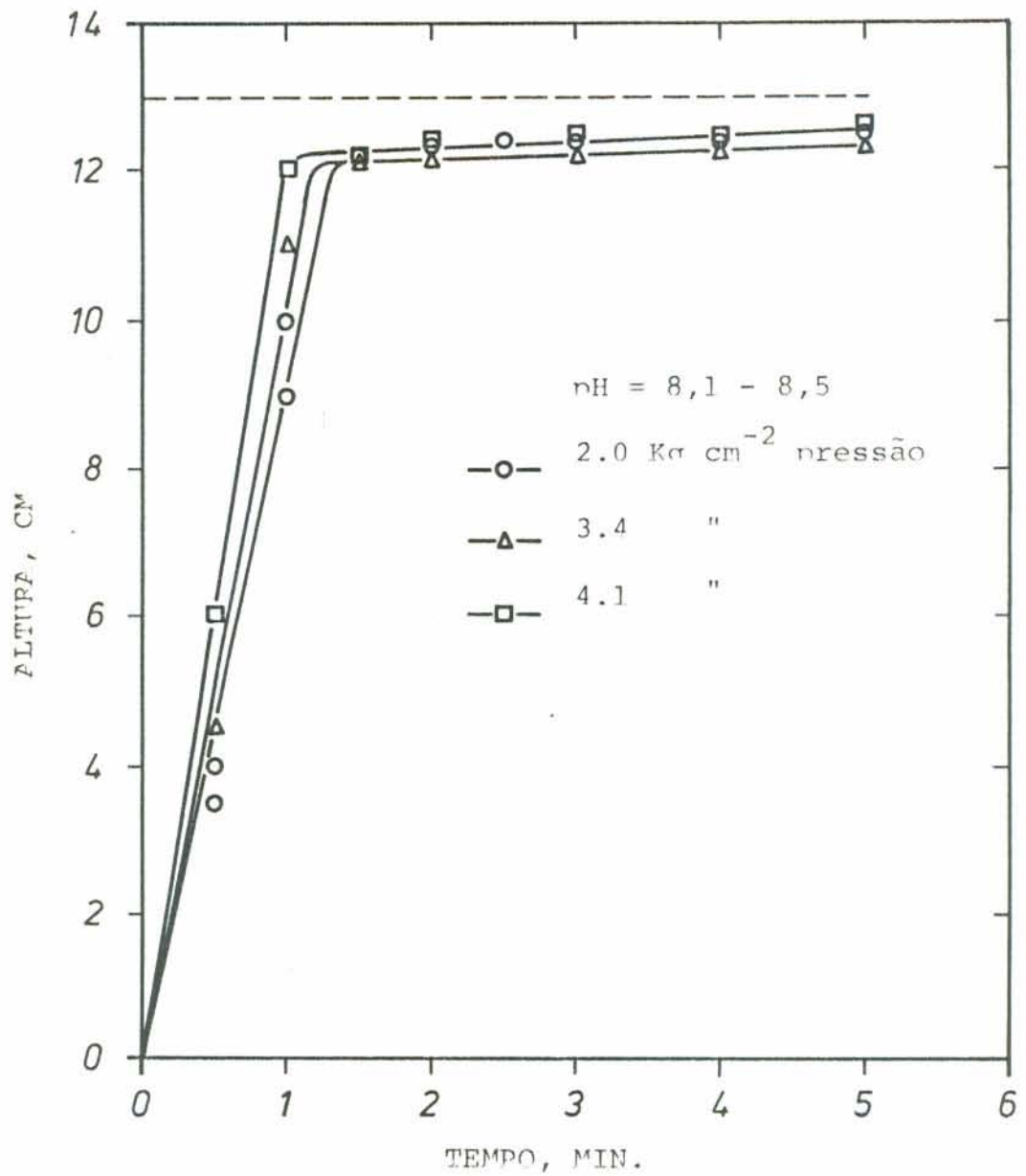


FIGURA 4.27 - Cinética da flotação por ar dissolvido de soluções de cromo III a diferentes pressões de saturação utilizando a placa porosa para dissolução do ar.

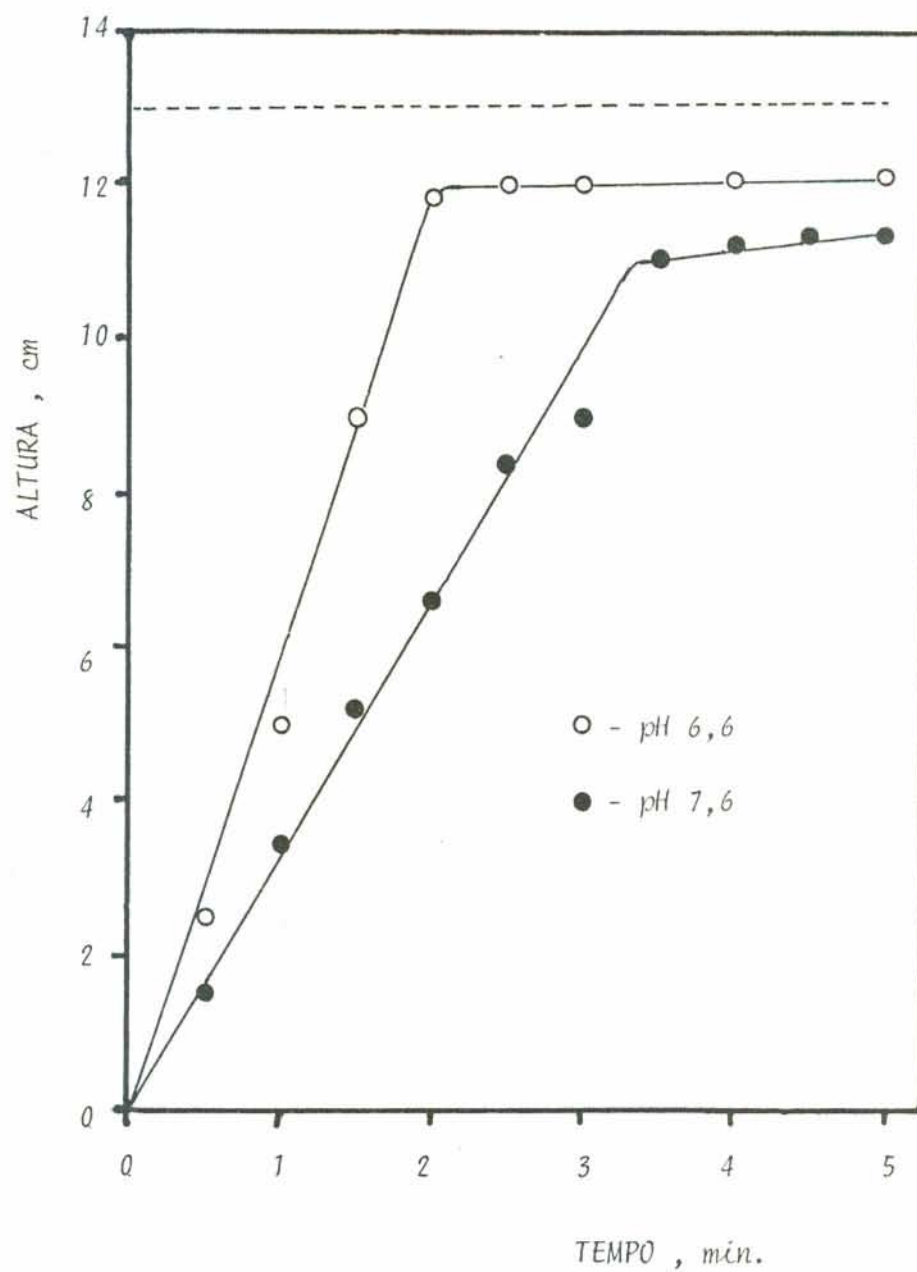


FIGURA 4.28 - Cinética da separação do cromo VI reduzido com sulfeto de sódio por flotação a ar dissolvido.

A FAD de soluções de Cr VI reduzido com sulfato ferroso não é possível ser efetuada devido à grande quantidade de material suspenso, conforme já abordado. Entretanto com a adição do floculante Magnafloc R365, que foi o que apresentou melhores taxas de sedimentação para este sistema, ou do tensoativo oleato de sódio conseguiu-se flotar o material suspenso. Estes resultados são apresentados na fig. 4.29. Observa-se que o tensoativo foi o que apresentou melhores taxas de flotação. Para uma concentração de $10^{-4}M$ obteve-se 2,36 cm/min de velocidade de flotação. O floculante Magnafloc apresentou bons resultados com uma concentração de 10 mg.l^{-1} fornecendo uma taxa de 1,88 cm/min.

4.4 - ESTUDOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISPERSO

Tendo em vista o sucesso apresentado com a flotação por ar dissolvido, onde microbolhas eram responsáveis pelo processo de separação sólido/líquido, resolveu-se efetuar alguns testes de flotação por ar disperso num sistema onde as bolhas possuíssem um tamanho bem maior (vide seção 3.2.4).

Assim, testes feitos com o sistema Cr VI/Fe II e com o sistema Cr VI/ SO_3^{-2} mostraram que os agregados não eram flotáveis utilizando este sistema. A adição de álcool etílico, que diminui a tensão superficial da interface líquido/gás, diminuindo o tamanho das bolhas, nem a de agentes floculantes melhoraram a flotabilidade dos agregados.

No entanto, a adição de um agente tensoativo coletor, no caso o oleato de sódio, permitiu a flotação dos precipitados de ambos os sistemas. Neste caso, os agregados flotaram rapidamente, formando uma espessa camada de sólidos e deixando um líquido residual de boa qualidade.

Destes testes, infere-se a importância do tamanho das bolhas na separação sólido/líquido de precipitados metálicos. A flotação destes só é possível, sem a adição de tensoativos, orgânicos, utilizando as microbolhas fornecidas pela FAD. A flotação dos precipitados por ar disperso só é possível na pre-

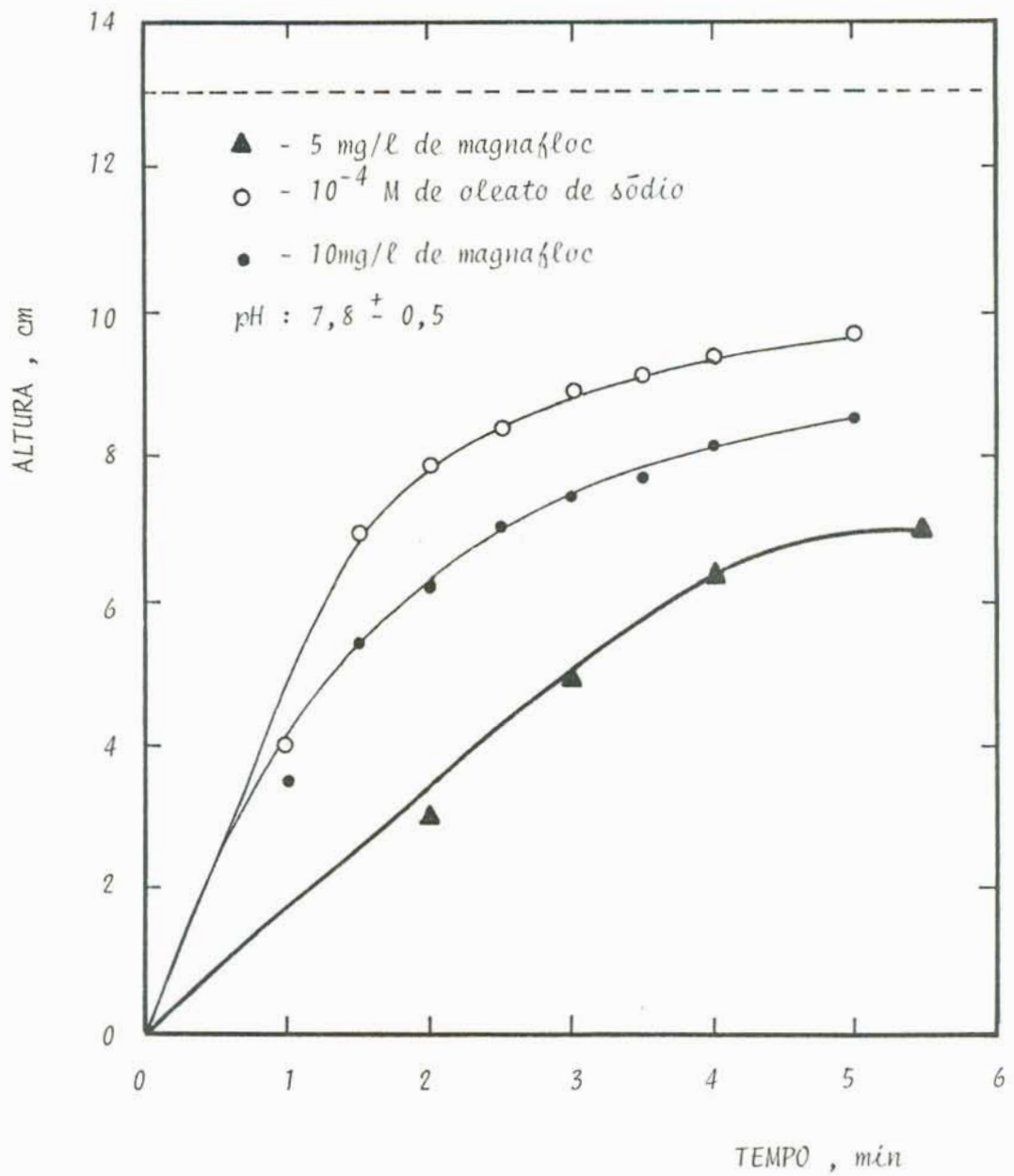


FIGURA 4.29 - Cinética da FAD para o sistema cromo VI/ferro II com magnaflor e oleato de sódio.

sença de agentes coletores que possibilitam a adesão através da formação de uma camada hidrofóbica na superfície dos precipitados (53). Outrossim, caso a adição desses reativos fosse possível em termos ambientais, a flotação por ar disperso seria competitiva com a FAD.

4.5 ESTUDOS DA FAD CONTÍNUA

Testes iniciais de flotação foram feitos empregando-se soluções contendo 200 mg.l^{-1} de cromo III, que eram alimentadas a uma célula retangular de 4 l de capacidade. Estes testes foram executados utilizando-se uma pressão de saturação de $3,4 \text{ kgf.cm}^{-2}$. Esta pressão foi empregada, ao invés das $4,1 \text{ kgf.cm}^{-2}$ utilizadas na FAD descontínua, pelo fato de o processo empregado na dissolução do ar na água ser mais eficiente (46). Também, devido à pequena variação de concentração residual de cromo encontrada na FAD descontínua, fig. 4.1, quando se empregava uma pressão de $3,4 \text{ kgf.cm}^{-2}$.

Assim, iniciou-se os testes escolhendo-se uma vazão de água saturada (Q_s) de $1,2 \text{ l/min}$ e estudou-se o efeito causado na clarificação dos efluentes quando a taxa de sólidos (Q_a) que alimentava o processo era modificação, fig. 4.30. A faixa de pH adotada foi a de 8,0 a 8,5 conforme determinação anterior, fig. 4.2. Observa-se que o aumento na vazão de sólidos faz com que o nível de clarificação das soluções piore. No entanto, nota-se que a curva tende a ser assintótica em relação a abcissa, na faixa de vazões empregada, ou seja um aumento considerável em Q_a acarreta um pequeno aumento na concentração residual de cromo, isto a partir de $0,2 \text{ l/min}$ de sólidos. Entende-se facilmente que as vazões de sólidos menores são as que produzem efluentes mais clarificados devido à maior relação entre a quantidade de microbolhas e de sólidos.

A fim de tentar minimizar os custos de saturação da água com ar estudou-se o efeito causado na clarificação do efluente pela diminuição da pressão de saturação e pela diminuição na va

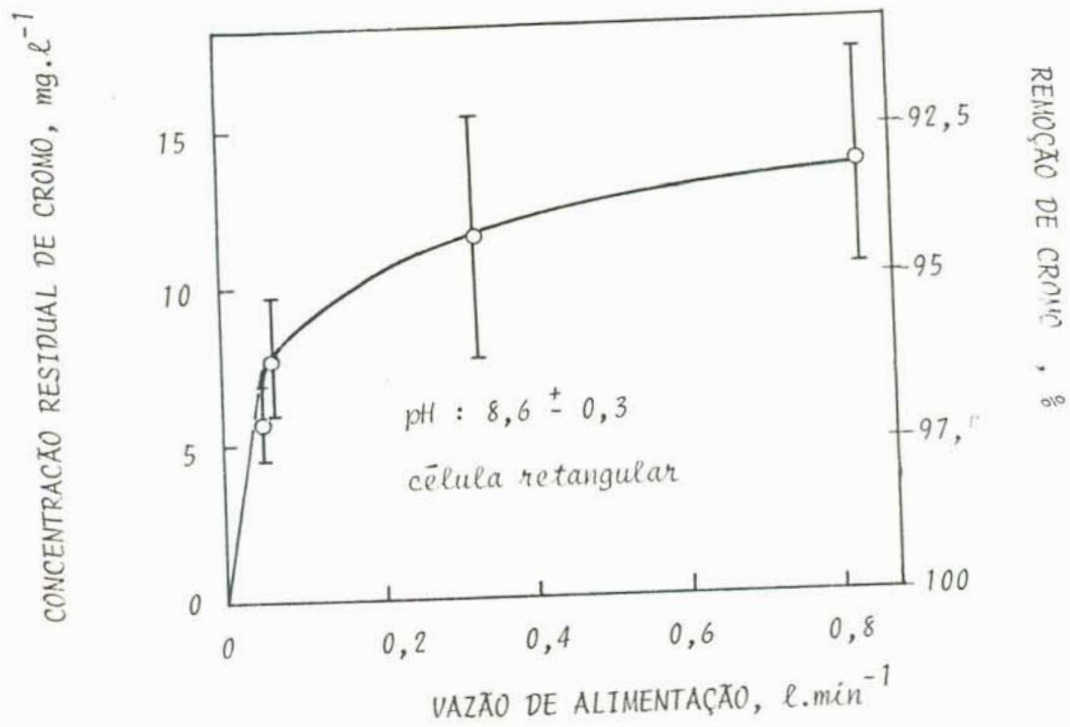


FIGURA 4.30 - Efeito da variação da taxa de alimentação na flotação contínua de soluções de cromo III.

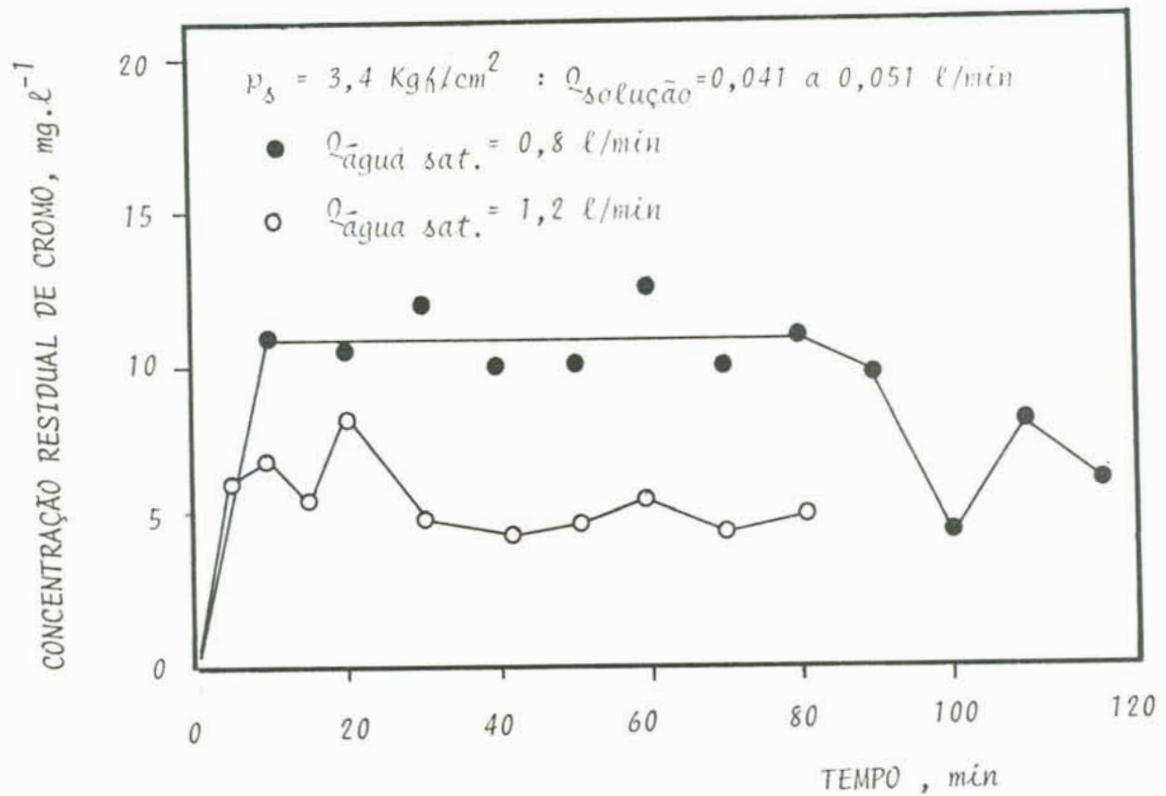


FIGURA 4.31 - Efeito do tempo de processamento na concentração residual de cromo para diferentes fluxos de água saturada

ção de água saturada. Estes resultados são mostrados na tabela 4.3 e fig. 4.31 e 4.32. Vê-se que as duas proposições feitas acarretaram uma perda na qualidade dos efluentes, ou seja, uma elevação na concentração residual de cromo do efluente.

Tabela 4.3 - Efeito da redução da pressão de saturação e da vazão de água saturada na clarificação de soluções de cromo III pelo processo de FAD contínuo

Pressão saturação kgf/cm ²	Vazão de H ₂ O saturada l/min	Vazão média de sólidos l/min	Concentração residual de Cr III mg.l ⁻¹
3,4	0,8	0,05	8,8
3,4	1,2	0,05	5,13
3,4	1,2	0,38	9,78
2,7	1,2	0,38	15,07

Com o intuito de melhorar os níveis de clarificação, pois o limite permitido é atingido com um fluxo de sólidos bastante baixo, resolveu-se estudar o efeito da adição de flocculantes. Optou-se pela poliacrilamida aniônica (Superfloc A 100) que já havia apresentado bons resultados nos testes de sedimentação e de FAD descontínuo. Primeiramente, analisou-se o efeito da concentração do polímero (A 100) na clarificação das soluções, conforme é apresentado na figura 4.33. As condições operacionais empregadas incluem uma pressão de saturação de 3,4 kg.cm⁻², um fluxo de sólidos na faixa de 0,39 a 0,54 l/min e uma vazão de água saturada de 1,2 l/min. Nota-se que a partir de 0,8 mg/l de polímero já se obtém um líquido residual de ótimas condições 3 FTU e 2 mg.l⁻¹ de Cr residual, portanto, perfeitamente dentro das normas brasileiras. Em concentrações de 1,6 mg.l⁻¹ do polímero não houve uma melhora apreciável na qualidade do efluente em relação a obtida com 0,8 mg/l, e inclusive surgiram problemas de escoamento devido a adesão dos flocos à superfície da tubulação. Note-se que a vazão de alimentação de sólidos é neste caso pelo menos oito vezes su-

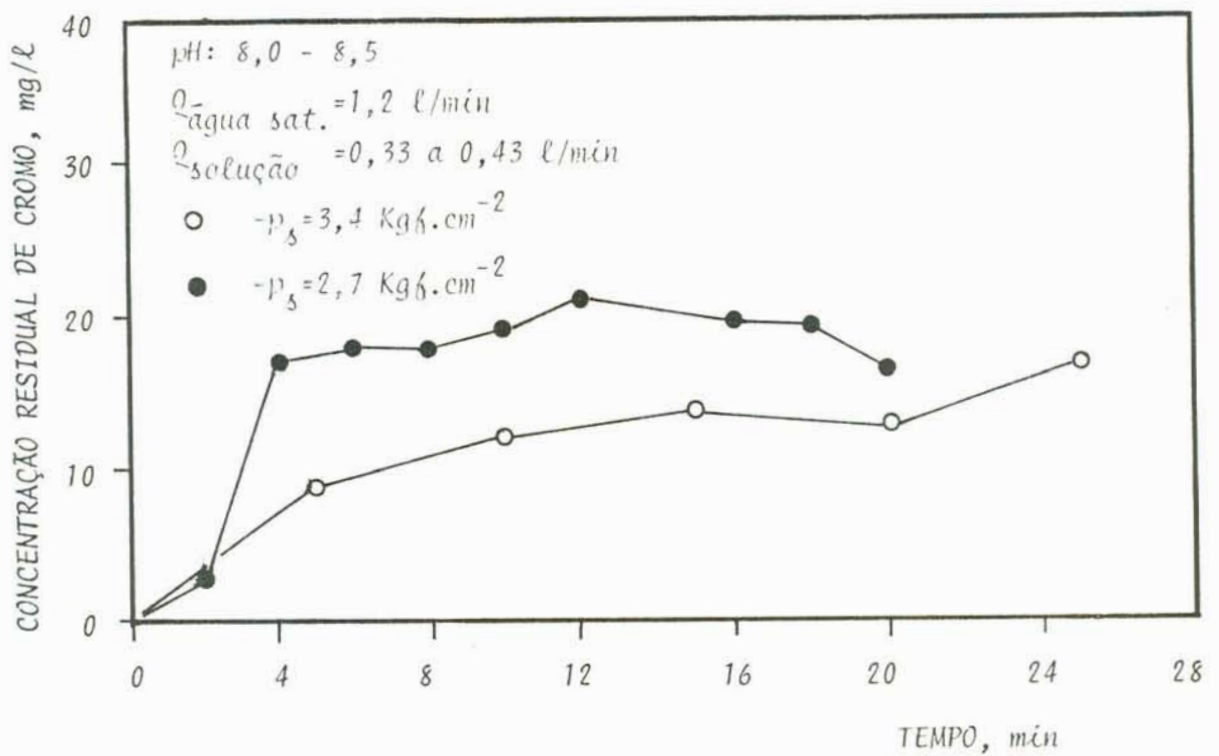


FIGURA 4.32 - Efeito do tempo de processamento na concentração de cromo efluente sob diferentes pressões de saturação.

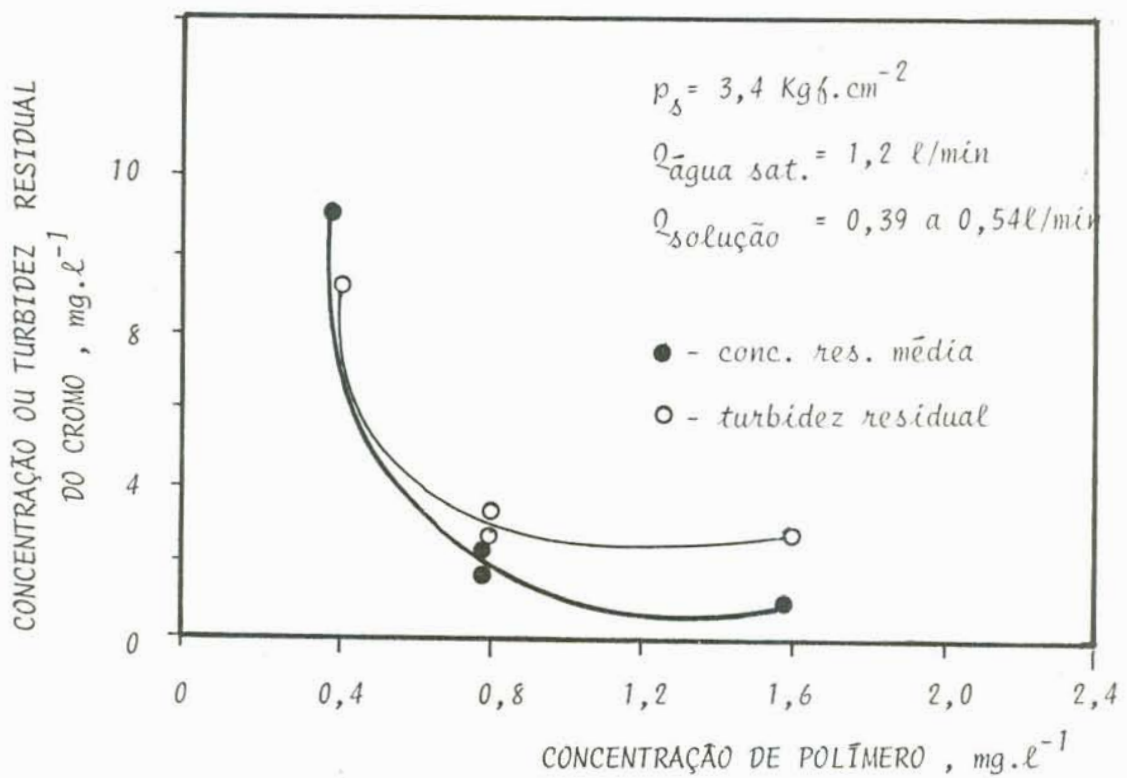


FIGURA 4.33 - Efeito da concentração do polímero A100 na clarificação por FAD contínua de soluções de cromo III.

perior àquela encontrada nos testes sem polímero (0,05 l/min). Assim, testes posteriores foram feitos empregando-se 0,8 mg/l de Superfloc A100.

Uma comparação importante a ser estabelecida refere-se à concentração de floculante ideal empregada nos testes contínuo e a concentração ótima encontrada nos testes de sedimentação (3 ppm), figura 4.4. Vê-se que no sistema de flotação contínuo utiliza-se aproximadamente quatro vezes menos floculante do que nos testes de sedimentação para se obter um efluente com características muito semelhantes (contínuo 3 FTU e 2 mg/l Cr, sedim 3,5 FTU e 2,5 mg/l Cr) e abaixo dos níveis exigidos pela legislação.

A partir destes resultados, voltou-se a estudar o efeito do aumento da alimentação dos sólidos (Q_a) na clarificação do efluente. Na fig.4.34, observam-se estes resultados e constata-se, agora a possibilidade de se tratar até 1,0 l/min de uma suspensão de hidróxido de cromo contendo 200 mg Cr/l, obtendo-se ainda, um efluente dentro das normas brasileiras.

Ainda, com relação ao efeito da adição dos polímeros pode-se dizer que o processo de tratamento teria uma maior capacidade de absorção das possíveis flutuações das alimentações, Q_a e Q_s , do que sem o mesmo. Isto porque os desvios encontrados nas concentrações residuais de cromo são bem menores para o caso do uso do floculante, (em média ± 1 ppm) do que sem o mesmo (em média ± 4 ppm). E, principalmente, pelo fato de que a concentração residual de cromo aumentou muito lentamente na faixa de vazão de alimentação (Q_a) empregada.

Convém salientar ainda que a medida da concentração decromado residual refere-se a partículas de hidróxido de cromo arrastadas no efluente e não ao íon dissolvido. Medições da concentração de cromo dissolvido no efluente resultaram em valores inferiores ao limite de detecção da técnica experimental ($0,1 \text{ mg.l}^{-1}$). Assim, a concentração residual de cromo III é, na realidade, uma medida da quantidade de sólidos suspensos no efluente. O padrão brasileiro de emissão de sólidos suspensos no efluente é de 30 mg/l. Assim, seria tolerável uma concentração residual de cromo de 15 mg.l^{-1} , uma vez que esta concentração formaria aproximadamente o dobro de material suspenso. Desta

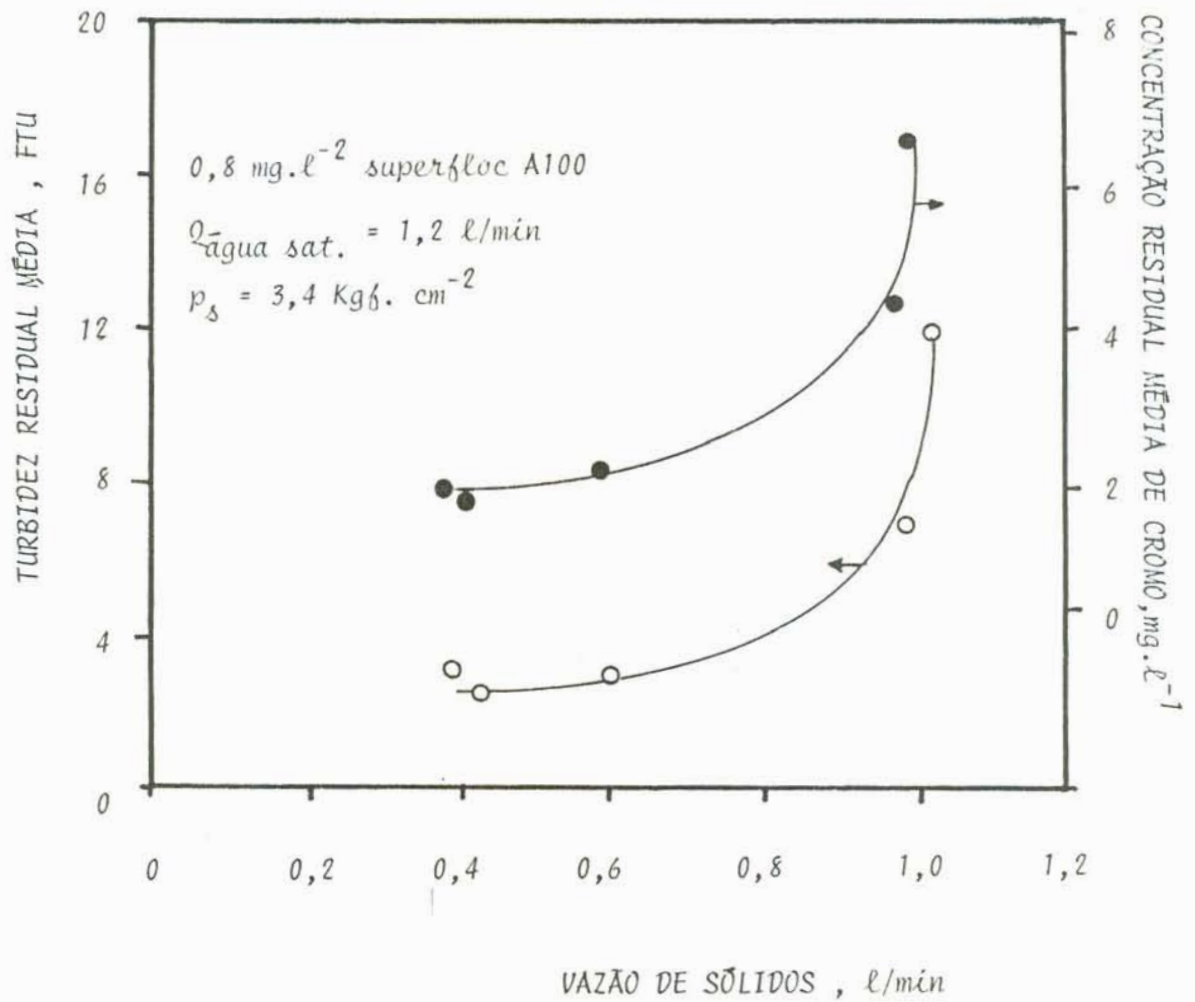


FIGURA 4.34 - Efeito da variação da vazão de alimentação na clarificação das soluções de cromo III por flotação a ar dissolvido, utilizando $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ de A100.

forma, pode-se dizer que inclusive a flotação sem a adição de agentes flocculantes está dentro das normas brasileiras.

Observou-se que a FAD contínua de soluções com uma taxa de alimentação de sólidos superior a 1,0 l/min, apresenta um decréscimo no nível de qualidade. Isto porque a velocidade crítica de flotação para este caso é de 11,8 cm/min, ou seja, $V_f = Q_T/A$, onde V_f = velocidade crítica de flotação

$$Q_T = Q_a + Q_s = \text{fluxo total de alimentação}$$

$$A = \text{área da célula de flotação.}$$

Neste caso, o fluxo total de alimentação é de 2.200 cm³/min e a área da célula 187 cm², portanto a velocidade crítica de flotação é de 11,8 cm³/min. Em velocidades superiores a esta os sólidos são arrastados para fora da célula, juntamente com os efluentes. Nos testes de FAD descontínuos encontrou-se para esta pressão de saturação (3,4 kgf/cm²) que a velocidade de flotação era de 10,4 cm/min. Logo, para vazões de sólidos superiores a aproximadamente 0,8 l/min a velocidade crítica de flotação já é maior do que a taxa de flotação dos sólidos. Este fato explica a maior presença destes no efluente. Como a célula não foi projetada para operar com vazões superiores a 2,2 l/min, então não se pode testar razões de reciclo (Q_s/Q_a) inferiores a 1,2.

Comparativamente, o sistema descontínuo apresentou vantagens com relação ao contínuo quando se trata soluções de cromo III sem a adição de flocculantes. Neste caso, a clarificação das soluções foi bem superior no sistema descontínuo. Na presença do polímero constatou-se níveis equivalentes na qualidade do efluente empregando-se o sistema contínuo e descontínuo.

Tendo em vista a impossibilidade da célula retangular operar com razões de reciclo inferiores a 1,2, projetou-se uma célula do tipo coluna que abrangesse esta faixa. Escolheu-se este tipo de célula (colunar) observando-se a forma daquela empregada no sistema descontínuo.

Nesta célula foram realizados testes com soluções contendo 200 mg.l⁻¹ de cromo III e pressão de saturação de 4,1 kgf.cm⁻². A razão de reciclo empregada foi de 0,5 e as taxas de fluxo total foram de 2,25 e 1,5 l/min. O pH das soluções foi mantido no intervalo 8,5 \pm 0,2.

A tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos com um fluxo de alimentação de 1,0 l/min e conseqüentemente uma carga hidráulica de 120 m³/m².dia, ou seja, uma redução de 58% no fluxo Qs, em relação aos testes realizados com a célula retangular. Esta taxa de aplicação (120 m³/m².dia) situa-se entre as mais elevadas, já encontradas em equipamentos industriais de FAD (45), atualmente em operação.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos na FAD contínua de soluções de cromo III na célula colunar com uma taxa de alimentação de 1,0l/min

Reagente	Concentração de cromo no efluente mg/l	Remoção de cromo %
Sem	120	40
1,7 mg/l A100	110	45
2,9 mg/l A100	14	93
5.10 ⁻⁵ M oleato de sódio	10	95

Primeiramente, verificou-se que a clarificação das soluções sem a adição de agentes floculantes ou coletores apresentava níveis de concentração residual muito elevados, cerca de 120 mg.l⁻¹ de cromo, correspondendo a apenas 40% de recuperação do metal. Mesmo em termos de sólidos suspensos, estes valores correspondiam a 240 mg.l⁻¹, que é muito superior ao permitido pela legislação.

A seguir testou-se a adição do floculante superfloc A 100 em concentrações de 1,7 e 2,9 mg.l⁻¹. Observou-se que para a menor concentração não houve mudanças acentuadas comparativamente ao teste sem floculantes. A remoção de cromo foi de apenas 45%. Entretanto, com 2,9 mg/l de A100 obteve-se uma clarificação razoável em relação as anteriores, atingindo-se níveis de 14 mg/l de cromo no efluente.

Este valor, embora distante da norma brasileira de emissão do cromo estaria dentro das mesmas se for observado que parte do cromo analisado encontra-se na forma de sólidos suspensos. A remoção de cromo obtida neste caso foi de 93%.

O agente tensoativo oleato de sólido também foi testado em concentrações de 5.10^{-5} M. Os resultados obtidos apresentaram 10 mg/l de cromo no efluente, fato que corresponde a 95% de remoção. Estes resultados são ainda melhores do que os obtidos com 29 mg/l de A100.

Também foram efetuados testes de FAD contínuo com vazões de suspensão de 1,5 l/min, ou seja, um fluxo total de alimentação de 2,25 l/min. A carga hidráulica correspondente é de 180 m^3/m^2 .dia. Utilizou-se, nestes testes, o floculante superfloc A100, o tensoativo oleato de sódio e alguns floculantes brasileiros do tipo amido como o acetilex e o prosodene 30. Estes resultados são mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos na FAD contínua de soluções de cromo III utilizando a célula colunar e 1,5 l/min de taxa de alimentação.

Reagente	Concentração de cromo no efluente $mg.l^{-1}$	Remoção de cromo %
1,6 $mg.l^{-1}$ A100	24	88
3,0 $mg.l^{-1}$ A100	26	87
5.10^{-5} M Moleato de sódio	7	96,5
$9.9.10^{-5}$ M Moleato de sódio	5	97,5
1,6 $mg.l^{-1}$ Acetilex	78	61
4,4 $mg.l^{-1}$ Acetilex	54	73
12,3 $mg.l^{-1}$ Acetilex	38	81

O floculante superfloc A100 nestas condições de reciclo e nas concentrações empregadas (1,6 e 3,0 mg/l), não apresentou bons resultados. A concentração residual de cromo situou-se entre 24 e 26 mg/l correspondendo a 88% de recuperação. No caso anterior quando se empregou uma carga hidráulica menor, 120 m^3/m^2 .dia os resultados obtidos foram melhores.

No caso do floculante acetilex (amido de milho) testou-se três concentrações diferentes e observou-se, que houve uma melhora progressiva com o aumento da concentração. No entanto, a concentração residual de cromo permaneceu bastante elevada, 38 mg/l mesmo com concentrações de 12,3 mg/l de Acetilex. Con-

centrações superiores não foram testadas, pois os padrões brasileiros estavam muito distantes. O floculante prosodene 30, também a base de amido de milho apresentou recuperações menores do que 50% e por isso não será discutido com mais detalhes.

Resultados de excelente qualidade quanto a clarificação das soluções foram obtidos com tensoativo oleato de sódio nas concentrações de $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ e $9 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Neste caso, conseguiu-se uma concentração residual de cromo de 5 mg/l e uma recuperação de 97,5%.

A partir dos resultados obtidos pode-se dizer que para cargas hidráulicas de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ tanto o floculante superfloc A100 como o agente tensoativo oleato de sódio são capazes de produzir efluentes dentro dos padrões brasileiros. Entretanto, para cargas de $180 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ somente o tensoativo apresentou resultados satisfatórios.

O emprego do tensoativo torna os precipitados mais hidrofóbicos, assim a probabilidade de adesão microbolha/floco é maior, havendo desta forma uma melhor utilização das microbolhas disponíveis.

Quanto aos floculantes naturais testados, apesar de terem um menor custo em relação aos polímeros e tensoativos, não apresentaram resultados promissores.

Uma vez que este trabalho estuda um processo que possibilite o lançamento de efluentes contendo cromo, dentro das normas, torna-se necessário analisar, também a questão de uma possível poluição devido ao emprego do floculante polimérico superfloc A100. Estudos relacionando a concentração inicial e final do cromo III precipitado como hidróxido e floculado com superfloc A100 na faixa de $1 \text{ a } 5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ mostram que para $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ A 100 a concentração residual do polímero é de $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ e para $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ A100 nenhum resíduo de polímero é detectado. Os valores encontrados estão dentro das concentrações limites permitidas pela Environmental Protection Agency para poliacrilamidas (38).

4.6 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

Neste item não se pretende fazer uma análise econômica do processo FAD uma vez que tal já foi realizado por Kuajara (60). Entretanto, algumas considerações acerca dos custos com reagentes, flocculantes, área física, etc. devem ser feitas.

No que se refere a sedimentação e FAD das soluções contendo cromo III pode-se observar que os custos com reagentes (NaOH, HCl) para a precipitação do cromo seriam equivalentes. Entretanto como a cinética da FAD é quatro vezes mais rápida do que a da sedimentação, seria necessário uma área para o decantador quatro vezes maior do que a FAD. Desta forma ter-se-ia um custo de investimento, relativo ao tanque de separação, superior para a sedimentação. Não se está considerando o fato de que o efluente obtido na FAD é de melhor qualidade.

Se fosse utilizado 3 mg.l^{-1} de A100 na sedimentação, teríamos uma cinética, ainda, 20% menor do que FAD e portanto uma área maior do que a necessária na FAD além do incremento no custo operacional (com o flocculante) que ocorreria na sedimentação. Os efluentes neste caso seriam de qualidade equivalente:

Quanto aos testes realizados com cromo VI reduzindo-o com sulfato ferroso ou sulfito de sódio seria necessário uma análise bem mais apuradas dos custos.

Assim, a partir dos valores fornecidos pela Alquimica em julho/87, tabela 4.6, pode-se fazer a seguinte análise, considerando-se que as soluções tenham 200 mg de cromo/l e que as concentrações dos agentes redutores sejam as mesmas empregadas neste trabalho ($8,75 \cdot 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$ e $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M Fe II}$). Desta forma, o custo com sulfito de sódio seria de Cz\$ 0,13 por litro de solução a ser tratada e o de sulfato ferroso seria de Cz\$ 0,83/l de solução. Com relação ao custo com a elevação do pH, a fim de precipitar os hidróxidos, tem-se Cz\$ 0,014/l de solução de cromo, no caso do tratamento com sulfito e Cr\$ 0,048/l solução de cromo, no caso do tratamento com sulfato ferroso. Esta diferença deve-se ao consumo de OH^- pelo ferro III formado quando da redução com sulfato ferroso. Assim, no caso da utilização do sulfito de sódio como redutor ter-se-ia uma custo aproximado com reagentes por litro de solução a tratar de Cz\$ 0,144 e no do sulfato ferroso de Cz\$ 0,878, ou seja, um gasto

seis vezes maior com o sulfato ferroso. Nesta análise não foi levado em conta o custo com a acidificação, pois considerou-se que seriam equivalentes.

Tabela 4.6 - Custo de alguns reagentes em julho/87

Reagentes Comerciais	Quantidade (kg)	Preço (Cz\$)
Sulfato ferroso	1	72,80
Sulfito de sódio	1	115,50
Ácido sulfúrico	1,5	36,40
Hidróxido de sódio	1	61,20

US\$ = Cz\$ 45,13, oficial em julho/87.

Deve-se observar que o emprego do sulfato ferroso como redutor conta, ainda, com três desvantagens. A primeira diz respeito à cinética que é três vezes inferior à do sulfito e portanto precisaria uma área de decantação bem maior, ou seja, o custo de instalação maior. A segunda refere-se à produção de lama metálica que é 77% maior. Este fato implicaria em custo com a secagem e disposição final da lama. A terceira desvantagem seria a impossibilidade de reaproveitamento do cromo, uma vez que a sua separação do ferro é bastante difícil e anti-econômica.

O emprego de flocculantes (por exemplo o Magnafloc R 365) suavizaria bastante a desvantagem do sulfato ferroso em termos do dimensionamento dos equipamentos. No entanto, persistiriam os problemas da lama, do reaproveitamento, do custo com reagentes acrescidos do flocculante.

No caso da FAD não seria possível utilizar o sulfato ferroso devido a excessiva quantidade de sólidos suspensos, entretanto com o sulfito de sódio obtém-se boas taxas de flotação, baixos custos com reagentes, pequena área para a célula de flotação, possibilidade de reaproveitamento do cromo e a produção de uma lama com maior teor de sólidos.

Para a realização de uma avaliação econômica apurada da FAD aplicada ao tratamento de efluentes contendo cromo III seria conveniente uma avaliação em uma unidade piloto, semelhante, por exemplo, à existente na Escola de Curtimento de Estância Velha. Alíás, esta fica sendo uma sugestão para futuros trabalhos.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se chegar às seguintes conclusões:

1. A flotação a ar dissolvido de soluções contendo cromo é perfeitamente viável e apresenta resultados referentes à concentração residual de cromo, à turbidez residual e à cinética de separação superiores aos obtidos com a sedimentação. Entretanto, a flotação por ar disperso não foi capaz de recuperar o hidróxido de cromo de suas suspensões, exceto quando se utiliza reagentes do tipo tensoativo.

2. A precipitação do cromo mostrou ser dependente do pH, do tipo e do grau de agitação, da força iônica da solução, e mostrou ser independente do tempo de agitação lenta. A faixa ótima de pH situa-se entre 8 e 9 para uma baixa força iônica, e de 7 a 10 para uma força iônica alta. A agitação magnética lenta favorece a formação dos flocos.

3. A flotação por ar dissolvido é dependente da pressão de saturação, do sistema de dissolução do ar na água, da formação dos precipitados, e da razão ar/sólidos.

4. A adição de agentes flocculantes poliméricos aceleram a taxa de separação sólido/líquido, e permitem a obtenção de efluentes de melhor qualidade, quer quanto a concentração residual, turbidez residual ou sólidos suspensos.

5. A redução do cromo VI a III é viável com os reativos sulfato ferroso e sulfito de sódio, em pH ácido. A cinética de sedimentação utilizando o sulfato ferroso é extremamente lenta, e o grau de clarificação obtida está dentro dos padrões. Com sulfito de sódio a cinética é mais rápida e os padrões também são atingidos.

6. A FAD das soluções de cromo VI reduzidas com sulfato ferroso é eficiente somente para baixas concentrações de cromo VI (80 mg/l), exceto na presença de flocculantes. A FAD de soluções de cromo VI reduzidas com sulfito de sódio mostrou ser eficiente tanto em termos cinéticos quanto em termos de clarificação das soluções.

7. Os testes contínuos de FAD mostraram a viabilidade da aplicação do processo no tratamento de efluentes contendo metais dissolvidos. O uso de flocculantes e tensoativos auxilia na clarificação das soluções.

8. O processo de FAD tem mostrado melhores parâmetros cinéticos e portanto menor área de instalação quando comparado a sedimentação. O efluente do processo está dentro dos padrões nacionais.

SUGESTÕES

SUGESTÕES

Tendo em vista os resultados aqui obtidos, sugere-se que:

- sejam feitos testes na unidade piloto da Escola de Curtimento - SENAI de Estância Velha, a fim de se obter melhores informações sobre o "scale up" e sobre os custos da flotação a ar dissolvido.
- realizar testes com efluentes industriais reais.
- testar floculantes nacionais disponíveis no mercado, e,
- estudar experimentalmente as técnicas de concentração de soluções.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENCKE, S., KUAJARA, O., SOLARI, J., e RUBIO, J. Anais do XXXVI Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, 3, 1981, 427-443.
2. GHIGNATTI, W. Reavaliação no sistema de esgoto sanitário de Porto Alegre. Contribuição do DMAE de Porto Alegre ao 1º Congresso Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, janeiro 1979.
3. LOZINSKY, R. Engenharia Sanitária, 19: 48-49, 1980.
4. OSSAMAI, J. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: I Seminário sobre Poluição por Metais Pesados. Brasília, Nov, 1979, p.103-117.
5. MENDES, A.C.T. & VIEIRA, S.L. Fronteiras e Desafios da Química Brasileira. In: 7º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Ago, 1986, 60p.
6. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Resolução CONAMA, 30 de julho/86. Diário Oficial da União, p. 11356.
7. SUNDSTROM, D.W. & KLEI, H.E. Wastewater treatment, Prentice-Hall Inc., N.Jersey, 444p., 1979.
8. PEARSON, D. & SHIRLEY, J.M. J.Appl.Chem.Biotechnol., 23: 101-109, 1973.
9. ROCHA, J., LONGO, A.N. & AXT, E.M. Lodo Proveniente do Tratamento Físico-Químico por Flotação de Águas Residuais de Curtume. In: I Encontro de Resíduos Sólidos Industriais. Porto Alegre, set, 1985, 10p.
10. MADDOCK, J.E.L. Paper 5, Flotation for water and waste treatment. A Water Research Centre Conference, Felixstowe, 1976.
11. CHANNON, H.B. "Reduction of chromium Wastes by Sulfur Dioxide". Sewage and Industrial Wastes 25(8): 923-929. Aug 1953.
12. GARD, C.M., SNAVELY, C.A. & LEMON, D.J. "Design and Operation of a Metal Wastes Treatment Plant". Sewage and Industrial Wastes, 23(11): 1429-1428, nov, 1951.
13. LUNDGREN, H. Theory and Practice of Dissolved air Flotation, filtration and separation, 13, 1976, 24-28.

14. TAYLOR, C.R., QASIM, S.R. "More Economical Treatment of Chromium-Bearing Wastes". 6:189-196, 1982.
15. CHAMBELIM, N.S. & DAY, R.V. "Technology of Chrome Reduction with Sulfur Dioxide". Proceeding of the 11th Industrial Waste Conference, Purdue University, 1956, p.129-154.
16. ESPENSEN, J.H. & KING, E.L. J.Amer.Chem.Soc., 85, 3328, 1963.
17. HIGGINS, T.E. & TERMAATH, S.G. Proceeding 36th Ann. Purdue Ind. Waste Conf., W.Lafayette, In, p.462-471, mau 12-14, 1981.
18. CAMPPELL, H.J., BATZAR, K. & WHITE, R.F. "Evaluation of Chromium Removal from a highly variable wastewater stream". Proceeding of the 33rd Industrial Waste Conference. Purdue University, 102-115, may 1978.
19. ALDRICH, J.R. "A Better Heavy Metal Waste Treatment Method", Metal Finishing, p.51-55, nov, 1984.
20. HERNDERSON, Y. & HAGGARD, H.W. Noxiou Gases, 2nd Rev.Edition, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1943.
21. HOGNESS, T.R. et al, "Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium", 5ª edição; Holt, Rinelart and Winston Inc., New York, 1966.
22. SORIA, F.L. & CHAVARRIA, J.M. "Galvanotécnica". In: Técnicas de Defensa del Medio Ambiente. Barcelona, Editorial Labor, Cap. 28, p.904-927, 1978.
23. SCOTT, C.M. "Sulfex - A New Process Technology for Removal of Heavy Metals from Waste Streams". Proceeding of the 32nd Industrial Waste Conference. Purdue University, 622-629, may, 1977.
24. SIDWICK, J.M. & BARNARD, R. "Treatment before Discharge". Chemistry and Industry, 18, april, 1981, p.277-285.
25. THOMAS, M.J. & THEIS, T.L. "Colloid Chemical Properties of Chrome Hidroxides Applied to Metal FinishingWastes". Proceedings of the 30th Industrial Waste Conference. Purdue University, 1-13, may, 1975.
26. PATTERSON, J.W., SCALA, J.J. & ALEEN, H.E., "Heavy Metal Treatment by Carbonate Precipitation". Proceeding of the 30th Waste Conference, Purdue University, 132-150, may, 1975.
27. McVAUGH, J., WALL, W.T. "Optimization of heavy metals waste water treatment effluent quality versus sludge treatment." Proceeding of the 31th Industrial Waste Conference, Purdue University, 17-25 may, 1976.

28. CARTER J.L., JONES, M.S., TIEFFENBRUNN, R.E. "Treatment of Removal of heavy metals and oil from a piston ring manufacturing waste". 3, 127-138, 1982.
29. KNOCKE, W.R., GHOSH, M.M. & NOVAK, J.T. "Vacuum filtration of Metal Hydroxide Sludges". Journal of the Environmental Engineering Division. 363-376, April, 1980.
30. MARUYAMA, T., HANNAH, S.A., COHEN, J.M. "Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes". Journal WPCF, vol. 47, Nº 5, p.962-975, may, 1975.
31. GRIEVES, R.B., LEE, R.W. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 10: 390-395, 1971.
32. NAKAHIRO, Y., WAKAMATSU, T., MUKAI, S. "Study on Removal of Chromium and Cyanide from Waste Water by the Precipitate Flotation Method", Congresso IMPC, São Paulo, 1977.
33. PATTERSON, J.W. Wastewater Treatment Technology. 3ª ed. Michigan, Ann Arbor, 1978, 264p.
34. NASHOD, F. Ion Exchange Technology. New York, Academic Press, 1956, 660p.
35. ARMSTRONG, D.T. "Chronic Acid Recovey by Ion Exchange of Grumann Aircraft". Sewage and Industrial Washes, 25(8): 934-936, August, 1953.
36. YEATS, A.R. "Ion Exchange Selectively Removes Heavy, Metals from Mixed Plating Washes". Proceeding of the 32nd Industrial Waste Conference. Purdue Univesity, 467-476, may, 1977.
37. HUTT, M.J. "Effluent Problems Solved by Recony Techniques", Finishing Industries, 19-22, September, 1977.
38. Environmental Protection Agency - An Investigation of Techniqes Removal Of Chromium from Electroplating Wastes. New Jersey. Water Quality Office, march, 1971.
39. WU, M.H., HSU, D.Y., HUANG, C.P. "Regeneration of Activated Carbon for the adsortion of chromium". Proceeding of the 31st Industrial Waste Conference. Purdue University. 409-419, may, 1976.
40. LANQUETTE, K.H. "Heavy Metals Removal". Chemical Engeneering, EUA, 17: 73-80, oct, 1977.
41. PANDAY, K.K. PRASAD, G., SINGH, V.N. "Removal of Cr VI from Aqueous Solutions by Adsortion on Fly-Ash-Vollastonite." J.Chem.Tech.Biotechnol. 34A, 367-374, 1984.
42. AMARAL, S.T. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Adsorção em Coque Poroso. Dissertação de Mestrado. IPH/UFRGS. Porto Alegre, 1984.

43. SOBOROFF, D.M., TORYER, J.D., COCHRAN, A.A. "A one-step method for recycling waste chromic acid-sulfuric acid etching solutions." Proceeding of the 33rd Industrial Waste Conference. Purdue University, 758-763, may, 1978.
44. McNULTY, K.J., HOOVER, P.R. "Evaluation of Reverse Osmosis Membranes for Treatment of Electroplating Rinsewater". EPA, Cincinnati, may, 1980.
45. SOLARI, J.A. Selective dissolved air Flotation of fine mineral particles. Tese de Doutorado, University of London, 292p., 1980.
46. BRATBY, J. & MARAIS, G.V.R. Flotation. In: Sólido/Líquido separatin equipament scale-up. Purchas D.B. ed. (Croydon, England: Upland Press, 1977), 155:98.
47. POURBAIX, M. Atlas of eletrochemical equilibria in aqueous solution (Oxford, etc.: Pergamon, 1966), 644p.
48. Ministro de Estado da Saúde, Portaria nº 56/Bsb, 14 março de 1977. Engenharia Sanitária, 16: 26-30, 1977.
49. STUMM, W. & MORGAN, J.M. "Aquatic Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 1970.
50. FISCHER, R.B. & PETERS, D.G. Chemical Equilibrium W.B. Saunders Co., Londres, 1970.
51. GRIEVES, R.B. & BHATTACHARYA, D. Adsorptive Bubble Separation Techniques. Ed. Robert Lemlich, Academic Press, New York, 11, 1972, 183-187.
52. BRATBY, J. & MARAIS, G.V.R. Water Research, 9, 1975, 929-936.
53. DEBRUYN, P.L. & AGAR, G.E. Surface Chemistry of Flotation. In: "Froth flotation. 50th Anniversary Volume". D.W. Fuerstenau (Ed.), AIME, New York, 1962, 91-138.
54. SOLARI, J.A. Engenharia Sanitária, 30(3), 1981.
55. KITCHENER, J.A., GOCHIN, R.J. The Mechanism of Dissolved Air Flotation for Potable Water. Basic Analysis and a Proposal Water Res., 15, 1981, 585-90.
56. GOCHIN, R.J. e SOLARI, J.A. The role of hydrophobicity in dissolved air flotation. Water Res., 17, 1983, 651-7.
57. ROBERTS, K.L., WEETER, D.W., BALL, R.O. Dissolved Air flotation Performance. Proc. 33 Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 1978, 194-9.
58. LETTERMAN, R.D., SRICHAROENCHAIKIT, R. Interaction of hydrolised Al and polyeletrolyte Coagulants. J.Environm. Eng. Div., ASCE, 108(EES), 1982, 883-900.

59. BRATBY, J. "Coagulation and Flocculation" (Croydon England: Upland Press, 1980), 89 e 296.
60. ATTIA, Y.A., RUBIO, J. Determination of very low concentration of polyacrylamide and polyethyleneoxide flocculants by nephelometry. Br. Polymer J., 7, 1975, 135-8.
61. KUAJARA, O.D.P. Remoção de óleos emulsificados por FAD. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 118p., 1983.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA