

Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura

**Otimização do Processo de Recuperação
do Cromo de Efluentes de Curtumes por
Microemulsões no Extrator Morris.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

**Natal/RN - Brasil
Dezembro/ 1997**

MOURA, Maria Carlenise Paiva de Alencar - Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais, Natal / RN, Brasil.

Orientadora: Prof^ª Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: Os Curtumes são indústrias que transformam peles em couro. Devido a complexidade do processo de transformação são utilizadas grandes quantidades de agentes químicos e gerados grandes volumes de efluentes e resíduos sólidos. O cromo presente nas águas residuárias geradas pelos curtumes constitui um sério problema ambiental e sua recuperação poderá representar uma redução nos custos do processo. Normalmente encontra-se na forma trivalente podendo ser convertido a cromo hexavalente sob condições ácidas e na presença de matéria orgânica. Este estudo foi realizado com o objetivo de recuperar o cromo através de um processo de extração/reextração utilizando microemulsões. As microemulsões são sistemas transparentes, termodinamicamente estáveis, constituídos por dois líquidos imiscíveis, um formando a fase contínua e o outro disperso na forma de microgotículas, estabilizadas por uma membrana interfacial formada por moléculas de tensoativo e cotensoativo. O processo de recuperação do cromo ocorre em duas etapas. Na primeira, a extração, o cromo é extraído para a fase microemulsão e a fase aquosa em excesso é separada. A segunda etapa, é realizada adicionando-se a fase microemulsão, rica em cromo, um ácido concentrado visando a obtenção de um sistema Winsor II, em que parte da água que formava a fase microemulsão, devido a diminuição da hidrofília e ionização do sistema, se desloca formando uma nova fase aquosa, mais concentrada em cromo. Durante o procedimento experimental, iniciou-se o estudo com uma solução sintética de sulfato de cromo passando-se, em seguida, ao efluente. No processo de extração do cromo em escala semi-piloto utilizou-se o extrator Morris. Os ensaios foram efetuados seguindo um planejamento experimental e os resultados obtidos foram analisados, através de métodos estatísticos, visando a otimização dos principais parâmetros que influenciam no processo: vazão total (Q), velocidade de agitação (w) e taxa de solvente (ρ). Os resultados obtidos, após a otimização, demonstraram que os maiores percentuais de extração (99 %) são obtidos nas seguintes condições operacionais: Q=2,0 l/h, w= 425 rpm e ρ = 0,375. A reextração foi realizada a temperatura ambiente (28 °C) e a 40°C e 50°C utilizando-se como agente reextratante ácido clorídrico (8 e 10 M) e ácido sulfúrico (8 M). Os resultados obtidos demonstraram que o processo foi eficiente com relação ao cromo, obtendo-se percentuais de reextração acima de 95%.

PALAVRAS CHAVES:

- Efluentes de Curtumes	- Microemulsões	- Extração
- Cromo	- Extrator Morris	- Reextração

BANCA EXAMINADORA :

Presidente: Prof^ª Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas - UFRN

Membros: Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed - UNICAMP

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto - UFRN

Prof. Dr. Pagandai V. Pannir Selvam - UFRN

ABSTRACT

Optimisation of Chromium Recovery Process from Tanning Effluent Through Micro Emulsions in a Morris Extractor

The tanning industries are those which transform animal hide or skin into leather. Due to the complexity of the transformation process, greater quantities of chemicals are being used which results in the generation of effluents with residual solids.

The chromium in the residual waters generated by tanning tend to be a serious problem to the environment, therefore the recovery of this metal could result in the reduction of manufacturing costs. This metal is usually found in a trivalent form which can be converted into a hexavalent compound under acidic conditions and in the presence of organic matter.

The present study was carried out with the objective to recover chromium through an extraction/re-extraction process using micro emulsions. Micro emulsions are transparent and thermodynamically stable system composed of two immiscible liquids, one forming the continuous phase and the other dispersed into micro bubbles, established by an interfacial membrane formed by surface active and co-surface active molecules.

The process of recovering the chromium was carried out in two stages. The first, an extraction process, where the chromium was extracted in the micro emulsion phase and the aqueous phase in excess was separated. In the second stage, a concentrated acid was added to the micro emulsion phase rich in chromium in order to obtain a Winsor II system, where the water that formed in the micro emulsion phase separates into a new micro emulsion phase with a higher concentration of chromium, due to the lowering of the hydrophiles as well as the ionisation of the system.

During the experimental procedure, a study was initiated with a synthetic solution of chromium sulphate passing onto the effluent. A Morris extractor was used in the extraction process. Tests were carried out according to the plan and the results were analysed by statistical methods in order to optimise the main parameters that influence the process: the total rate of flow (Q), stirring speed (w) and solvent rate (ρ). The results, after optimization, demonstrated that the best percentuals in relation to the chromium extraction (99 %) were obtained in the following operational conditions: $Q= 2,0$ l/h, $w= 425$ rpm and $\rho= 0,375$.

The re-extraction was carried out at room temperature (28 °C), 40 °C and 50°C using hydrochloric acid (8 and 10 M) and sulphuric acid (8 M) as re-extracting agents.

The results obtained demonstrate that the process was efficient enough in relation to the chromium extraction, reaching to re-extraction percentage higher than 95 %.

Sempre teremos motivos para ir em frente. A vida se encarrega de mostrar-nos o melhor caminho a seguir.

Valdeti Poli

Esta tese é dedicada:

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar e concluir este trabalho.

Aos meus pais Carlos Augusto e Waldenise e aos meus irmãos Carlos Augusto Jr. e Sérgio, que sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu esposo João Moura e aos meus filhos Victor e João Carlos pelo carinho, compreensão e apoio nos momentos difíceis

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e ao Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto o meu agradecimento pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hênio Normando de Souza Melo pelas sugestões e apoio em determinadas etapas deste estudo.

Ao Prof. Dr. Franklin Nelson da Cruz pela colaboração durante o decorrer deste trabalho.

Aos funcionários Euzamar, Medeiros, João Batista e Antônio pela amizade e inúmeras contribuições durante o período deste mestrado.

Ao químico Thyron Domingos pela valiosa ajuda durante as análises.

À mestra Everlane Moura pelo apoio e colaboração.

Aos meus amigos do mestrado Suzane, Socorro, Sheyla, Gilson, Bernadete, Kahildete e Roberta e ao bolsista Alexandre Gurgel pelos momentos de companheirismo e colaboração.

Ao Curtume J. Machado que gentilmente forneceu amostras do efluente, especialmente aos químicos Ricardo e João Carlos.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste estudo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
NOMENCLATURA	xvi
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO GERAL	2
CAPÍTULO II	5
II- ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	6
II.1- ASPECTOS GERAIS SOBRE O PROCESSO DE CURTIMENTO	6
II.1.1- PRÉ-DESCARNE	8
II.1.2- REMOLHO	8
II.1.3- CALEAÇÃO	9
II.1.4- DIVISÃO E DESCARNE	10
II.1.5- DESCALCINAÇÃO E PURGA	10
II.1.6- PIQUELAGEM	11
II.1.7- CURTIMENTO	11
II.1.8- OPERAÇÃO DE ENXUGAR E REBAIXAR	12
II.1.9- RECURTIMENTO	13
II.1.10- TINGIMENTO	13
II.1.11- ENGRAXE	14
II.1.12- PRÉ-ACABAMENTO E ACABAMENTO	14
II.2- POLUIÇÃO DAS ÁGUAS	14
II.3- POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS	
16	
II.3.1- O CROMO	19
II.3.1.1- ASPECTOS GERAIS	19
II.3.1.2- O CROMO NA INDÚSTRIA DE COURO	20
II.3.1.3- O CROMO NOS EFLUENTES DE CURTUME	21

II.3.1.4- O CROMO NOS SOLOS	23
II.4- ASPECTOS GERAIS SOBRE O SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR MICROEMULSÕES	24
II.4.1- INTRODUÇÃO	24
II.4.2- MOLÉCULA ANFIFÍLICA	24
II.4.3- TENSOATIVOS	24
II.4.3.1- TENSOATIVOS CATIÔNICOS	26
II.4.3.2- TENSOATIVOS ANIÔNICOS	26
II.4.3.3- TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS	26
II.4.3.4- TENSOATIVOS ANFÓTEROS (ZWITERIÔNICOS)	26
II.4.4- MICELAS	27
II.4.5- CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	30
II.4.6- PONTO DE KRAFFT	31
II.4.7- BALANÇO HIDRÓFILO-LIPÓFILO (BHL)	32
II.4.8- MICROEMULSÕES	34
II.4.8.1- ESTRUTURA DAS MICROEMULSÕES	34
II.4.8.2- FORMAÇÃO DAS MICROEMULSÕES	36
II.4.8.3- PROPRIEDADES DAS MICROEMULSÕES	37
II.4.8.3.1- DIFUSÃO DA LUZ	38
II.4.8.3.2- BIRREFRINGÊNCIA	38
II.4.8.3.3- CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	39
II.4.8.3.4- VISCOSIDADE	40
II.4.8.3.5- SEDIMENTAÇÃO	41
II.4.8.4- SISTEMAS WINSOR	41
II.4.8.5- DIAGRAMAS DE FASES	42
II.4.8.5.1- DIAGRAMAS TERNÁRIOS	42
II.4.8.5.2- DIAGRAMAS QUATERNÁRIOS	43
II.4.8.5.3- DIAGRAMAS PSEUDOTERNÁRIOS	44
II.4.8.6- INVERSÃO DE FASES	45
II.4.8.7- TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASES (PIT)	46
II.4.8.8- PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DAS MICROEMULSÕES	46
II.4.8.8.1- INFLUÊNCIA DO TENSOATIVO	46
II.4.8.8.2- INFLUÊNCIA DO COTENSOATIVO	46
II.4.8.8.3- INFLUÊNCIA DA SALINIDADE	47
II.4.8.8.4- INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	48
II.4.9- EXTRAÇÃO UTILIZANDO MICROEMULSÕES	49
II.5- PROCESSOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES DE CURTUMES	50
II.5.1- TRATAMENTO PRELIMINAR	51
II.5.1.1- GRADEAMENTO	52
II.5.1.2- RETENÇÃO DO SEBO	52

II.5.2- TRATAMENTO PRIMÁRIO	52
II.5.2.1- MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO	52
II.5.2.2- FLOCULAÇÃO	53
II.5.2.3- DECANTAÇÃO PRIMÁRIA	53
II.5.3- TRATAMENTO QUÍMICO	54
II.5.4- TRATAMENTO SECUNDÁRIO OU BIOLÓGICO	54
II.5.4.1- LODOS ATIVADOS	56
II.5.4.2- LEITOS PERCOLADORES	56
II.5.4.3- LAGOAS DEPURATIVAS	56
II.6- PARÂMETROS DE ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA	57
II.6.1- PH	57
II.6.2 - TURBIDEZ	57
II.6.3 - COR	58
II.6.4 - CONDUTIVIDADE	58
II.6.5 - CLORETOS	59
II.6.6 - DUREZA	59
II.6.7 - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)	60
II.6.8 - DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	60
II.6.9 - SÓLIDOS	61
II.7 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	62
II.7.1- EXTRAÇÃO A CONTRACORRENTE EM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS	63
II.7.1.1- COORDENADAS TRIANGULARES	63
II.7.2 - EXTRATOR MORRIS	66
II.8- PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	67
II.8.1- PLANEJAMENTO FATORIAL 2^N	68
II.8.1.1- CÁLCULO DOS EFEITOS	68
II.8.1.2- CÁLCULO DA INTERAÇÃO DOS EFEITOS	71
II.8.1.2.1- CÁLCULO DA INTERAÇÃO A DOIS FATORES	71
II.8.1.2.2- CÁLCULO DA INTERAÇÃO A TRÊS FATORES	72
II.8.1.3- RESULTADOS DA ANÁLISE FATORIAL	72
CAPÍTULO III	74
III- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	75
III.1- REAGENTES	75
III.2- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	75
III.3- SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COCO	76
III.3.1- ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO DE KOSTTSTORFER	76
III.3.2- OBTENÇÃO DO SABÃO DE COCO	77
III.4- SOLUÇÃO SINTÉTICA DE SULFATO DE CROMO	77
III.5- DETERMINAÇÃO DO CROMO POR ABSORÇÃO ATÔMICA	78

III.5.1- SOLUÇÃO PADRÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO - 500 PPM	80
III.6- PROCESSO DE EXTRAÇÃO/REEXTRAÇÃO DO CROMO	81
III.6.1- PROCESSO DE EXTRAÇÃO	81
III.6.1.1- SOLUÇÃO SINTÉTICA	81
III.6.1.2- EFLUENTE INDUSTRIAL	83
III.6.2- PROCESSO DE REEXTRAÇÃO	85
III.6.2.1- SOLUÇÃO SINTÉTICA	86
III.6.2.2- EFLUENTE INDUSTRIAL	87
III.7- CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO	87
CAPÍTULO IV	89
IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
IV.1- INTRODUÇÃO	90
IV.2- PROCESSO DE EXTRAÇÃO	90
IV.2.1- PROCESSO DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO A SOLUÇÃO SINTÉTICA DE SULFATO DE CROMO.	90
IV.2.1.1- CAPACIDADE DE CARGA DA MICROEMULSÃO	91
IV.2.1.2- CÁLCULO DA TAXA DE SOLVENTE	93
IV.2.2- PROCESSO DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO O EFLUENTE DE CURTUME.	94
IV.2.2.1- INFLUÊNCIA DA TAXA DE SOLVENTE NO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO	95
IV.2.2.2- INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO	97
IV.2.2.3- INFLUÊNCIA DA VAZÃO TOTAL NO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO	99
IV.3- OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO CROMO DE EFLUENTES DE CURTUMES UTILIZANDO O EXTRATOR MORRIS.	100
IV.3.1- MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO CROMO.	100
IV.3.2- ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE ISORESPOSTA GERADAS A PARTIR DO MODELO OBTIDO.	104
IV.4- PROCESSO DE REEXTRAÇÃO DO CROMO	108
IV.4.1- PROCESSO DE REEXTRAÇÃO DO CROMO UTILIZANDO A SOLUÇÃO SINTÉTICA DE SULFATO DE CROMO	108
IV.4.2- PROCESSO DE REEXTRAÇÃO DO CROMO UTILIZANDO O EFLUENTE DO CURTUME	110
IV.4.3- ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE REEXTRAÇÃO	114
IV.5- ANÁLISE DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO	115
CAPÍTULO V	119
CONCLUSÃO	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
ANEXO I	130

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Representação esquemática de uma molécula anfifílica.	24
FIGURA 2- Representação esquemática de agregação molecular em solução aquosa.	27
FIGURA 3- Representação esquemática de uma micela direta.	28
FIGURA 4- Representação esquemática de uma micela inversa.	28
FIGURA 5- Representação de uma micela tipo camada.	28
FIGURA 6- Representação de um agregado lamelar formado por moléculas anfifílicas.	29
FIGURA 7- Representação de uma micela iônica de acordo com o modelo de Hartley.	29
FIGURA 8- Propriedades físicas utilizadas na determinação da CMC.	30
FIGURA 9- Diagrama de fases de um tensoativo próximo ao seu ponto de Krafft.	31
FIGURA 10- Estrutura de uma microgotícula inversa.	35
FIGURA 11- Estrutura de uma microgotícula direta	35
FIGURA 12- Representação esquemática de um sistema bicontínuo.	36
FIGURA 13- Difusão da luz ao atravessar uma solução verdadeira e coloidal.	38
FIGURA 14- Comportamento percolativo de uma microemulsão.	40
FIGURA 15- Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.	41
FIGURA 16- Representação dos diferentes estados Winsor quando na presença de NaCl.	42
FIGURA 17- Diagrama ternário indicando a região de microemulsão em um sistema formado por três constituintes.	43
FIGURA 18- Representação da região de microemulsão em um sistema formado por quatro constituintes.	43
FIGURA 19- Diagrama pseudoternário com relação tensoativo/cotensoativo constante.	44
FIGURA 20- Diferentes zonas do diagrama pseudoternário de um sistema a quatro constituintes.	45
FIGURA 21- Influência do álcool na região de microemulsão para o sistema SDS (dodecil sulfato de sódio) / água / dodecano / álcool - (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol.	47
FIGURA 22- Influência da salinidade no sistema água, tolueno, SDS/butanol = 0,5.	48
FIGURA 23- Evolução dos sistemas Winsor em função da variação da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.	48
FIGURA 24- Representação esquemática dos processos de extração e reextração por microemulsão	50
FIGURA 25- Diagrama de fluxo para extração a contracorrente com múltiplos estágios.	63
FIGURA 26- Determinação do número de estágios teóricos em extração a contracorrente em diagrama triangular	64
FIGURA 27- Extrator MORRIS	67
FIGURA 28- Cálculo dos efeitos em um plano fatorial 2^3 .	69
FIGURA 29- Representação geométrica dos contrastes correspondendo aos efeitos principais (a) e de interação a dois fatores (b).	71
FIGURA 30- Curva de calibração do cromo	78
FIGURA 31- Processo de extração do cromo	81
FIGURA 32- Sistema utilizado no processo de extração com o extrator MORRIS	83

FIGURA33- Processo de reextração do cromo.	86
FIGURA 34- Esquema do sistema de reextração.	87
FIGURA 35- Capacidade de carga da microemulsão.	93
FIGURA 36 - Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como taxa de solvente 0,25.	96
FIGURA 37 - Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como taxa de solvente 0,50.	96
FIGURA 38- Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como velocidade de agitação $V = 365\text{rpm}$.	98
FIGURA 39- Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como velocidade de agitação $V = 490\text{rpm}$.	98
FIGURA 40- Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como vazão total $Q = 0,7\text{ l/h}$.	99
FIGURA 41- Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como vazão total $Q = 2,0\text{ l/h}$.	99
FIGURA 42- Diagrama de interação a dois fatores em um planejamento fatorial 2^n .	103
FIGURA 43- Diagrama de interação entre a taxa de solvente (B) e a velocidade de agitação (A) para o percentual de extração do cromo.	103
FIGURA 44- Diagrama de interação entre a vazão total (C) e a velocidade de agitação (A) para o percentual de extração do cromo.	103
FIGURA 45- Diagrama de interação entre a vazão total (C) e a taxa de solvente (B) para o percentual de extração do cromo.	104
FIGURA 46- Superfície de isoresposta representando o percentual de extração do cromo para o nível superior da velocidade de agitação (A^+).	105
FIGURA 47- Superfície de isoresposta representando o percentual de extração do cromo para o nível inferior da velocidade de agitação (A^-).	105
FIGURA 48- Superfície de isoresposta representando o percentual de extração do cromo para o nível superior da taxa de solvente (B^+).	106
FIGURA 49- Superfície de isoresposta representando o percentual de extração do cromo para o nível inferior da taxa de solvente (B^-).	106
FIGURA 50- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando a solução sintética e HCl 8M	110
FIGURA 51- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl 8M	111
FIGURA 52- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl 10M	112
FIGURA 53- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e H_2SO_4 8M	113
ANEXO I	
FIGURA I.1- Equações de 1ª e 2ª ordem para a sol. sintética e HCl (8M) a 28°C.	131
FIGURA I.2- Equações de 1ª e 2ª ordem para a sol. sintética e HCl (8M) a 40°C.	132
FIGURA I.3- Equações de 1ª e 2ª ordem para a sol. sintética e HCl (8M) a 50°C.	133
FIGURA I.4- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (8M) a 28°C.	134
FIGURA I.5- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (8M) a 40°C.	135
FIGURA I.6- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (8M) a 50°C.	136
FIGURA I.7- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (10M) a 28°C.	137
FIGURA I.8- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (10M) a 40°C.	138

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Volume do remolho com relação ao peso da pele.	9
TABELA 2. Relação dos produtos curtentes orgânicos e inorgânicos mais utilizados na indústria do couro.	12
TABELA 3. Relação de alguns vegetais tanantes brasileiros.	13
TABELA 4. Padrões de potabilidade da água para metais pesados.	18
TABELA 5. Utilização de metais pesados em alguns tipos de indústrias.	18
TABELA 6. Características físico-químicas do cromo.	19
TABELA 7. Estados de oxidação do cromo.	20
TABELA 8. Componentes químicos presentes em efluentes de curtumes e sua fonte.	23
TABELA 9. Aplicação de agentes tensoativos de acordo com o valor BHL.	33
TABELA 10. Características típicas de sólidos no esgoto bruto.	61
TABELA 11. Fatores e níveis em um plano 2 ³ .	68
TABELA 12. Combinações possíveis com as variáveis A, B, C e seus níveis de variação.	68
TABELA 13. Efeitos da variável A	69
TABELA 14. Efeitos da variável B	69
TABELA 15. Efeitos da variável C	70
TABELA 16. Condições operacionais fixas para leitura do cromo em EAA.	80
TABELA 17. Condições operacionais variáveis para leitura do cromo em EAA.	80
TABELA 18. Domínio de variação dos fatores estudados no processo de extração utilizando o extrator MORRIS.	84
TABELA 19. Plano fatorial 2 ³ utilizado no processo de extração do cromo.	85
TABELA 20. Parâmetros analisados para caracterização do efluente bruto e tratado.	88
TABELA 21. Resultados obtidos para a capacidade de carga da microemulsão.	92
TABELA 22. Condições de operação para os ensaios realizados no extrator MORRIS de acordo com o planejamento experimental.	94
TABELA 23. Percentuais de extração em função do tempo para os ensaios realizados no extrator MORRIS.	95
TABELA 24. Respostas médias de um planejamento fatorial 2 ³ para estudar o processo de extração do cromo.	101
TABELA 25. Valores dos efeitos e sua significância no nível de confiança de 95%.	101
TABELA 26. Percentuais de reextração em função do volume de HCl	109
TABELA 27. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando a solução sintética e HCl a 8 M.	109
TABELA 28. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl a 8 M.	111
TABELA 29. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl a 10 M.	112
TABELA 30. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e H ₂ SO ₄ a 8 M.	113
TABELA 31. Características do efluente bruto gerado pelo processo global de transformação	

de peles em couro.	115
TABELA 32. Características do efluente gerado pelo processo de curtimento ao cromo.	116
TABELA 33. Características do efluente bruto e após o processo de extração do cromo.	117

ANEXO I

TABELA I.1- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com a solução sintética e HCl (8M) a 28°C.	131
TABELA I.2- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com a solução sintética e HCl (8M) a 40 °C.	132
TABELA I.3- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com a solução sintética e HCl (8M) a 50 °C.	133
TABELA I.4- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (8M) a 28 °C.	134
TABELA I.5- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (8M) a 40 °C.	135
TABELA I.6 - Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (8M) a 50 °C.	136
TABELA I.7- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (10M) a 28 °C.	137
TABELA I.8- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (10M) a 40 °C.	138
TABELA I.9- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (10M) a 50 °C.	139

NOMENCLATURA

- a - concentração inicial do reagente
- A - radical hidrófilo de um tensoativo
- A, B, C** - efeitos principais das variáveis A, B, C
- A, B, C - variáveis do planejamento experimental
- BHL - balanço hidrófilo-lipófilo
- C/T - razão cotensoativo/tensoativo
- CMC - Concentração Micelar Crítica
- cP - centi-Poise
- Cr⁺³ - cromo no estado trivalente
- Cr⁺⁶ - cromo no estado hexavalente
- CTA - cotensoativo
- dA - variação da área interfacial
- DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- EAA - Espectrometria de Absorção Atômica
- % E - percentual de extração
- E_i - fase extrato no estágio i
- Eq - equivalente-grama
- F - alimentação
- F_{HCl} - fator de padronização do ácido clorídrico
- H_i - contribuição dos grupos i hidrófilos e lipófilos
- IS_K - Índice de Saponificação de Koststorfer
- IS_{NaOH} - Índice de Saponificação do NaOH
- K - constante cinética
- M - molaridade
- N - normalidade
- NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez
- O/W - óleo em água
- P - ponto de operação
- P_A - peso da amostra em gramas
- PIT - Temperatura de Inversão de Fases
- PtCo - unidades da escala Platina / Cobalto
- Q - vazão total
- R - radical hidrófilo de um tensoativo
- R_i - fase refinado no estágio i
- rpm - rotações por minuto
- S - solvente extratante

t - tempo

TA - tensoativo

uH - Unidade Hazen

V - volume

W I - estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica

W II - estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa

W III- sistema trifásico com a fase microemulsão em equilíbrio com as fases aquosa e oleosa

W IV - sistema microemulsão

W/O - água em óleo

x - concentração do produto formado

X_i - fração em peso

Y_i - resposta de um experimento i

π - pressão interfacial superficial do filme

μE - microemulsão

ρ - taxa de solvente

ϕ - fração volumétrica de água presente em uma microemulsão

ϕ^A - fração volumétrica de água contínua

ϕ_C - início do movimento percolativo da água

ϕ^E - proporção entre a condutividade de uma interseção randomica e a condutividade da fase água

ϕ^I - fração volumétrica de água isolada

l - ϕ_C - início do movimento percolativo do óleo

γ_i - tensão interfacial

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO GERAL

I- INTRODUÇÃO GERAL

Durante toda sua história os seres humanos sempre edificaram seus povoados e cidades próximos a cursos d'água. O homem sempre utilizou a água para abastecer cidades, irrigar, navegar e principalmente para descarregar seus resíduos, acreditando na sua imensa capacidade de auto-depuração.

Devido a evolução humana e tendo em vista que a população mundial já passa de cinco bilhões de habitantes, passou-se a compreender que estas águas, embora vastas, estavam tendo sua qualidade degradada [Al Duda, 1995].

A atividade desenvolvida por muitas indústrias, o uso abusivo de fertilizantes e pesticidas, a imensa produção de resíduos sólidos, induziu a comunidade científica a tentar monitorar esta degradação e estudar técnicas e métodos visando a preservação do meio ambiente e dos recursos naturais.

A defesa do meio ambiente começou praticamente pelas águas residuárias. Até pouco tempo, estes resíduos líquidos gerados por processos industriais, eram lançados em rios e corpos d'água sem muita preocupação com um tratamento adequado visando a redução de sua carga poluidora.

Os curtumes, devido a complexidade da transformação do couro cru em couro tanino, são indústrias que utilizam um grande número de agentes químicos e produzem um enorme volume de águas residuárias e efluentes sólidos. A indústria está bastante interessada em processos de tratamento de efluentes eficientes para que os padrões estabelecidos pelas normas de preservação ambiental sejam atingidos.

Para a comunidade a presença destas indústrias representa aspectos positivos como a utilização da mão-de-obra local, e aspectos negativos como a poluição de corpos d'água, ruídos e odores desagradáveis.

É importante que as autoridades, que tratam da elaboração das leis que visam a preservação do meio ambiente, analisem estes fatores positivos e negativos e estabeleçam normas realistas, visando níveis toleráveis pela população e capazes de ser atingidos pelas indústrias.

Um dos problemas que ainda não foi totalmente resolvido, com relação aos resíduos gerados pelo processo de beneficiamento do couro, diz respeito a remoção de metais

pesados, principalmente o cromo, de suas águas residuárias e dos corpos d'água onde estes são lançados.

O processo de curtimento de peles utilizando sais de cromo trivalente foi introduzido em 1858 e atualmente grandes quantidades deste sal são consumidos por estas indústrias, o que deu origem a sérios problemas ambientais relacionados ao destino final dos seus resíduos [Walsh, 1996].

A necessidade de purificar efluentes contendo íons metálicos resulta de sua natureza tóxica e não biodegradável, o qual pode apresentar sérios problemas de acumulação durante os ciclos ecobiológicos.

Atualmente quarenta milhões de metros cúbicos de efluentes contendo cromo provenientes de curtumes têm sido descarregados em cursos d'água no mundo inteiro. A introdução de processos de tratamento tem reduzido consideravelmente a concentração final deste metal em muitos curtumes modernos, porém os efluentes de vários curtumes pequenos ou antigos, não recebem nas indústrias o tratamento conveniente para a redução do cromo aos níveis previstos pela legislação, fazendo-se necessário estudos sobre novos métodos e técnicas visando a redução deste poluente nos rejeitos industriais [Walsh, 1996].

A tecnologia usualmente utilizada a nível mundial para o tratamento dos resíduos líquidos gerados pelos curtumes é constituída de tratamento físico-químico, para a precipitação do cromo e a oxidação de sulfetos, seguida de unidades de tratamento biológico, normalmente lodos ativados ou lagoas aeradas, sendo um processo que representa custos elevados para implantação e operação [Chernicharo, 1996].

O desenvolvimento de novas técnicas aplicáveis a realidade brasileira levou os Laboratórios de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) a pesquisar nessa área, utilizando um processo não convencional e pioneiro no Brasil de extração líquido-líquido tendo como solvente uma microemulsão.

Trabalhos anteriores [Leite, 1994; Barros Neto, 1996; Ramos, 1996] demonstraram que as microemulsões são bastante eficientes em processos de recuperação de íons metálicos em escala de laboratório. O objetivo deste trabalho é desenvolver e otimizar o processo de recuperação do cromo no extrator Morris visando obter processos simplificados em termos operacionais e de baixos custos, fazendo com que os pequenos e médios curtumes possam reduzir os níveis de seus poluentes aos exigidos pela legislação ambiental.

O Capítulo II trata dos aspectos teóricos e revisão da bibliografia relacionados com o cromo, sua utilização no processo industrial e sua recuperação a partir de efluentes industriais.

No Capítulo III desenvolvemos as técnicas empregadas durante o procedimento experimental, a descrição dos equipamentos e métodos utilizados para o processo de extração/reextração do cromo e caracterização do efluente bruto e tratado.

No Capítulo IV apresentamos e discutimos os resultados obtidos neste estudo comparando-os aos tratamentos convencionais.

No Capítulo V temos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS
E
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II- ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

II.1- Aspectos gerais sobre o processo de curtimento

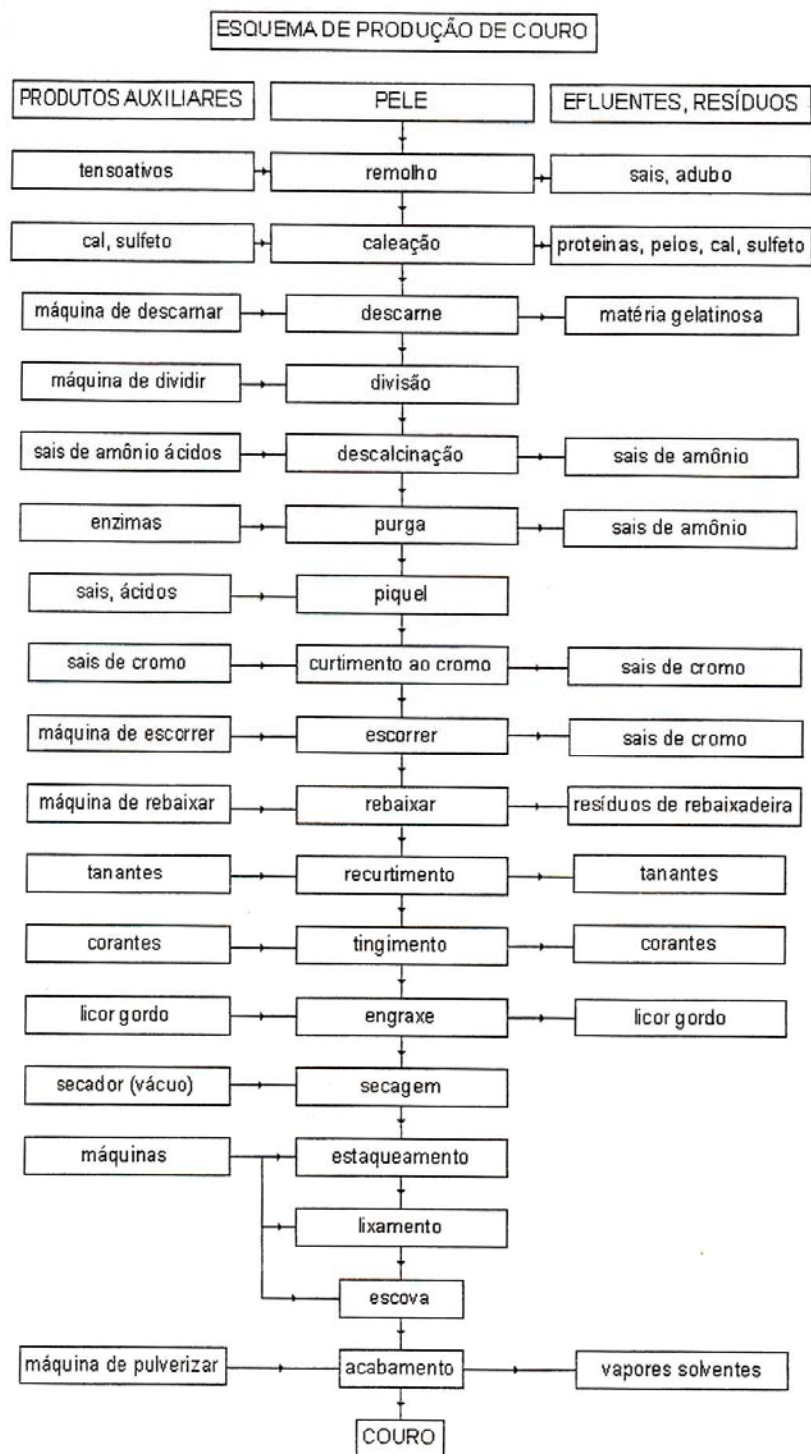
O processo de curtimento se compõe de uma série de operações sequenciais que resultam na transformação de pele animal em couro [Haandel,1987].

Designamos de pele o tegumento externo, resistente e elástico, que envolve o corpo dos animais e que apresenta muitas funções fisiológicas [Hoinack,1989].

Os tecidos uma vez retirados dos animais constituem a pele fresca. Em tal estado devido ao teor de água e a transformações post-mortem, estão sujeitas a deterioração. Para interromper sua decomposição faz-se necessário a utilização de sistemas de conservação. Estes processos normalmente baseiam-se na desidratação da pele, visando impedir ou retardar o crescimento de bactérias e a ação enzimática. Os mais utilizados são os que empregam o sal como agente desidratante.

Neste trabalho, centraremos nossa atenção em um curtume que utiliza pele bovina salgada. O esquema de produção de couros na página seguinte nos mostra as várias etapas do processo de transformação, os produtos empregados e os resíduos gerados por cada uma delas.

PPGEQ - UFRN



Fonte: Revista do Couro - Ano XV - Nº 67 - Set/Out 1989

Maria Carlene Paiva de Alencar Moura

II.1.1- Pré-descarne

É a etapa que consiste na retirada de partes do tecido que não são de interesse para o processo industrial de transformação da pele crua em couro tanino.

II.1.2- Remolho

A finalidade do remolho é repor no menor espaço de tempo possível o teor de água que existia na pele quando ainda no animal e limpar o tecido facilitando a retirada de sujeiras aderidas ao pelo, sangue, soro, sal e algum sebo [Braile,1979; CURTMASA,1987].

Esta operação dura de 1 a 6 horas, podendo chegar a 24 horas em curtumes pequenos. Ela depende da temperatura utilizada e é feita em fulão, sendo que além da água tem-se também como produtos auxiliares sais, álcalis, ácidos, enzimas e tensoativos. Mesmo nos banhos mais fortes raramente o valor do pH excede a 9 e normalmente são extraídos de 3.5 a 4 Kg de sal por pele [Braile, 1979; CURTMASA, 1987; Hoinacki, 1989].

A importância do remolho reside principalmente no fato de que a água funciona, em todas as operações posteriores, como veículo, levando os diferentes produtos químicos, que estão em solução, a entrarem em contato com as fibras, possibilitando desta maneira a ocorrências das reações. Devido a esse fator a matéria prima verde necessita somente de uma lavagem, as peles salgadas requerem remolho mais demorado e as secas um tratamento mais drástico [Hoinacki, 1989].

No efluente desta operação encontra-se alta concentração de sal e materiais orgânicos, tais como coágulo de sangue, pelanca e sebo [Haandel, 1987].

O volume de água utilizado neste banho gira em torno de 6m^3 / tonelada de pele crua [Haandel, 1987]. Segundo Hoinacki [1989] os melhores resultados são obtidos obedecendo as indicações apresentadas na Tabela 1.

O tratamento biológico é o melhor processo de tratamento para águas residuárias de qualquer remolho [Feikes, 1989].

TABELA 1. Volume do remolho com relação ao peso da pele [Hoinacki, 1989].

MATÉRIA PRIMA	EQUIPAMENTO	VOLUME DO BANHO REFERIDO AO PESO DE PELES
PELES FRESCAS	FULÃO	100 - 200 %
PELES SALGADAS	FULÃO	100 - 300 %
	TANQUE	500 %
	MOLINETA	700 %
PELES SECAS	FULÃO	600 - 800 %
	TANQUE	1000 %
	MOLINETA	1000 %

II.1.3- Caleação

É a etapa do processo que visa a remoção do pelo e o intumescimento da pele, preparando-a para as operações subsequentes.

A depilação é um processo demorado, durando aproximadamente dezessete horas, onde se usa uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) e cal. Na prática industrial são utilizados 2 a 5 % de sulfeto e 2 a 4 % de cal referidos ao peso de pele. Além do pelo, uma grande quantidade de material orgânico se desprende do tecido.

Os compostos aminados são produzidos naturalmente em sistemas que utilizam cal e substituem parcialmente o sulfeto de sódio na depilação. A utilização destes compostos produzem uma flor mais lisa e fina por reduzirem o intumescimento da pele [Leão, 1997].

Na execução do caleiro devem ser levados em consideração inúmeros fatores, tais como o tempo, a temperatura, o equipamento, a concentração dos diferentes produtos químicos e o uso de agentes auxiliares [Hoinacki, 1989].

Seu efluente é o mais poluidor por conter sulfeto, que é altamente tóxico, pH fortemente alcalino ($\text{pH} > 12$) e grande quantidade de material em suspensão. Pesquisas têm demonstrado o uso exagerado de cal no caleiro, o que acarreta maiores problemas de poluição além de não trazer vantagens para a qualidade do material em transformação. A carga orgânica proveniente deste efluente constitui aproximadamente 70% do material orgânico total do processo de curtimento [Haandel, 1987; Hoinacki, 1989].

O volume de água utilizado neste banho é de aproximadamente 3m^3 / tonelada de pele crua.

Após a caleação alguns curtumes efetuam uma lavagem. Os efluentes desta etapa têm basicamente as mesmas características dos da operação de depilação, tendo no

entanto, menor concentração de poluentes. O volume da lavagem é de 6m^3 / tonelada de pele crua [Haandel, 1987].

II.1.4- Divisão e descarne

São processos secos onde são retiradas as partes da pele que não podem ser curtidas. Sua execução, após a caleação, conduz a couros mais lisos e implica na economia de produtos químicos nas etapas posteriores [Hoinacki, 1989].

O descarne consiste na separação mecânica do tecido adiposo e do sebo. Esta operação pode ser feita por máquinas, nas quais as peles passam entre dois rolos, um de borracha e outro de metal corrugado, enquanto facas rotativas removem a parte indesejável. Alguns curtumes preferem executá-la manualmente por fornecer uma superfície mais lisa e de melhor aspecto [CURTMASA, 1987; Braile, 1979].

Segundo Braile [1979], a divisão é uma operação que consiste em dividir em duas camadas o tecido inchado e depilado. A parte que estava em contato com a carne é chamada de raspa e a porção externa é denominada de vaqueta ou couro em flor.

O tecido após a operação de descarne e divisão, constitui a “tripa” ou “pele em tripa”. Seu peso, peso tripa, serve como referência para a pesagem de produtos necessários às operações que se seguem até o curtimento [Hoinacki, 1989].

Alguns curtumes efetuam uma lavagem após este processo visando a eliminação de resíduos.

II.1.5- Descalcinação e purga

A descalcinação é a etapa que visa a remoção da cal da pele depilada e a neutralização do seu pH para que a purga possa agir. Este banho é efetuado com uma solução de sais ácidos, sais amoniacais ou CO_2 .

Dentre os agentes utilizados nesta etapa o CO_2 é o mais promissor. Ele retira toda a cal de dentro do tecido e, tendo em vista que atualmente, quando falamos em couro, o fator maciez é de grande importância, este tipo de descalcicante oferece melhores condições para a fixação do cromo. Sua utilização produz efluentes isentos de produtos amoniacais [Feikes, 1989; Leão, 1997].

O volume do banho de descalcinação constitui um dos fatores mais importantes visto que, a ação descalcificante será tanto mais rápida e intensa quanto menor for o volume utilizado [Hoinacki, 1989].

A operação da purga consiste em tratar o couro com enzimas proteolíticas ou pancreáticas, tendo como objetivo a remoção dos pelos resistentes a caleação e a limpeza da estrutura fibrosa da pele. Esta operação é feita em fulões com velocidade de rotação de 4 a 6 rpm com os tecidos mergulhados durante 20 a 45 minutos [Haandel, 1987; Braile, 1979; CURTMASA, 1987; Leão, 1997].

O volume do banho para descalcinação e purga é de 100 a 300% de volume sobre o peso das peles. Após estas etapas alguns curtumes costumam fazer uma lavagem usando o mesmo volume da operação anterior [Haandel, 1987].

II.1.6- Piquelagem

A piquelagem consiste em submeter o tecido a um banho contendo uma solução ácida-salina, composta normalmente de ácidos fórmico e sulfúrico e cloreto de sódio, durante um período aproximado de 12 horas [Haandel, 1987].

O piquel pode conter 1 a 1,5% de ácido sulfúrico, 6 a 10% de cloreto de sódio, 0,5 a 1% de ácido fórmico e 60 a 100% de água, referidos ao peso de pele. O sal é utilizado no processo com a finalidade de controlar o grau de intumescimento da pele [Hoinacki, 1989].

A finalidade deste banho é preparar as fibras para a penetração do cromo. Suas águas possuem pH fortemente ácido, compreendido entre 3,7 e 3,9. O volume deste banho consiste em 1 m³ / tonelada de pele crua.

II.1.7- Curtimento

O curtimento consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível. O cromo ocupa lugar de destaque entre os curtentes de origem mineral. Nesta etapa utiliza-se sais de cromo trivalente, cuja finalidade é amaciar o couro. O volume deste banho é de 1 m³ / tonelada de pele crua e sua composição poderá ser a seguinte: 70 a 100% de água, 2 a 5% de sal e 2,5 a 3% de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) [Haandel, 1987].

Segundo Hoinacki [1989], o processo envolve fundamentalmente duas etapas; na primeira verifica-se a penetração dos agentes tanantes ou a sua difusão e, na segunda, a fixação destes.

A indústria do couro costuma trabalhar sempre com cromo em excesso. Na prática 80% da quantidade aplicada é fixada no couro enquanto 20% é descarregado no efluente. Ao final desta etapa é interessante conhecer a quantidade de cromo absorvida, o que é facilmente obtida através da determinação do residual no banho [Feikes, 1989].

Sendo este metal uma substância bastante poluidora e cara, é interessante sua recuperação para reutilização nos banhos de curtimento ou recurtimento. O percentual de óxido de cromo remanescente gira em torno de 0,5% ou 5 g/l, que transformado em sal de cromo equivale a 20 g/l [Haandel, 1983].

O cromo trivalente presente nos efluentes de curtumes pode facilmente ser convertido a cromo hexavalente sob condições ácidas e presença de matéria orgânica. O Cr^{+6} é bem mais tóxico que o Cr^{+3} , sendo sua ação mais evidente na pele, mucosas e pulmão.

A seguir apresentamos uma relação de substâncias orgânicas e inorgânicas capazes de agir como agentes tanantes.

TABELA 2. Relação dos produtos curtentes orgânicos e inorgânicos mais utilizados na indústria do couro [Hoinacki, 1989].

PRODUTOS ORGÂNICOS	PRODUTOS INORGÂNICOS
curtentes vegetais	sais de cromo
curtentes sintéticos	sais de zircônio
aldeídos	sais de alumínio
parafinas sulfocloradas	sais de ferro

II.1.8- Operação de Enxugar e Rebaixar

Após o curtimento ao cromo os couros devem ser submetidos a operação de enxugar com o propósito de remover o excesso de líquido. Esta etapa é realizada por máquinas onde a pele a ser enxuta é comprimida e distendida entre dois cilindros, ocorrendo a eliminação da água.

A operação de rebaixamento tem a finalidade de igualar a espessura do couro. Ela é realizada por máquinas de rebaixar que são constituídas de cilindros com navalhas em disposição helicoidal; metade da extensão deste apresenta lâminas com inclinação para a esquerda e a outra metade com inclinação para a direita [Hoinacki, 1989].

II.1.9- Recurtimento

O recurtimento tem como principal objetivo enriquecer a camada flor e eliminar sua elasticidade, preparando o couro para o lixamento. Este banho é aplicado após várias operações mecânicas, tais como, secagem, rebaixamento e classificação. Nesta etapa utiliza-se uma solução de sulfato de cromo menos concentrada ou vários outros recurtentes, como taninos vegetais e sintéticos e resinas acrílicas. O volume deste banho é de 1 m³ / tonelada de pele crua [Haandel, 1987; CURTMASA, 1987].

No Brasil existe uma grande variedade de vegetais contendo substâncias tanantes. Sua importância é secundária sob o ponto de vista industrial e a utilização é limitada a certas regiões. A tabela 3 nos fornece a relação de alguns vegetais tanantes brasileiros.

TABELA 3. Relação de alguns vegetais tanantes brasileiros [Hoinacki, 1989].

NOME	CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA	LOCALIZAÇÃO	% TAN.
Barbatimão	Styphnodendron barbatimão	cascas	22.6
Angico	Piptadeira rígida	cascas	15.0
Apertaruão	Piper aduncan	folhas	9.4
Capororoca	Rapanea ferruginea	cascas	10.8
Goiabeira	Psidium guaiava	cascas	15.5
Jatobá	Hymenea stilbocarpa	cascas	19.1
Mangue-vermelho	Rhizophora mangue	cascas	14.8
Sibipiruna	Caesalpinia tinctoria	madeiras	14.8

II.1.10- Tingimento

No tingimento é dada a cor desejada ao couro usando-se corantes. Um corante é um produto capaz de transmitir sua própria cor ao material sobre o qual se fixa. O volume da solução é de 1 m³ / tonelada de pele crua [Haandel,1987; Hoinacki, 1989].

Esta operação pode deixar de ser realizada, desde que se deseje trabalhar com o couro na cor natural.

II.1.11- Engraxe

O engraxe se destina a revestir com uma camada de graxa natural ou sintética a parte fibrosa do couro, protegendo as fibras e melhorando sua flexibilidade, maciez, elasticidade e toque superficial [CURTMASA,1987].

Nesta etapa o couro torna-se macio e elástico e sua resistência ao efeito de rasgar aumenta [Hoinacki, 1989].

O volume deste banho é de 1 m^3 / tonelada de pele crua [Haandel, 1987].

II.1.12- Pré-acabamento e acabamento

Terminado o engraxe, o couro passa ao processo de pré-acabamento ,ou seja, secagem, estaqueamento, lixamento e escova.

Após o acabamento é feita a medição e expedição do couro [CURTMASA, 1987].

II.2- Poluição das águas

O homem, como todo ser vivo, depende de três elementos básicos para viver: o ar, a água e os alimentos. Esta necessidade fez com que os seres humanos, preocupados com a obtenção da água, e conseqüentemente com a sua qualidade, procurassem se fixar próximo a cursos d'água.

O homem primitivo, mesmo não possuindo nenhum conhecimento sobre poluição, sabia perfeitamente distinguir a água limpa, sem cor e odor, de outra que não exibisse tais qualidades [Leme, 1984].

Os seres vivos em sua constituição possuem elevadas proporções de água, podendo atingir até 75% de seu peso e, alguns seres aquáticos, chegam a ser formados por 98% deste composto [Branco, 1987].

A água para o abastecimento de uma comunidade deve satisfazer a condições de potabilidade, entendendo-se como água potável a que não possui germes patogênicos, substâncias químicas tóxicas, cor, cheiro, sabor, odor e turbidez [Leme, 1984].

Segundo Leme [1984], as impurezas da água são os agentes da sua poluição e contaminação e se classificam em:

- Impurezas em suspensão, compreendendo:
 - bactérias eventualmente patogênicas, ameaçadoras de doenças (contaminação);

- algas, protozoários, fungos, vírus, vermes e larvas que podem produzir doenças ou envenenamentos (contaminação);
- areia, silte e argila causadoras de turbidez (poluição);

- Impurezas no estado coloidal, compreendendo:
 - corantes de origem vegetal que produzem cor (poluição);
 - sílica que produz turbidez (poluição);
 - vírus que produzem doenças (contaminação);

- Impurezas dissolvidas, compreendendo:
 - sais de cálcio e magnésio produtores de dureza (poluição);
 - sais de sódio;
 - óxidos de ferro e manganês que produzem cor e sabor (poluição);
 - chumbo, cobre, zinco, arsênio, selênio e boro, que podem produzir toxidez ou envenenamento;
 - iodo, flúor, compostos fenólicos;
 - substâncias albuminóides e amoniacais;
 - nitritos e nitratos;
 - gases (oxigênio, dióxido de carbono, gás sulfídrico e nitrogênio).

Água contaminada- quando se apresenta com organismos potencialmente patogênicos, substâncias tóxico-venenosas ou substâncias radioativas, que a tornam perigosa para o consumo humano.

Água poluída- quando se apresenta com modificações nas suas características físicas, químicas e biológicas, prejudicando sua utilização ou tornando-a repulsiva ao paladar, visão ou olfato.

Ao considerarmos o problema da poluição e da necessidade de preservar ou corrigir a qualidade dos recursos hídricos é de suma importância definir qual o uso que se pretende fazer. As águas de um rio, entre seus vários usos, pode incluir a diluição de efluentes domésticos ou industriais. Esta diluição deve ser suficientemente grande para impedir efeitos nocivos a fauna, flora e aos usos normais a que se destina [Leme, 1984; Branco, 1987].

A capacidade de auto-depuração de um rio vai depender da sua facilidade de estabilizar a matéria orgânica, através de atividades biológicas ou químicas, como do seu poder de diluição dos efluentes introduzidos.

Segundo Branco [1986], a garantia do futuro repousa na necessidade imperiosa e inadiável de uma total revisão do comportamento humano face aos recursos naturais visando uma melhor utilização de matérias primas, melhor utilização dos produtos e reciclagem de elementos.

II.3- Poluição por metais pesados

Em química o termo metais pesados refere-se aos componentes da Tabela Periódica que exibem densidade superior a 5 g/l. Muitos destes elementos, acima de determinadas proporções podem causar danos aos ciclos biológicos normais [Branco, 1986].

Os compostos de metais pesados são reconhecidamente tóxicos e alguns deles carcinogênicos, afetando a qualidade dos recursos hídricos e do meio ambiente. Normalmente são introduzidos em corpos d'água através de descargas de efluentes não tratados de indústrias na área de curtumes, metalurgia, corantes, explosivos, cerâmicas, tintas, têxtil e de extração e beneficiamento de carvão [Amaral, 1985].

Em Natal/RN foi constatado através de pesquisas realizadas pela Companhia de Desenvolvimento Mineral do Rio Grande de Norte - CDM/RN, a presença de alguns metais pesados em concentrações superiores as estabelecidas pela Organização Mundial de Saúde - OMS, em diversos poços e no estuário do rio Potengi. Verificou-se que a principal causa desta contaminação eram resíduos líquidos lançados pela atividade industrial diretamente no rio Potengi ou em sumidouros, sem o devido tratamento [Castro Dantas, 1995].

Dentre as várias técnicas de tratamento atualmente disponíveis para a remoção e recuperação destes elementos destacam-se a redução, a precipitação, a extração de íons e a adsorção. Entretanto o uso da maioria destes métodos acarretam desvantagens como altos capitais iniciais e/ou custos operacionais e destino final do lodo contendo resíduos metálicos [Ajmal, 1996].

Os animais aquáticos podem apresentar dois tipos de comportamento com relação à presença destes compostos:

- O organismo aquático é muito sensível à ação tóxica de pequenas quantidades e pode morrer ou envenenar-se devido a presença destas substâncias na água. É o caso dos peixes

com relação ao cobre e ao zinco. Milhares de peixes são mortos em nossos rios por causa da aplicação de substâncias como sulfato de cobre ou compostos de zinco, utilizados para combater pragas da lavoura [Branco, 1986].

- O organismo aquático não sendo muito sensível à ação tóxica da substância, tem a capacidade de absorvê-la e concentrá-la em suas células e tecidos. Outros animais alimentando-se dos seus inferiores na cadeia alimentar vão concentrando ainda mais estas substâncias nocivas. Os últimos componentes recebem uma carga elevada destes poluentes e podem apresentar doenças graves ou morrer.

Um exemplo típico deste tipo de ação é o que se verifica com relação aos compostos de mercúrio [Branco, 1986].

De 1953 a 1960 na Baía de Minamata (Japão), 111 pessoas foram envenenadas e 41 morreram por ingerir mariscos contaminados com mercúrio, introduzido por fábricas de acetaldeído e cloreto de vinila que descarregavam grandes quantidades de cloreto de mercúrio e metil mercúrio no mar. O quadro clínico encontrado indicava falta de coordenação motora, constrição do campo visual e dificuldade na articulação das palavras [Braile, 1979].

Os metais pesados, na forma elementar, geralmente não são absorvidos no trato gastrointestinal. Seus sais, no entanto, são de fácil absorção. Embora os sintomas da intoxicação metálica dependam do metal em particular, pode-se estabelecer que, de forma generalizada, os rins, o trato gastrointestinal e o cérebro são normalmente afetados [Leite, 1994].

Nos Estados Unidos da América o NRDC (National Resources Defense Concil) estabelece que os seguintes metais pesados devem ter seu lançamento ao meio ambiente regulamentado: antimônio, arsênio, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco.

A Tabela 4 fornece os valores máximos permissíveis de alguns metais, para águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional (Classe II), segundo a Resolução Nº 20, de 18 de junho de 1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

TABELA 4. Padrões de potabilidade da água para metais pesados [Mota, 1995].

METAL	VMP (mg/l)*	METAL	VMP (mg/l)
-------	-------------	-------	------------

Alumínio	0,10	Cobre	0,02
Arsênio	0,05	Ferro Solúvel	0,30
Bário	1,00	Níquel	0,025
Cádmio	0,001	Manganês	0,10
Chumbo	0,03	Mercúrio	0,0002
Cromo trivalente	0,50	Prata	0,01
Cromo hexavalente	0,05	Zinco	0,18

* Valor máximo permissível

Muitos processos industriais, aplicam na transformação da matéria prima, metais pesados. A Tabela 5 mostra a utilização destes elementos em alguns processos.

TABELA 5. Utilização de metais pesados em alguns tipos de indústrias [Brandwein, 1982].

INDÚSTRIA	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Polpa e papel		x	x	x	x	x		x
Petroquímica e produtos orgânicos	x	x		x	x		x	x
Álcalis, cloro e prod. Inorgânicos	x	x		x	x		x	x
Fertilizantes	x	x	x	x	x		x	x
Refinaria de petróleo	x	x	x		x	x		x
Aço	x	x	x	x	x	x	x	x
Metais não ferrosos	x	x	x	x	x			x
Motores de veículos	x	x	x	x		x		
Vidro, cimento e amianto		x						
Produtos têxteis		x						
Curtimento de couro		x						
Geração de energia		x						x

II.3.1- O cromo

II.3.1.1- Aspectos Gerais

Em 1766 foi descoberto por Lehman um minério, proveniente da Sibéria, de cor vermelho-alaranjada brilhante. A princípio pensava-se tratar de um sal de chumbo. Em

1797, Vauquelin e Klaproth estabeleceram que o mineral era um sal de ácido derivado de um novo elemento. Este minério foi denominado de cromo, do grego “cor”, porque todos os seus compostos eram coloridos. O mineral em questão era a cromita [Barros, 1996].

O cromo é um metal refratário, muito duro, quebradiço, de matiz branco azulado, sendo o 21^o em abundância na crosta terrestre. Seu número atômico é 24 e pertence ao grupo VI-B da Tabela Periódica [Pauling, 1972; Mark, 1985].

Seu ponto de fusão é bastante elevado, 1840°C, o que lhe confere elevada resistência à erosão dos gases quentes de pólvora, razão pelo qual é bastante utilizado para o revestimento das grandes armas de fogo [Pauling, 1972].

A Tabela 6 fornece as principais características deste elemento.

TABELA 6. Características físico-químicas do cromo [Barros, 1996].

PROPRIEDADE	
Número atômico	24
Peso Atômico	51,996
Configuração eletrônica externa	3d ⁵ 4s ¹
Volume atômico	7,24
Densidade do sólido a 20 °C (g/cm ³)	7,188
Ponto de fusão (°C)	1840
Ponto de ebulição (°C)	≈2300

Os estados de valência do cromo são +2, +3 e +6, sendo que do ponto de vista prático, os compostos mais encontrados são os que se acham no estado de oxidação +3 e +6. O Cr⁺² e Cr⁺³ possuem características básicas, enquanto o Cr⁺⁶ é ácido, formando íons do tipo CrO₄⁻, que são os cromatos, e íons Cr₂O₇⁻, que são os dicromatos [Braile,1979; Leme, 1984]. Estes íons são oxidantes energéticos, sendo o cromo reduzido facilmente de +6 a +3 em soluções ácidas.

O cromo, que é um metal altamente reativo, vem sendo atualmente bastante utilizado em processos de eletrolgalvanização, curtimento de couro, acabamento de metais e para o preparo de cromatos [Ajmal, 1996]. A Tabela 7 mostra o cromo nos seus vários estados de valência.

TABELA 7. Estados de oxidação do cromo.

+6	CrO_3	Trióxido de cromo
	CrO_4^{2-}	Íon cromato
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Íon dicromato
+3	Cr_2O_3	Óxido de cromo (III)
	Cr^{+++}	Íon cromo (III)
+2	Cr^{++}	Íon cromo (II)
0	Cr	Cromo metálico

II.3.1.2- O cromo na indústria de couro

Os curtumes usam o cromo para transformar as fibras da pele em um produto imputrescível, de alto valor comercial e grande resistência, que é o couro. Segundo Braile [1979], em escavações arqueológicas foram encontrados objetos de couro com milênios de idade.

O processo de curtimento utilizando sais de cromo trivalente foi introduzido em 1858 e hoje grandes quantidades deste sal são consumidos pela indústria. Como exemplo deste fato em 1985, os curtumes consumiram 32% do total de compostos deste metal comercializados no mundo [Walsh , 1996].

Embora existam muitos reagentes utilizáveis na etapa de curtimento, os mais importantes são:

Produtos inorgânicos: sais de cromo
 sais de zircônio
 sais de alumínio
 sais de ferro

Produtos orgânicos: curtentes vegetais
 curtentes sintéticos
 aldeídos
 parafinas sulfocloradas

O couro absorve sais de cromo em uma proporção de 3 a 7% do seu peso, sendo que esta operação é realizada no banho de curtimento. O produto curtido ao cromo apresenta maior resistência ao calor e ao desgaste. Hoje a maioria dos curtumes utilizam um único banho contendo sulfato de cromo básico e somente alguns empregam grandes quantidades de dicromato de sódio, $\text{NaCrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Pauling, 1972].

II.3.1.3- O Cromo nos efluentes de curtume

A transformação de peles em couro inclui como parte do preparo e beneficiamento deste material a utilização de diversos produtos químicos. Como resultado, as primeiras fases do processo são responsáveis pela produção de efluentes com concentrações elevadas de constituintes orgânicos e sais inorgânicos. Entre os contaminantes presentes nestes efluentes destacam-se o cromo, cloretos, amônia, sulfatos e os sulfetos, pelas características que imprimem aos despejos e pelas consequências negativas provocadas no meio ambiente [Chernicharo, 1996; Thorsten, 1997; Jochimsen, 1997].

A existência natural de sais de cromo hexavalentes na natureza é muito rara, nos fazendo crer que sua presença na água, normalmente indique poluição por despejos industriais [Braile, 1979].

Na avaliação dos efeitos deste elemento sobre o ambiente, faz-se necessário o conhecimento do seu estado de valência. O cromo presente nos esgotos de curtumes normalmente apresenta-se como Cr^{+3} . Sabendo-se que o estado hexavalente é muito mais perigoso e biologicamente ativo, a possibilidade do Cr^{+3} , na presença de condições ácidas e matéria orgânica, ser convertido a Cr^{+6} deve ser considerada [Shivas, 1979; Ajmal, 1996].

Os compostos de cromo hexavalentes precipitam proteínas e possuem ação irritante principalmente na pele, mucosas e pulmões. A dose máxima para o homem é de 0,5 mg de dicromato de potássio [Amaral, 1985].

Na operação de curtimento 80% do cromo aplicado fica retido no couro e 20% permanece como resíduo, podendo ser recuperado. Em princípio a recuperação deste metal e a sua reutilização na indústria do couro pode ser realizada de três formas diferentes: reutilização direta, reutilização indireta e a separação dos compostos de cromo [Rajamani, 1995(I); Haandel, 1987; Haandel, 1983].

O método de reciclagem direta do efluente, envolve uma filtração seguida por uma correção da quantidade do elemento necessária para a etapa de curtimento [Daigle, 1986; Boast, 1988; O'dwyer, 1995]. Este processo apresenta o inconveniente de aumentar o volume

do banho, diminuindo a concentração de cromo e, conseqüentemente, a difusão deste na pele [Leão, 1997].

No método indireto de reutilização efetua-se a remoção do Cr (III) do banho de curtimento, normalmente precipitando-se este íon como hidróxido através da adição de álcalis até pH próximo a 8,3. O hidróxido de cromo (III) precipitado é, após filtração, dissolvido em ácido sulfúrico e reutilizado [Haandel, 1987; Haandel, 1983; Rajamani, 1995(I)]. Neste sistema não há o problema de aumento do banho, contudo existem gastos com reagentes para precipitar e solubilizar o cromo, além de equipamentos e instalações [Leão, 1997].

Recentemente O'Dwyer e Hodnett [1995] propuseram um método envolvendo um sistema com quatro estágios para a separação e recuperação do sódio e do cromo. Na primeira etapa o metal é convertido a forma hexavalente. No segundo passo o conteúdo de sódio interferente é removido por um processo de extração de cátions. No terceiro estágio o Cr^{+6} é reduzido a Cr^{+3} e removido do efluente utilizando um leito de extração de íons. Este processo torna-se dispendioso devido ao número de etapas envolvidas.

Atualmente os projetos para tratamento de efluentes tem sido desenhados e operados visando a redução do cromo a um mínimo. A quantidade presente no efluente final deve satisfazer as exigências das normas em vigor.

A Tabela 8 fornece um resumo quantitativo das espécies iônicas presentes em uma amostra típica de efluente de curtume.

TABELA 8. Componentes químicos presentes em efluentes de curtumes e sua fonte [Masseli,1958].

ESPÉCIE IÔNICA	CONCENTRAÇÃO (mg / dm ³)	FONTE	FORMA PRESENTE
Na^+	37.000	piquel	NaCl , Na_2SO_4
Cr^{+3}	8.000	curtimento	Cr_2O_3
Mg^{+2}	1.700	curtimento	MgO
Ca^{+2}	950	curtimento	CaO

HCOO ⁻	13.000	piquel, curtimento	HCOOH, HCOONa
SO ₄ ⁻²	40.000	piquel, curtimento	H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄
Cl ⁻	15.000	piquel	NaCl

II.3.1.4- O Cromo nos solos

Nos solos o comportamento do cromo depende de vários fatores, incluindo: a forma como está presente, o pH do meio, as propriedades mineralógicas e a presença de matéria orgânica.

O cromo existe em dois estados estáveis no subsolo: no hexavalente (Cr⁺⁶) e no trivalente (Cr⁺³). Tendo em vista que suas biodisponibilidades e mobilidades diferem bastante, torna-se necessário o conhecimento da espécie presente [Chuan, 1996].

O risco de contaminação de águas subterrâneas com o Cr⁺⁶ é bem maior devido a sua alta solubilidade e mobilidade [Nivas, 1996].

Nos solos, uma carga de 500 mg de cromo por Kg de sólido é considerada máxima para que não haja efeitos diversos em colheitas, entretanto em sedimentos alcalinos, o nível de 1000 mg de Cr⁺³ não interfere na produção. Para solos contendo grandes quantidades de matéria orgânica a mudança do estado de valência independe do pH [Messerchmidt, 1991].

Nos Estados Unidos da América devido as limitações dos sistemas existentes, pesquisas recentes foram desenvolvidas visando novas técnicas para acelerar a remediação do subsolo.

Nivas, Sabatine, Shiau et alii [1996] pesquisaram a recuperação do cromo do subsolo utilizando tensoativos. Dois fatores foram considerados na escolha do sistema ótimo: a remoção do cromato pelo tensoativo e a resistência deste a perdas.

II.4- Aspectos gerais sobre o sistema de extração por microemulsões

II.4.1- Introdução

O estudo dos meios microemulsionados tem crescido bastante, especialmente no que diz respeito ao reconhecimento de sua estrutura, propriedades e áreas de aplicações.

Para a perfeita compreensão das microemulsões faz-se necessário um estudo sobre os agentes tensoativos e suas propriedades.

II.4.2- Molécula anfifílica

São moléculas que têm como característica básica possuir em meio aquoso duas regiões de solubilidades diferentes, um grupo estrutural que tem pequena atração pelo solvente, conhecido como grupo hidrofóbico, ligada a outro que tem grande afinidade, denominado grupo hidrofílico, distanciados suficientemente para que se comportem de maneira independente [Rosen, 1978]. Quando dissolvidas em água, apresentam a tendência de se adsorverem na interface água-ar, exibindo por este motivo uma concentração maior na superfície do que no interior da solução.

As moléculas anfifílicas podem ser classificadas de acordo com as características do grupo polar da molécula.

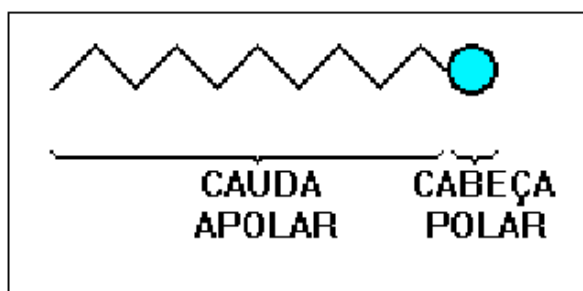


FIGURA 1- Representação esquemática de uma molécula anfifílica.

II.4.3- Tensoativos

São moléculas que quando presentes em baixas concentrações em um sistema, têm a propriedade de se adsorverem nas superfícies ou interfaces e de alterarem de forma marcante a energia livre superficial ou interfacial. O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis e o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar [DeNunzlo, 1990; Rosen, 1978].

A energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho requerida para criar uma interface, assim sendo, um tensoativo é o agente utilizado para provocar mudanças significantes na quantidade de trabalho requerida para ampliar o contato entre as fases.

A estrutura do tensoativo, ou seja, a característica do seu grupo polar e o número de carbonos de sua cauda apolar, e a sua orientação preferencial nas interfaces são responsáveis pela maior parte de suas propriedades, destacando-se:

- Estabilização de emulsões e microemulsões.
- Utilização como agentes molhadores.
- Formação de bolhas e espumas na superfície de um líquido.
- Detergentes.
- Solubilizantes.
- Amaciantes, etc.

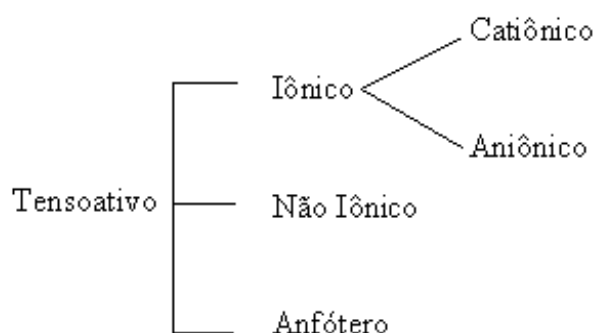
Numerosos tensoativos são bons detergentes, mas não existe equivalência entre os dois termos. Atualmente são bastante utilizados em defensivos agrícolas, umectantes, desengraxantes, produtos de limpeza, flotação de minerais, extração de petróleo, fabricação de polímeros, etc.

A cauda apolar dos tensoativos contém de 8 à 18 grupos metílenos, e os que possuem 12 átomos de carbono são os que apresentam características mais bem definidas. Sua fórmula geral é $R-A$, sendo:

R= Radical hidrófobo, geralmente alifático, ramificado ou não, normalmente C_8 a C_{20} .

A= Radical hidrófilo.

De acordo com a natureza iônica do grupo hidrofílico, podem ser classificados em:



II.4.3.1- Tensoativos catiônicos

São aqueles que possuem um ou vários grupamentos ionizáveis em solução aquosa, produzindo íons positivamente carregados na superfície ativa.

Seu grupo polar é quase sempre uma cadeia alifática, linear ou ramificada. Embora se tenha conhecimento de muitos tensoativos catiônicos, os sais quaternários de amônio são os de maior interesse prático.

II.4.3.2- Tensoativos aniônicos

São os que apresentam um ou vários grupos funcionais ionizáveis em solução aquosa, fornecendo íons na superfície ativa carregados negativamente.

Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados.

II.4.3.3- Tensoativos não iônicos

Este grupo é constituído por substâncias cujas moléculas não se dissociam em água, ou seja, não possuem nenhum íon em solução aquosa. Seu poder hidrófilo provém da presença de grupos polares do tipo éter R-O-R, álcool R-OH, carbonila R-CO-R ou mesmo amina RNH-R [Viana, 1994].

A grande maioria destes tensoativos é obtida por policondensação de moléculas de óxido de etileno sobre um composto lipófilo com hidrogênio móvel [Viana, 1994].

II.4.3.4- Tensoativos anfóteros (zwiteriônicos)

São os que, dependendo do meio em que se encontram, podem apresentar propriedades iônicas ou não iônicas.

pH < 4 → atuam como catiônicos

pH de 4 a 9 → não iônicos

pH de 9 a 10 → atuam como aniônicos

II.4.4- Micelas

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas [DeNunzio, 1990].

Sua formação ocorre a partir de uma determinada concentração, denominada Concentração Micelar Crítica, quando as moléculas adicionadas se reúnem em agregados com

as cabeças polares em contato com a água e suas caudas hidrófobas dirigidas para o interior, para poder ter um mínimo de superfície em contato com o diluente [Scriven, 1977].

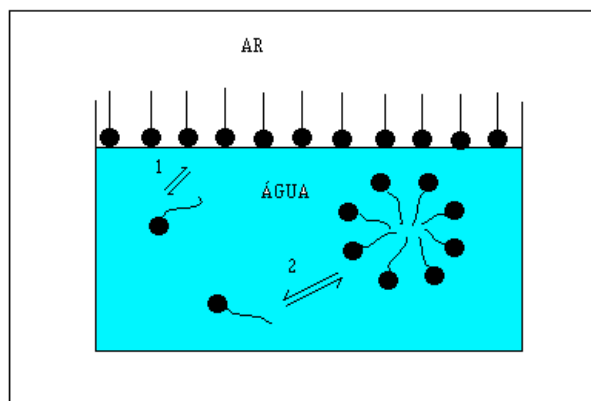


FIGURA 2- Representação esquemática de agregação molecular em solução aquosa.

1- Formação do filme interfacial

2- Formação da micela

As micelas estão em equilíbrio dinâmico com as moléculas individuais. Seu tempo de residência e seu tempo de vida são, respectivamente, da ordem de μ s e ms [Szymanowski, 1996].

A concentração do tensoativo e a percentagem de anfífilas associadas em micelas obedecem a Lei da Ação das Massas. Sua formação obedece ao Segundo Princípio da Termodinâmica, ou seja, é acompanhada de um aumento de entropia.

Existem dois tipos de agregados. As micelas diretas se formam em solventes polares, são mais ou menos esféricas e possuem diâmetro de aproximadamente o dobro da molécula a partir da qual foi formada, enquanto as inversas se formam em meio hidrocarboneto, com as cabeças hidrofílicas preenchendo a região interior, cercada por uma região exterior contendo os grupos hidrofóbicos e os hidrocarbonos.

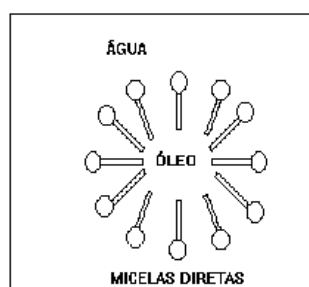


FIGURA 3-Representação esquemática de uma micela direta.

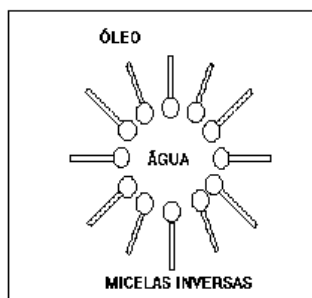


FIGURA 4- Representação esquemática de uma micela inversa.

A capacidade de uma solução micelar em solubilizar os compostos apolares é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia do tensoativo, ou seja, é tanto maior quanto mais longo for o comprimento desta.

Quando ocorrem mudanças na concentração de anfifilas, temperatura, adição de aditivos a fase líquida, observa-se uma evolução no tamanho e na forma das micelas. Se a concentração da solução cresce, os agregados tornam-se maiores e as caudas apolares são organizadas paralelas umas as outras, ocasionando as formações tipo camada.

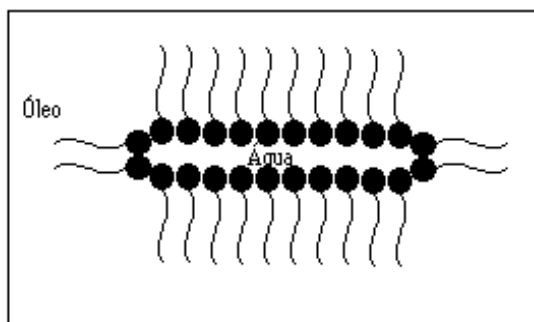


FIGURA 5- Representação de uma micela tipo camada.

Em soluções concentradas, dez ou mais vezes acima da CMC, as micelas são geralmente não esféricas. Pelo menos em alguns casos, as moléculas tensoativas formam agregados lamelares de duas moléculas de espessura, com as moléculas individuais orientadas perpendicularmente ao plano da lâmina.

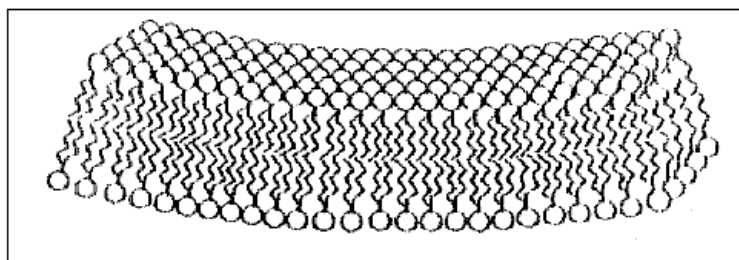


FIGURA 6- Representação de um agregado lamelar formado por moléculas anfifílicas.

Vários trabalhos sobre a estrutura e a forma dos agregados foram realizados, sendo o modelo proposto por Hartley o mais utilizado [Hartley, 1994]. Ele introduziu a noção de micelas esféricas constituídas pelas seguintes regiões:

- 1- Centro ou coração da micela- é preenchido pela parte hidrófoba do tensoativo. Verificou-se que a água só tem capacidade de penetrar até os primeiros grupos metílenos.
- 2- Camada de Stern- é a porção aquosa imediatamente em contato com as cabeças polares que contém a maior parte dos contra-íons.
- 3- Camada de Gouy-Chapman- é a camada difusa ao redor da micela que contém o restante dos contra-íons, podendo estender-se a várias centenas de Å.

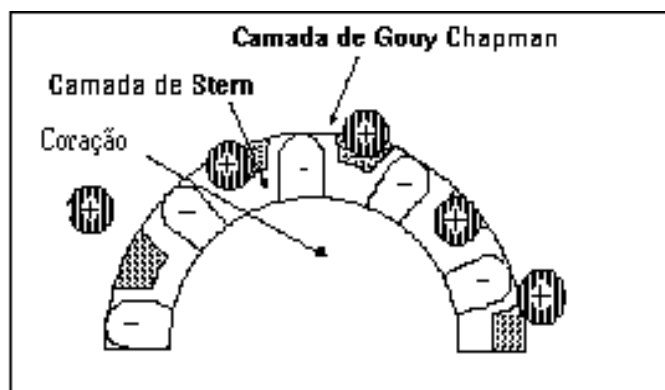


FIGURA 7- Representação de uma micela iônica de acordo com o modelo de Hartley [Hartley, 1994].

II.4.5- Concentração Micelar Crítica

Ainda no início do estudo das soluções tensoativas, ficou reconhecido que suas propriedades volumétricas eram incomuns e indicavam a presença de partículas coloidais na

solução. Denomina-se Concentração Micelar Crítica (CMC) a concentração à partir da qual estes agregados coloidais são formados [Rosen, 1978].

A CMC é determinada através de gráficos e baseia-se no fato de que, acima de determinadas concentrações, todas as propriedades físicas da solução, tais como condutividade elétrica, tensão superficial, dispersão da luz ou índice de refração, mudam bruscamente. Esta mudança pode ser vista na Figura 8 e é mais rápida quanto mais alto é o número de moléculas agregadas, ou seja, o número de micelas.

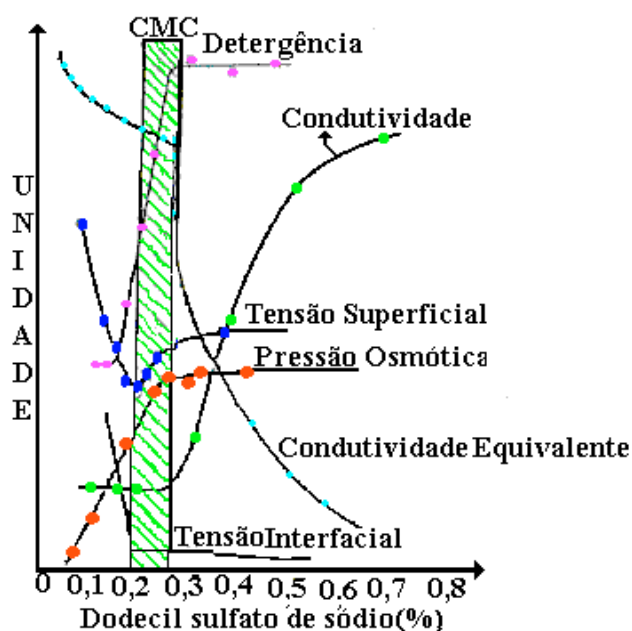


FIGURA 8- Propriedades físicas utilizadas na determinação da CMC.

Três fatores influenciam a Concentração Micelar Crítica: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrófoba da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrófila tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não iônicos.

A elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento na CMC, enquanto para os não iônicos faz com que esta decresça.

A adição de um eletrólito forte tem pouca influência sobre a CMC dos tensoativos não iônicos. Para os aniônicos ou catiônicos observa-se, ao contrário, uma forte diminuição. A adição de sais ao meio, geralmente, diminui o valor da Concentração Micelar Crítica.

II.4.6- Ponto de Krafft

Krafft demonstrou que a solubilidade de um agente tensoativo iônico cresce exponencialmente acima de uma determinada temperatura. Somente a partir deste valor, que posteriormente chamou-se de Temperatura de Krafft, ocorre o processo de micelização. Shinoda e colaboradores [1963] afirmaram que ele corresponde ao ponto de fusão do tensoativo hidratado.

Para as soluções de tensoativos não iônicos não é possível definir o Ponto de Krafft que, de modo contrário, com a evolução da temperatura tornam-se turvas.

A baixas concentrações e abaixo da Temperatura de Krafft (Figura 9) tem-se uma solução de monômeros e, a valores mais elevados, o tensoativo hidratado que precipita (zona I).

Acima da Temperatura de Krafft e a baixas concentrações, observa-se uma solução de monômeros (zona II) e verifica-se a formação de micelas a concentrações mais elevadas (zona III) [Attwood, 1985; Viana, 1994].

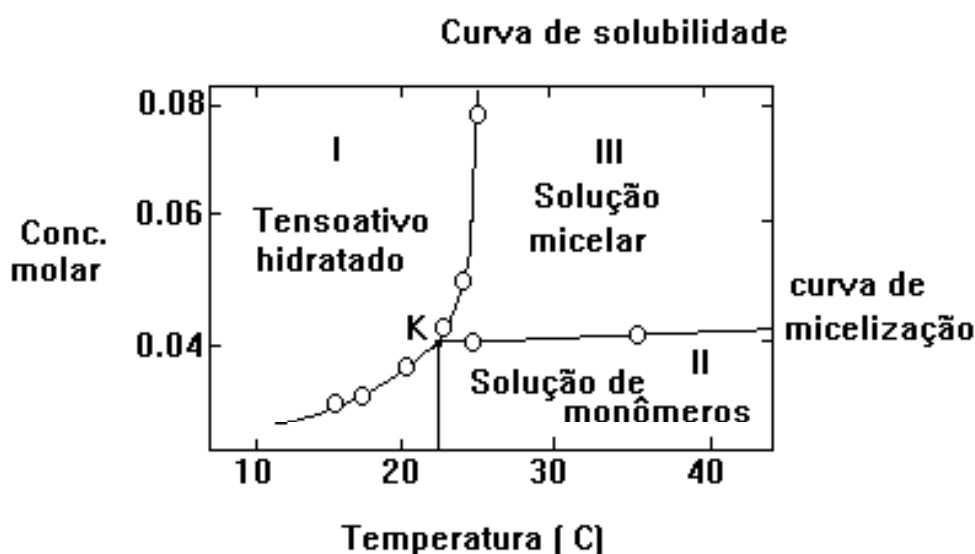


FIGURA 9- Diagrama de fases de um tensoativo próximo ao seu ponto de Krafft.

A temperatura de Krafft pode ser medida através de:

- Método espectrofotométrico: baseia-se na variação de absorção de raios ultra-violeta quando a solução passa de turva a límpida. A solução é aquecida e medidas da densidade ótica e

temperatura são registradas. No ponto em que a solução torna-se límpida, a densidade ótica varia bruscamente e a temperatura correspondente a esta mudança é a Temperatura de Krafft.

- Turbidímetro: através da turbidez podemos determinar quando ocorre a mudança de uma dispersão bicontínua para uma fase isotrópica. Esta análise é realizada através de medidas da absorbância quando uma luz incidente monocromática atravessa a amostra.

- Método visual: consiste em observar visualmente o desaparecimento da turbidez em uma solução de anfifila.

A Temperatura de Krafft máxima que se consegue trabalhar em água, com precisão, é de 45°C [Attwood, 1985].

II.4.7- Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL)

Em 1949 Griffin introduziu o método do Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL) para a escolha de um tensoativo, ou mistura de anfifilas, capaz de preparar uma emulsão do tipo desejado, ou seja, água-em-óleo (W/O) ou óleo-em-água (O/W) [Griffin, 1949; Duane, 1987]. Neste método um número BHL é atribuído para cada tensoativo dependendo somente da sua estrutura.

Uma grande vantagem destes números foi considerada como sendo sua aditividade. Por conseguinte, o BHL de uma mistura pode ser dado por:

$$\text{BHL} = \sum X_i \times (\text{BHL})_i \quad (1)$$

onde:

X_i = fração em peso do componente ou mistura i no Balanço Hidrófilo-Lipófilo.

Esta equação implicitamente sugere a idéia de grupos de contribuição para o BHL. Em 1957, Davies introduziu a definição que combinou a aditividade com o conceito de grupos de contribuição. Sua definição pode ser escrita como:

$$\text{BHL} = 7 + \sum H_i \quad (2)$$

onde:

H_i = contribuição dos grupos (i) hidrófilos e lipófilos.

Davies foi aparentemente o primeiro a fornecer uma equação para calcular o BHL de um tensoativo aniônico. Entretanto, apesar do uso atualmente generalizado do método de Griffin, ficou aparente, desde o princípio, que este não poderia levar em consideração muitos efeitos e assim frequentemente fazia previsões incorretas [Davies, 1959; Blakey, 1954]. Griffin percebeu que o BHL requerido para formar emulsões (O/W) e (W/O) dependia do óleo e da estrutura do tensoativo [Griffin, 1949].

Estas diferentes relações mostram o empirismo deste valor, daí a razão pelo qual ele foi bastante criticado na literatura, servindo apenas de indicativo para aplicações.

O número BHL é característico de cada tensoativo e determina sua região de aplicação. Dependendo do uso desejado pode-se escolher um nas faixas descritas na Tabela 9.

TABELA 9. Aplicação de agentes tensoativos de acordo com o valor BHL.

APLICAÇÃO DO TENSOATIVO	BHL
Emulsões água-óleo	3-6
Emulsões óleo-água	8-18
Detergentes	13-15
Agentes umectantes	7-9
Agente solubilizante	10-18

O valor do BHL é mais alto quando o tensoativo é mais hidrofílico. Apesar de sua natureza empírica, ele nos dá sugestões diretas para a escolha, na prática, de um emulsificante ótimo.

Quando em uma molécula predomina o caráter lipófilo, a substância exibe uma maior afinidade com produtos não polares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrófilo da molécula é maior, conseqüentemente, sua solubilidade é maior em solventes polares.

II.4.8- Microemulsões

Uma microemulsão é formada por dois líquidos imiscíveis e um tensoativo ou, na maioria dos casos, uma mistura constituída de um tensoativo e um cotensoativo.

O termo microemulsão foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman [1943]. Misturando-se adequadamente água, um hidrocarboneto hidrofóbico (óleo) e componentes anfifílicos apropriados, fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados sem que seja necessário adicionar qualquer trabalho [Schulman, 1982]. Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade aparente (aproximadamente 10 cP) e geralmente são opticamente transparentes e isotrópicos [Clause, 1987; Prince, 1977; Scriven, 1982].

As microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as verdadeiras emulsões. Elas são realmente distinguidas das emulsões por sua transparência e fundamentalmente pelo fato de representarem soluções simples com fases termodinamicamente estáveis. Esta estabilidade termodinâmica é atualmente muito controversa e tem sido motivo de múltiplos estudos.

O cotensoativo é uma molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool, apesar das aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel.

Recentemente apareceu a possibilidade de substituir a água, nos sistemas de quatro constituintes, por outros solventes polares estruturados, como é o caso da formamida.

Friberg [1987] descreveu sistemas não aquosos onde a água foi substituída por etilenoglicol ou glicerol. Nestes dois casos a viscosidade dos sistemas obtidos foi muito elevada, não conferindo, como no caso da formamida, propriedades semelhantes aos sistemas aquosos.

II.4.8.1- Estrutura das microemulsões

As microemulsões, em função da sua composição, podem apresentar diversos tipos estruturais. Schulman [1982] propôs um sistema que se adapta as formações contínuas em óleo ou em água.

Como as macroemulsões, elas são do tipo óleo em água (O/W) e água em óleo (W/O) e podem ser invertidas de uma forma a outra por adição de uma das fases ou mudando o tipo de emulsificante.

Nas formulações ricas em óleo, a fase dispersa é formada por micelas inversas, aproximadamente esféricas. Estes agregados são constituídos de um coração aquoso rodeado por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo, tendo em volta um meio contínuo constituído de óleo e álcool.

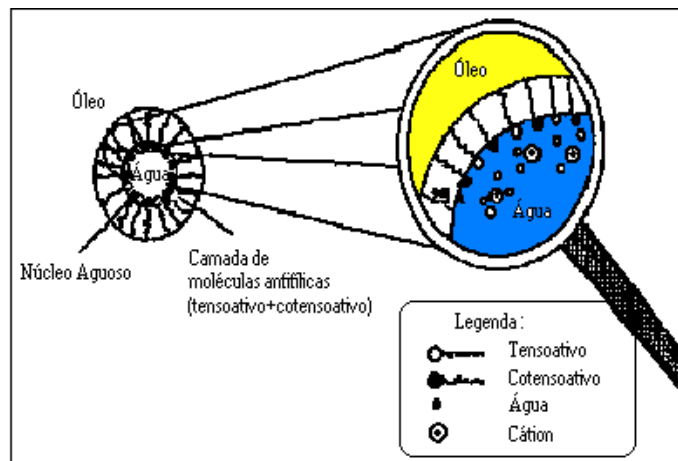


FIGURA 10- Estrutura de uma microgotícula inversa.

Nas microemulsões ricas em água, a fase dispersa é formada por micelas diretas constituídas de uma parte central ocupada pelo óleo, rodeada por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo, tendo em volta um meio contínuo aquoso.

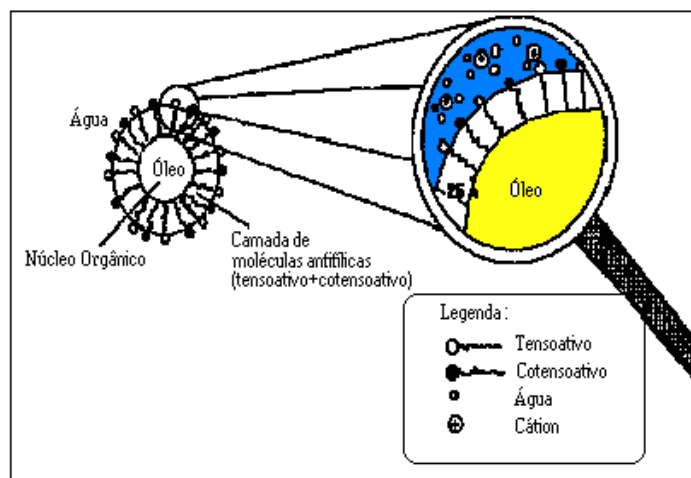


FIGURA 11- Estrutura de uma microgotícula direta

O modelo descrito por Schulman [1982] não se aplica as soluções contendo iguais proporções de óleo e água. Nestes casos, estruturas bicontínuas, ou seja, contínuas em água e óleo são esperadas [Leite, 1994; Rosano, 1987].

As formações bicontínuas são constituídas por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água em um caminho termodinamicamente estável.

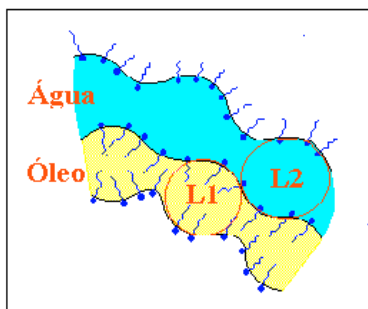


FIGURA 12- Representação esquemática de um sistema bicontínuo.

L1- microemulsão rica em óleo L2- microemulsão rica em água

Diferentes técnicas podem ser usadas para estudar a estrutura das microemulsões, tais como:

- Birrefringência
- Difusão da luz
- Difusão de nêutrons
- Ressonância magnética nuclear
- Condutividade elétrica
- Diagramas de Winsor
- Sedimentação, etc.

II.4.8.2- Formação das microemulsões

Como sugerido inicialmente por Schulman [1961], as microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo, exatamente na correta proporção, produzem um filme misto adsorvido que reduz a tensão interfacial (γ_i) a valores muito baixos. Ele concluiu que γ_i deveria ter um valor “negativo” metaestável, fornecendo uma variação de energia livre $-\gamma_i dA$ (onde dA é a variação da área interfacial) responsável pela dispersão espontânea.

A tensão interfacial (γ_i) na presença de um filme misto é dada por:

$$\gamma_i = \gamma_{O/W} - \pi \quad (3)$$

onde:

$\gamma_{O/W}$ - tensão interfacial O/W sem a presença do filme

π - pressão interfacial superficial do filme.

No equilíbrio γ_i torna-se zero. Se o conceito de tensão interfacial zero for aceito, a estabilização da microemulsão é concluída [Rosano, 1987].

Este modelo não parece conceitualmente válido, visto que $\gamma_i = 0$ não iria requerer que a fase dispersa estivesse distribuída em gotículas esféricas como acontece nos sistemas de microemulsão.

Rosano [1987] considerou o papel dinâmico do cotensoativo diminuindo a tensão superficial durante a titulação de uma espessa emulsão até uma dispersão transparente. Ele demonstrou que durante a adição de um cotensoativo a uma emulsão O/W ou W/O, o excesso deste agente se acumulava na interface óleo-água durante o transporte, reduzindo a tensão interfacial a um valor abaixo do positivo do equilíbrio. O tensoativo retarda o transporte interfacial do cotensoativo; uma tensão interfacial muito baixa faz aumentar a área interfacial e finalmente a γ_i torna a alcançar um valor positivo responsável pela decomposição do sistema em gotículas de microemulsão.

II.4.8.3- Propriedades das microemulsões

O estudo das propriedades físicas das microemulsões é de suma importância para quem utiliza estes tipos de sistemas, principalmente por nos tornar capaz de reconhecer sua presença e entender que medidas podem ser tomadas para modificar o seu comportamento em nosso benefício.

II.4.8.3.1- Difusão da luz

Consiste na difração dos raios luminosos que atravessam as microemulsões. Isto ocorre por terem as partículas de colóide diâmetro médio maior que o comprimento de onda do feixe de luz incidente [Canals, 1968].

As microemulsões aparecem azul ao refletir a luz e laranja-avermelhado ao transmití-la. Os raios incidentes são dispersados por todas as moléculas ou componentes do sistema. As partículas que são muito grandes em relação ao comprimento de onda incidente refletem e refratam a luz de maneira regular, enquanto as menores dispersam em todas as direções.

A diafaneidade de um meio, ou seja sua capacidade em dispersar a luz, pode ser utilizada para identificar as microemulsões e fornecer uma medida aproximada do tamanho dos seus agregados, tendo em vista que nas soluções verdadeiras o diâmetro das partículas é menor que o comprimento de onda dos raios do feixe luminoso [Canals, 1968; Prince, 1977; Voyutsky,1978].

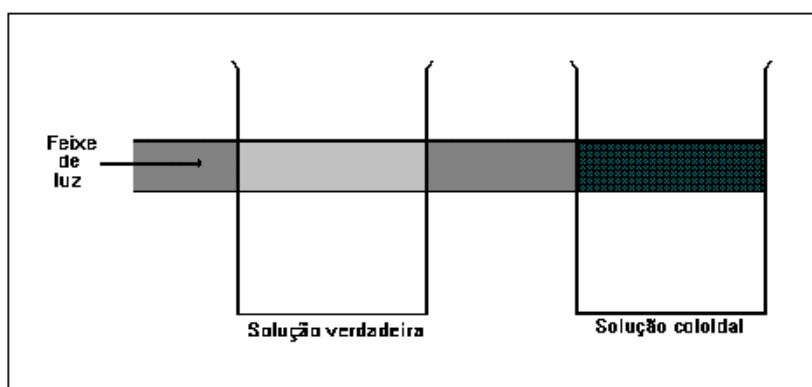


FIGURA 13- Difusão da luz ao atravessar uma solução verdadeira e coloidal.

II.4.8.3.2- Birrefringência

A Birrefringência é um fenômeno de dispersão de luz, e é estudada separadamente por requerer uma fonte de luz polarizada e alguma instrumentação para observá-la.

Quando agregados muito pequenos não são isotrópicos, isto é, uma dimensão é maior do que a outra, como acontece nas formações em espiral ou em disco, as dispersões tornam-se duplamente refratantes quando agitadas ou submetidas a escoamento, e o campo iluminado se mostra com padrões coloridos. As partículas esféricas são opticamente isotrópicas e não apresentam birrefringência.

O estudo deste fenômeno é uma das ferramentas utilizadas para explicar o que acontece quando um sistema microemulsão inverte do tipo W/O para O/W passando pelo estágio de gel viscoelástico [Prince, 1977].

II.4.8.3.3- Condutividade elétrica

As propriedades macroscópicas das formações microemulsionadas, tais como condutividade elétrica e viscosidade, estão sempre relacionadas com as microestruturas presentes no fluido.

Tem sido sugerido que a condutividade elétrica da microemulsão apresenta um esperado comportamento percolativo quando na presença das intercalações aleatórias desordenadas das estruturas bicontínuas [Bennett, 1985].

Este comportamento percolativo de uma dispersão randômica é ilustrado na Figura 14, onde:

- ϕ é a fração volumétrica de água presente na microemulsão.
- ϕ^I é a fração volumétrica de água isolada.
- ϕ^A é a fração volumétrica de água contínua.
- ϕ^E é a razão entre a condutividade de uma interseção randômica e a condutividade da fase água.
- ϕ_C é o início do movimento percolativo da água.
- $1-\phi_C$ é o início do movimento percolativo do óleo.

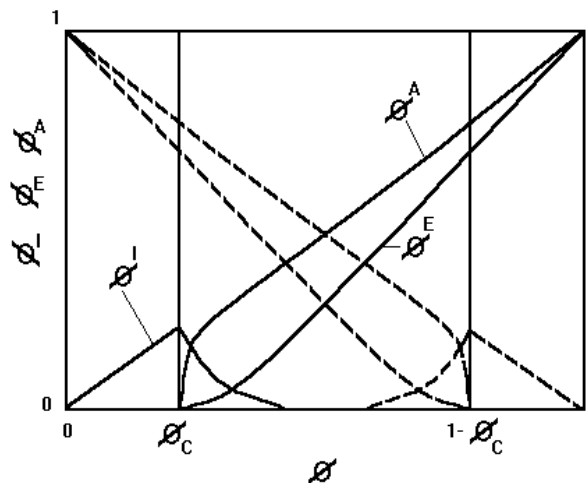


FIGURA 14- Comportamento percolativo de uma microemulsão.

Até atingir o valor ϕ_C toda a água está isolada e a condutividade tem valor nulo. Acima de ϕ_C o movimento percolativo é iniciado devido a presença de canais

condutores de água, aumentando assim, gradativamente, o valor da condutividade elétrica [Bennett, 1985].

II.4.8.3.4- Viscosidade

É definida como a medida da fricção interna de um fluido. Ela se torna aparente quando uma camada fluida se desloca em relação a outra.

A viscosidade das soluções diluídas de tensoativos iônicos e não iônicos pode ser usada para obter informações da forma, tamanho e hidratação das micelas.

Quando os agregados dispersos não são esféricos eles oferecem maior resistência ao fluxo do que os esféricos e isto pode ser detectado pelo aumento da consistência da dispersão. No caso das microemulsões, a formação do estágio de gel viscoelástico coincide com o aparecimento de agregados não esféricos.

Na presença do comportamento bicontínuo, ou seja, a intercalação randômica de monocamadas óleo-água separadas por finas camadas de tensoativos, o cisalhamento deve envolver a quebra e a reestruturação das microestruturas presentes, originando uma maior viscosidade. Fora desta região, o cisalhamento não precisa quebrar as estruturas, elas podem simplesmente sofrer uma rotação ou deformação, o que fornece viscosidades menores.

II.4.8.3.5- Sedimentação

As microemulsões diferem das emulsões devido a sua resistência a sedimentação. Nas primeiras a simples mistura dos constituintes fornece soluções altamente estáveis enquanto os sistemas emulsionados necessitam de um agente estabilizador.

A velocidade de sedimentação pode ser avaliada submetendo-se a dispersão a centrifugação durante 5 minutos em centrífugas de laboratório e, caso a sedimentação não ocorra é provável que se trate de uma microemulsão. As emulsões, normalmente apresentam cremosidade ou sedimentação quando sob a ação de forças físicas.

II.4.8.4- Sistemas Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos. Winsor classificou-os, baseado na natureza das fases envolvidas.

- Na Figura 15 temos uma representação dos possíveis estados de Winsor, onde:
- Winsor I → estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica.
 - Winsor II → microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa.
 - Winsor III → sistema trifásico com uma fase microemulsão em equilíbrio com as fases aquosa e oleosa.
 - Winsor IV → sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase única.

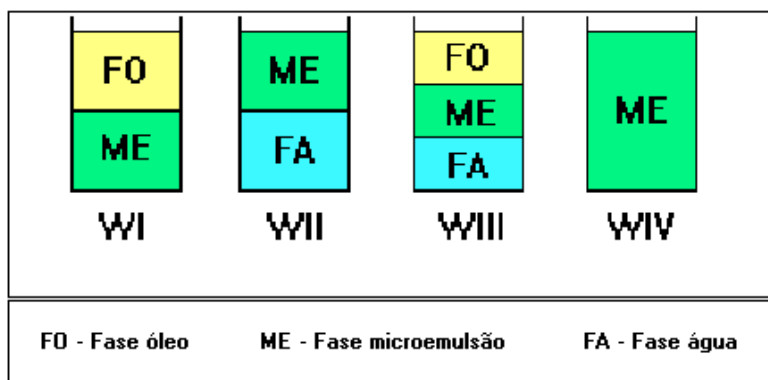


FIGURA 15- Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

No caso dos sistemas a quatro constituintes, os domínios de existência dos equilíbrios de Winsor podem também ser determinados em função da salinidade, como ilustrado na Figura 16 [Friberg, 1987].

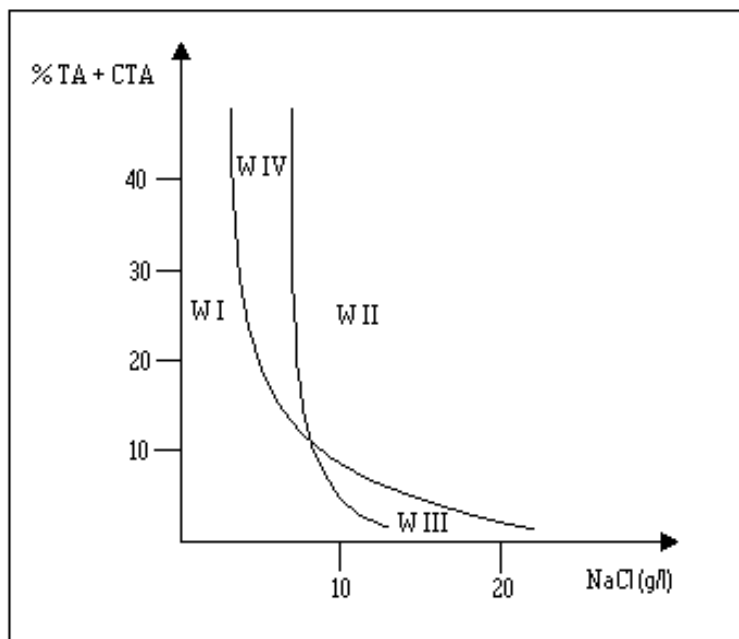


FIGURA 16- Representação dos diferentes estados Winsor quando na presença de NaCl.

Os sistemas trifásicos (W III) fornecem tensões interfaciais muito baixas entre a microemulsão e as fases aquosa e orgânica. Através da introdução de uma microemulsão em depósitos naturais de petróleo, de maneira que seja fornecido um sistema Winsor III, o óleo pode ser recuperado em equilíbrio com a água [Friberg, 1987].

II.4.8.5- Diagramas de fases

Os sistemas microemulsionados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em diagramas onde, de acordo com as proporções de cada um, pode-se delimitar a região de microemulsão.

II.4.8.5.1- Diagramas Ternários

Estes diagramas representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja, água, óleo e tensoativo.

Sua representação é feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo.

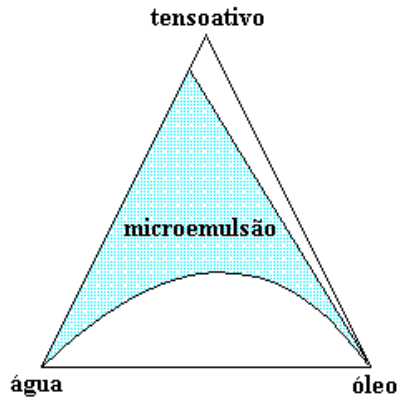


FIGURA 17- Diagrama ternário indicando a região de microemulsão em um sistema formado por três constituintes.

II.4.8.5.2- Diagramas Quaternários

Os diagramas de fase a quatro constituintes, ou seja, água (salina ou não), óleo, tensoativo e cotensoativo já foram motivo de vários trabalhos. Estes sistemas necessitam de uma representação tetraédrica, onde cada vértice representa um componente puro. Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas de fase pseudoternários.

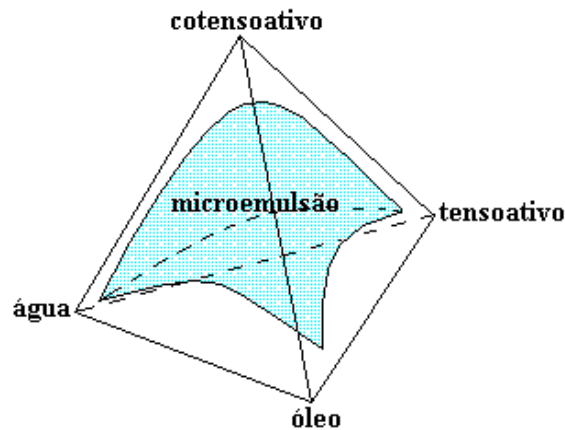


FIGURA 18- Representação da região de microemulsão em um sistema formado por quatro contituintes.

II.4.8.5.3- Diagramas Pseudoternários

Os diagramas de fase pseudoternários são de fácil uso. Os componentes são agrupados e supõe-se que formam pseudo-constituintes puros.

Empregam-se normalmente as seguintes relações:

- 1- Relação água-tensoativo constante.
- 2- Relação tensoativo-cotensoativo constante.

A primeira relação é mais utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda relação é utilizada quando se deseja estudar o comportamento das fases da microemulsão.

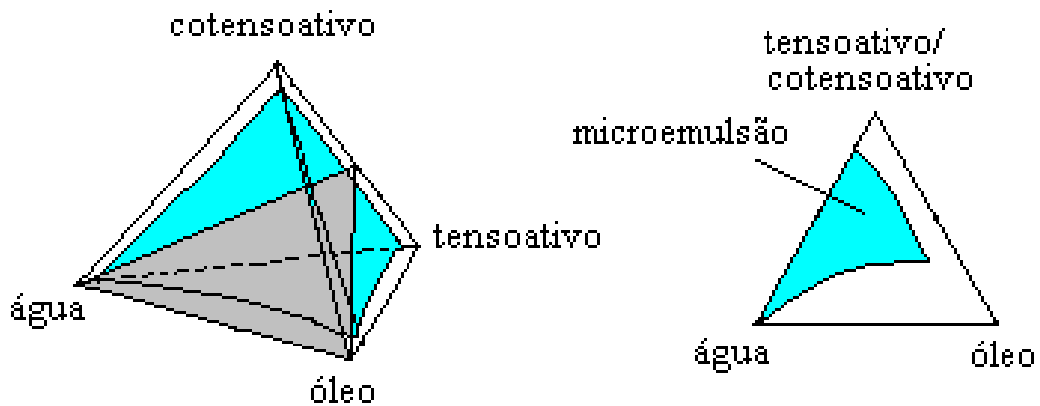
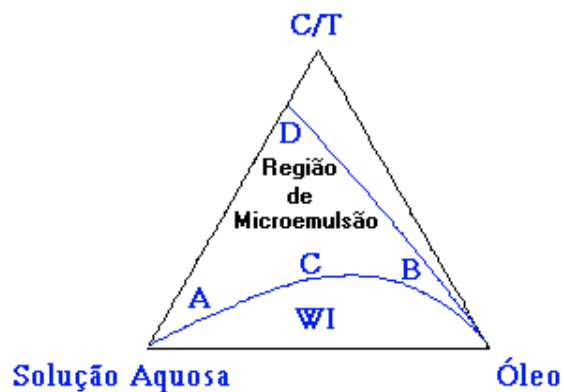
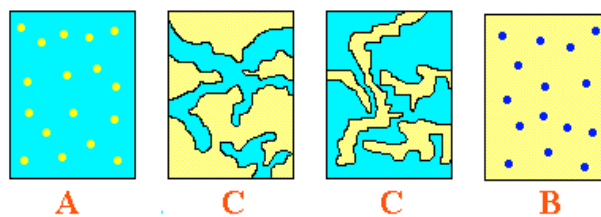


FIGURA 19- Diagrama pseudoternário com relação tensoativo/cotensoativo constante.

No interior do domínio monofásico de um diagrama pseudo-ternário, pode-se delimitar várias zonas. Isto pode ser visto na Figura 20.





Zona A - Microemulsão contínua em água com micelas óleo-em-água.

Zona B - Microemulsão contínua em óleo com micelas água-em-óleo.

Zona C - Microemulsão apresentando estrutura bicontínua.

Zona D - Microemulsão rica em tensoativo, provavelmente apresentando estruturas lamelares.

FIGURA 20- Diferentes zonas do diagrama pseudoternário de um sistema a quatro constituintes.

II.4.8.6- Inversão de fases

O processo de inversão de fases, ou seja, a passagem da microemulsão de uma estrutura a outra, foi bastante estudado através de análises de viscosidade, ressonância magnética nuclear e condutividade elétrica.

Pode-se obter uma transição de fases:

- 1- Por modificação da temperatura para os sistemas com tensoativos não iônicos.
- 2- Por um aumento da salinidade em sistemas iônicos
- 3- Por modificação da relação tensoativo-cotensoativo.

Muitos exemplos têm demonstrado o grande efeito da salinidade sobre os diagramas de fases e a estrutura das microemulsões. Aumentando a salinidade de um sistema constituído de água, sal, cotensoativo, tensoativo e óleo haverá uma mudança no comportamento de fases de Winsor I → Winsor III → Winsor II [Guéring, 1985].

II.4.8.7- Temperatura de Inversão de Fases (PIT)

Shinoda [1963] propôs um sistema de seleção de emulsificantes baseado na temperatura em que ocorria a inversão de um sistema O/W para W/O. Ele denominou este sistema de Temperatura de Inversão de Fases (PIT), e ao contrário do sistema BHL, proporciona informações que dizem respeito aos tipos de óleos, relações entre os volumes de fases e concentrações de emulsificantes.

Estabeleceu-se a proposição que o Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL) de um tensoativo não iônico muda com a temperatura e que a inversão do tipo de emulsão ocorre quando as tendências hidrófilas e lipófilas do emulsificante entram em equilíbrio. Nenhuma emulsão se forma nesta temperatura. Emulsões estabilizadas com agentes não iônicos são do tipo O/W a baixas temperaturas e invertem para o tipo W/O a temperaturas elevadas [Prince, 1977].

II.4.8.8- Parâmetros que influenciam o comportamento das microemulsões

Para a compreensão do comportamento das microemulsões faz-se necessário entender a influência que alguns fatores exercem sobre suas propriedades.

II.4.8.8.1- Influência do tensoativo

A escolha do tensoativo vai depender do sistema que se deseja obter. Para a obtenção de um sistema microemulsionado W/O deve-se escolher um tensoativo mais hidrofóbico, enquanto para os sistemas O/W o tensoativo deve ter características hidrofílicas.

II.4.8.8.2- Influência do cotensoativo

O cotensoativo é uma molécula não iônica associada ao tensoativo iônico, utilizada com a função de ajudar na estabilização do sistema. Ele deve ser pouco solúvel no óleo e na água e deve dissolver apenas quantidades pequenas do tensoativo. Normalmente utiliza-se um álcool, embora as aminas e ácidos orgânicos desempenhem o mesmo papel.

O efeito do comprimento da cadeia carbônica de álcoois alifáticos nas regiões de microemulsão é bastante significativo. Quanto maior a cadeia do álcool menor a região de microemulsão [Leite, 1994; Barros Neto, 1996]. Através da análise da Figura 21 observa-se que a região de microemulsão diminui se a afinidade do álcool por água diminui, o que resulta em uma redução da solubilidade do óleo no sistema.

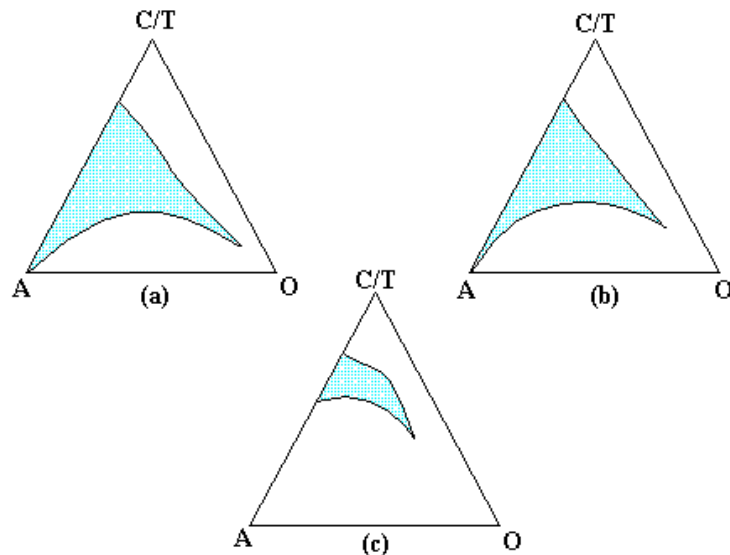


FIGURA 21- Influência do álcool na região de microemulsão para o sistema SDS (dodecil sulfato de sódio) / água / dodecano / álcool - (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol.

II.4.8.8.3- Influência da salinidade

Em um sistema microemulsionado constituído de salmoura-óleo-tensoativo iônico-cotensoativo o aumento da salinidade ocasiona a inversão de fases. Em um diagrama pseudoternário, se a quantidade de sal aumenta da direita para a esquerda, a baixos valores a camada microemulsão é uma solução contínua em água em equilíbrio com uma fase oleosa (Winsor I) e a altas salinidades ela é uma solução contínua em óleo em equilíbrio com uma fase aquosa (Winsor II). A valores intermediários, a microemulsão é capaz de englobar quantidades iguais de óleo e água, ocasionando um sistema trifásico (Winsor III).

Esta transição é verificada porque a adição de um sal diminui a hidrofiliade efetiva do tensoativo, ao mesmo tempo que aumenta sua afinidade pelo óleo [Barros Neto, 1994; Kahlweit, 1987].

As microemulsões contendo tensoativos não-iônicos são pouco sensíveis a variações de salinidade.

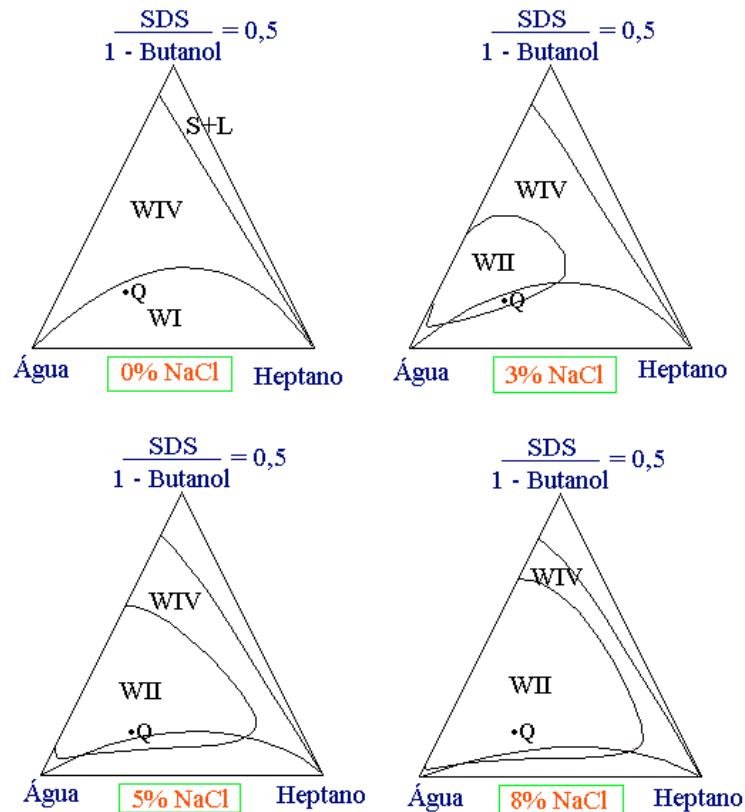


FIGURA 22- Influência da salinidade no sistema água, tolueno, SDS/butanol = 0,5.

II.4.8.8.4- Influência da temperatura

Com o aumento da temperatura ocorre a transição de um estado de Winsor para outro, ou seja, $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$. Este comportamento pode ser explicado levando-se em conta que a elevação da temperatura aumenta a hidrofília do emulsificante, que irá absorver mais água do que óleo na fase microemulsão, ocasionando um aumento de volume da fase óleo.

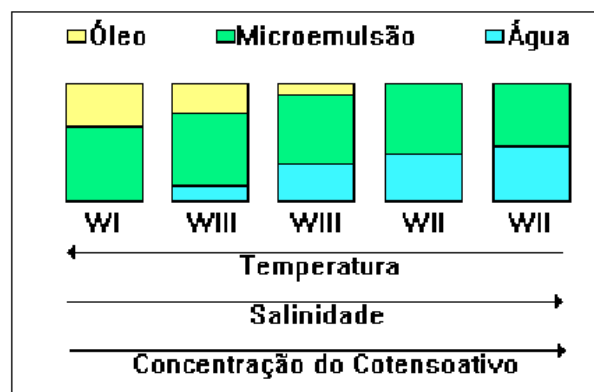


FIGURA 23- Evolução dos sistemas Winsor em função da variação da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.

II.4.9- Extração utilizando microemulsões

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

As primeiras aplicações ocorreram na área petrolífera, onde microemulsões eram injetadas em depósitos naturais com o objetivo de extrair o óleo.

Posteriormente ocorreram as que exploravam sua capacidade solubilizadora. O sangue artificial, as ceras líquidas, lubrificantes de motores, determinados produtos farmacêuticos, solubilização de enzimas, são alguns dos exemplos que se enquadram neste contexto.

Finalmente vieram as aplicações explorando a sua superfície interfacial, temos como exemplo desta aplicação a extração de metais em soluções aquosas.

Os metais pesados presentes em efluentes industriais, sob a forma de complexos aniônicos, podem ser extraídos utilizando uma microemulsão, segundo um mecanismo de troca de ânions [Ramos, 1996]. O uso de soluções micelares em vez de sistemas convencionais de extração líquido-líquido tem sido desenvolvido em muitos campos da química.

Com os sistemas micelares nenhuma agitação mecânica ou processo de separação de fases é necessário. A velocidade de complexação do metal diminui quando a hidrofobicidade do agente complexante aumenta. Os tensoativos aniônicos aceleram este processo de transferência, enquanto os não iônicos e catiônicos retardam fortemente [Szymanowski, 1994, 1996].

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

A extração do cromo do efluente se processa em duas etapas:

- na primeira etapa, ou a extração propriamente dita, o cátion é concentrado na fase microemulsão. A fase aquosa em excesso, pobre em cátion, é separada por um método qualquer de separação líquido-líquido [Barros Neto, 1994].

- na segunda etapa, ou reextração, adiciona-se à fase microemulsão separada um ácido concentrado, ocasionando o aparecimento de um novo sistema Winsor II. Parte da água que a formava, devido a diminuição da hidrofília e ionização do tensoativo, se desloca formando uma nova fase aquosa, concentrada em prótons, o que ocasiona a transferência do cátion metálico. A concentração desta nova solução é muito superior a da alimentação.

Leite [1994] realizou a extração de cromo (III) de efluentes de curtumes utilizando uma microemulsão que tinha como tensoativo o óleo de coco saponificado. O processo de extração-reextração conseguiu recuperar 99 % do cromo da solução de alimentação (efluente).

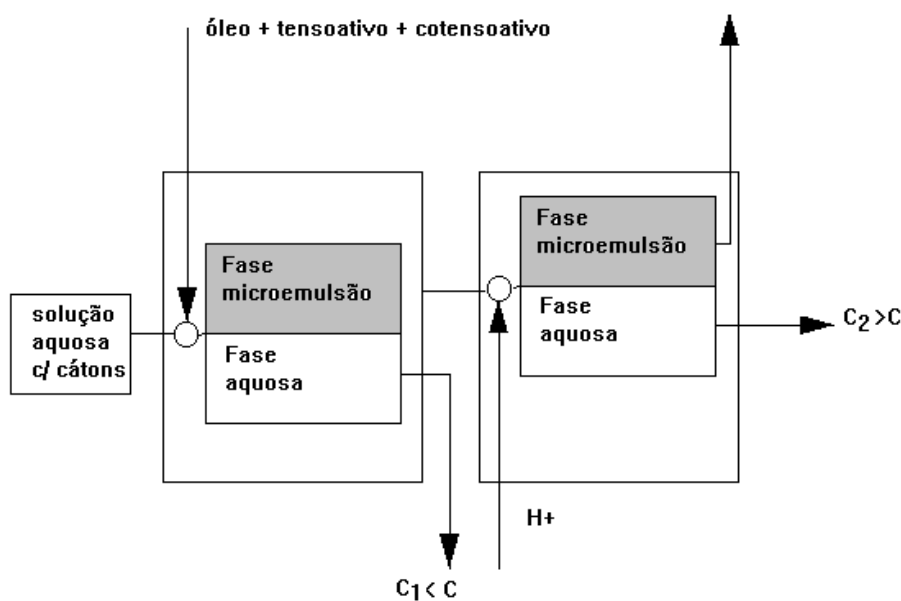


FIGURA 24- Representação esquemática dos processos de extração e reextração por microemulsão

II.5- Processos de Tratamentos de Efluentes de Curtumes

Para a escolha do tratamento a ser utilizado por um curtume devemos considerar os seguintes fatores: processo desenvolvido pela indústria, tipo de matéria prima, produtos utilizados, diversificação industrial e exigência legal em termos de parâmetros de controle [Veras, 1989].

Na elaboração do projeto de uma estação de tratamento de efluentes deve-se considerar os seguintes fatores: espaço físico, disponibilidade de tecnologia, custos com a implantação, operação, controle e manutenção do sistema depurador e reciclagem dos resíduos [Hoinacki, 1989].

Para a seleção do processo a ser implantado, devemos adaptar o procedimento escolhido à situação específica da indústria em estudo, o que funciona bem para um determinado curtume pode não funcionar de maneira eficiente para outro. Cada estabelecimento utiliza produtos químicos diversos e em percentuais diferentes, gerando volumes distintos de resíduos.

Observa-se que os procedimentos adotados para o tratamento de efluentes vêm sendo melhorados e aperfeiçoados a cada nova instalação. Na prática adotam-se dois sistemas:

- Os efluentes provenientes de alguns banhos são tratados em separado;
- Os efluentes são misturados e tratados em conjunto.

Segundo Braile [1979] os processos aplicáveis aos curtumes podem ser os seguintes:

- Tratamento preliminar- gradeamento, mistura e homogeneização, retenção de sebo, lançamento em vazão regularizada.
- Tratamento primário ou físico-químico - tratamento preliminar seguido de equalização das características físico-químicas, floculação, decantação e disposição do lodo por secagem e/ou aterro.
- Tratamento químico- tratamento preliminar ou primário, seguido ou precedido da adição de reagentes de baixo preço, principalmente CO_2 , SO_2 e sais de ferro, para ajustar o pH e eliminar cal, sulfetos e matéria orgânica em dispersão coloidal. Pode ser acompanhado de aeração artificial para a oxidação dos sulfetos e sais de ferro.
- Tratamento secundário ou biológico - lodos ativados (convencional), lodos ativados por aeração prolongada, lagoas aeradas e filtros biológicos com meio filtrante de plástico.

II.5.1- Tratamento preliminar

É o tipo de tratamento mais simples e econômico que pode ser realizado mesmo pelos curtumes pequenos. É constituído dos processos descritos a seguir.

II.5.1.1- Gradeamento

Antes de qualquer tratamento as águas residuárias devem ser submetidas à operação de gradeamento, cujo objetivo principal é reter os resíduos grosseiros sólidos, tais como carnaças e pelancas, reduzindo sensivelmente a carga poluidora e prevenindo a obstrução das vias de fluxo, evitando efeitos nocivos aos equipamentos e problemas operacionais.

O processo é efetuado por meio de grades de barras. Para os curtumes com pequenas vazões, a abertura varia de 10 a 15 mm e a limpeza é feita de maneira manual, por meio de rastelos. As mecânicas, de limpeza automática, geralmente são precedidas de um pré-gradeamento com grades de abertura de 50mm [Braile, 1979; Veras, 1989; Hoinacki, 1989].

II.5.1.2- Retenção do sebo

Esta operação é mais eficiente se efetuada com as águas provenientes do remolho, caleação, lavagem, piquelagem e purga, antes de serem misturadas com as do curtimento. Os tanques retentores devem ser construídos visando somente a retenção do sebo e permitindo a passagem dos sólidos sedimentáveis [Braile, 1979].

A remoção de areias e gorduras quando não é feita em unidades próprias, pode ser efetuada em unidades do tratamento primário (decantação, floculação) e/ou no tratamento secundário (biodegradação da gordura) [Hoinacki, 1989].

II.5.2- Tratamento primário

Neste tipo de tratamento além das unidades descritas no tratamento preliminar, faz-se necessário a presença de decantadores e locais apropriados para o destino do lodo removido.

II.5.2.1- Mistura e homogeneização

É o processo que visa a homogeneização da mistura, evitando sobrecargas momentâneas nos rios [Braile, 1979].

Esta operação consiste fundamentalmente em armazenar os despejos em uma unidade denominada tanque de equalização. Durante a jornada de trabalho de um curtume,

chegam a este reservatório despejos líquidos com vazões e características físico-químicas diferentes, que devem ficar armazenados por no mínimo um dia, de modo que se obtenha uma completa homogeneização da mistura para que ela passe ao restante do tratamento de modo contínuo e constante [Springer, 1981].

O dimensionamento da unidade é feito de modo a conter o volume diário de despejo, com altura variando de 2,5 a 4,0 metros, de acordo com o sistema de agitação projetado [Hoinacki, 1989].

Quando a equalização não proporciona uma boa neutralização dos despejos faz-se necessário o ajuste do pH, cuja finalidade é conferir ao efluente melhores condições de floculabilidade.

Esta operação deve levar em conta os seguintes fatores básicos: o processo de mistura deve ser bem escolhido para evitar problemas com a sedimentação dos sólidos em suspensão e deve-se evitar que se desenvolvam condições de fermentação anaeróbia [Veras, 1989].

II.5.2.2- Floculação

Na floculação e coagulação ocorre a desestabilização da matéria coloidal, por adição de um cátion adequado, a qual adquire características que favorecem a decantabilidade.

Em geral a operação é feita em termos de retenção hidráulica de 5 a 30 minutos em relação à vazão de tratamento, em tanques providos de agitação mecânica.

A alternativa de excluir a unidade de floculação, garantindo apenas a decantação natural, deve ser estudada sob o prisma econômico, tendo em vista que a parcela de carga orgânica que deixa de ser removida neste processo deve ser degradada no tratamento secundário, implicando em um aumento de suas dimensões [Hoinacki, 1989].

II.5.2.3- Decantação primária

A eficiência do processo de sedimentação em um decantador primário vai depender do tempo de retenção e da taxa de escoamento superficial. É nesta unidade do tratamento primário que ocorre a separação da parte decantável (lodo primário) do efluente.

É comum nas plantas de tratamento mais de um decantador, normalmente com tempo de retenção de 1 a 2 horas, com o cálculo das unidades baseado na vazão máxima. O

lodo primário acumulado no fundo pode ser removido manualmente ou por removedores mecanizados. Para o processo manual, geralmente, são empregados dois decantadores que funcionam de maneira alternada.

A quantidade de resíduos gerados na decantação primária é função do teor de sólidos que o constitui, o qual pode ser estimado através da relação de 0,1 Kg de lodo para cada Kg de pele processada.

A matéria decantada deve ser seca em leitos de secagem, filtros-prensa ou filtros a vácuo. O lodo produzido pode ser depositado em aterros, incinerado ou lançado diretamente sobre o solo, se isento de cromo ou outras substâncias tóxicas [Braile, 1979; Feikes, 1989; Hoinacki, 1989].

II.5.3- Tratamento químico

Os tratamentos químicos, por permitirem a remoção de substâncias tóxicas aos microorganismos, são importantes como preparatórios ao tratamento biológico. Nestes o poluente é transformado em substâncias inócuas, através de processos como a neutralização, cloração e incineração. Após estes procedimentos normalmente são efetuados processos físicos.

Estes métodos físicos são aplicados para remover um poluente através de separação de fases. O produto obtido, frequentemente se encontra em uma forma tal que permite o seu reaproveitamento como matéria prima ou como subproduto comercializável pela indústria [Haandel, 1983].

II.5.4- Tratamento secundário ou biológico

Os sistemas de tratamento biológicos são usados principalmente visando a transformação dos resíduos orgânicos presentes nos despejos líquidos em material estabilizado. Ele ocorre por via bioquímica, onde uma cultura de microorganismos adequadamente desenvolvida degrada a matéria orgânica do efluente, transformando-a em massa celular e produtos metabólicos [Hoinacki, 1989].

Os processos biológicos podem ser desenvolvidos sob condições aeróbias ou anaeróbias.

No tratamento aeróbio sempre há presença de um oxidante, geralmente o oxigênio dissolvido, para que as bactérias possam promover a estabilização da matéria. Nos

anaeróbios não há presença de oxigênio ou qualquer agente oxidante e, os microorganismos presentes, obtêm a energia necessária pela oxidação do material. Através de hidrólise e rearrumações intramoleculares de elétrons transferíveis o resíduo orgânico é transformado em produtos estáveis, principalmente o metano, ou biogás, e o dióxido de carbono [Haandel, 1983].

As principais vantagens em se adotar um tratamento anaeróbio consistem em:

- pequeno volume de lodo;
- não necessita de oxigênio;
- é um sistema que produz energia, enquanto o sistema aeróbio consome energia.
 - produção de energia do sistema anaeróbio- 3 Kcal / g de DQO utilizado
 - consumo de energia do sistema aeróbio- 0,5 a 0,8 Kcal / g de DQO utilizado
- os sistemas modernos têm capacidade de remover de 5-15 Kg DQO / m³ / dia, muito superior a capacidade de remoção aeróbia que é de 1-2 Kg DQO / m³ / dia.

Conhecidas as vantagens e desvantagens da digestão aeróbia e anaeróbia, observa-se atualmente a tendência de combinar estes processos, de modo que o sistema anaeróbio funcione como pré-tratamento de parte da carga poluidora. Faz-se necessário um pós-tratamento aeróbio para que se possa atingir os níveis requeridos do ponto de vista ambiental e legal [Ferrari Júnior, 1997].

Atualmente os efeitos desfavoráveis e a distribuição dos metais pesados nos processos de digestão anaeróbia tem sido objeto de muitos estudos, particularmente devido a vulnerabilidade destes sistemas a toxicidade destes metais quando comparado a outros sistemas biológicos de tratamento de efluentes [Alkan, 1996].

O cromo é um dos elementos que causa toxicidade ao processo no sistema de digestão anaeróbia e tem sido responsável pela operação insatisfatória ou falência de digestores anaeróbios. Muitos pesquisadores determinaram que este efeito é causado pela acumulação deste metal na fração intracelular da biomassa. Diferenças muito pequenas foram detectadas entre os efeitos causados pelas formas hexavalentes e trivalentes, provavelmente devido a rápida redução do cromo (VI) a cromo (III) dentro do ambiente anaeróbio [Alkan, 1996].

A principal vantagem do tratamento aeróbio é a eficiência. Estes sistemas têm capacidade de remover de 90 a 98 % da matéria orgânica inicial, enquanto os anaeróbios atingem percentuais que variam de 50 a 80 % [Haandel, 1983].

A seguir será feito um breve resumo de algumas unidades do sistema de tratamento biológico que podem ser aplicadas ao tratamento de efluentes de curtumes.

II.5.4.1- Lodos ativados

Este processo é constituído de um reator onde um dispositivo de aeração e agitação mantém o efluente em contato com o lodo biológico, fornecendo o oxigênio necessário à respiração microbiana. Posteriormente este lodo é separado por decantação, sendo parcialmente reciclado ao reator visando manter as condições de controle operacionais do sistema; a outra parcela do lodo, ou seja o excedente é convenientemente descartada [Hoinacki, 1989; Bellateche, 1995].

II.5.4.2- Leitos percoladores

Segundo Hoinacki [1989] o tratamento biológico com leitos percoladores foi o pioneiro entre os sistemas depuradores de água e esgotos que conseguiu apresentar eficiência de remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) superior a 90%.

O processo consiste de uma estrutura cilíndrica com o interior recheado, sobre o qual o efluente é distribuído através de braços giratórios . A passagem do líquido pelo leito ocorre por gravidade e percolação de uma partícula à outra, de maneira que o recheio nunca é totalmente submerso e os espaços livres permitem a passagem do ar. Após um determinado período de funcionamento o corpo de enchimento recobre-se com uma membrana biológica rica em bactérias depuradoras, provocando fermentações anaeróbias que a desprendem do enchimento, obstruindo a passagem do ar para as camadas internas.

II.5.4.3- Lagoas depurativas

O sistema de lagoas depurativas constam apenas de um reator onde o lodo gerado pela degradação microbiana decanta no seu interior devendo ser removido em intervalos de tempo de cerca de três a seis anos. São geralmente classificadas em aeróbias, anaeróbias e facultativas [Hoinacki, 1989].

Em muitas plantas de tratamento de efluentes de curtumes, após a fase anaeróbia, é feito um tratamento complementar aeróbio em lagoas de estabilização ou de polimento [Feikes, 1989].

As lagoas de estabilização são reservatórios nos quais as águas residuárias são tratadas por processos biológicos inteiramente naturais. O período de retenção é elevado devido a baixa velocidade de oxidação biológica, necessitando portanto grandes áreas de terreno [Veras, 1989; Hoinacki, 1989].

II.6- Parâmetros de análise e caracterização da qualidade da água

A qualidade da água pode ser avaliada através de alguns parâmetros que traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. A seguir descreveremos de maneira sucinta algumas destas medidas.

II.6.1- pH

O pH representa a concentração de íons hidrogênio (H^+), em escala anti-logarítmica, presente em uma solução, fornecendo uma indicação da presença de condições de acidez, neutralidade ou alcalinidade [von Sperling, 1995]. Sua faixa de variação é de 0 a 14.

Para a proteção da vida aquática tem sido recomendado que o pH permaneça numa faixa que vai de 6,5 a 9. Além disto em corpos d'água receptores as descargas não devem alterar seu valor em mais de 0,5 unidades na zona de mistura [Pinheiro, 1987].

II.6.2 - Turbidez

A turbidez da água pode ser causada pela presença de microorganismos e matéria orgânica e inorgânica suspensa ou em estado coloidal.

Sua medida retrata a capacidade da amostra em dispersar ou transmitir um feixe de luz incidente, ou seja, quanto maior a intensidade da luz dispersada maior a turbidez.

Utiliza-se para medir este parâmetro turbidímetros e seus resultados são expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU) [APHA, 1995].

II.6.3 - Cor

A cor é um parâmetro físico que pode resultar da presença de íons metálicos naturais, como ferro e manganês, de matéria orgânica em decomposição ou resíduos industriais na água.

Sua medida é expressa em termos de unidade da escala Platina / Cobalto, ou Unidade Hazen (uH). Nesta escala considera-se como unidade padrão a cor produzida por 1mg de Platina dissolvida em 1 litro de água destilada.

Os efluentes industriais podem apresentar qualquer cor e sua remoção deve ser feita antes da descarga em corpos d'água receptores. Os esgotos domésticos normalmente apresentam coloração preta ou acinzentada, dependendo do estado de decomposição da matéria orgânica.

Deve-se distinguir entre cor aparente e verdadeira. A verdadeira é aquela em que toda a turbidez foi removida através de filtração ou centrifugação, enquanto a aparente inclui a coloração ocasionada por substâncias em solução e por matéria suspensa [Jordão, 1995; Castro Dantas, 1995; von Sperling, 1995; APHA, 1995].

II.6.4 - Condutividade

A condutividade é a medida da capacidade que tem uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica. Seu valor é dependente da temperatura e da presença de íons, no que diz respeito ao estado de valência, concentração e mobilidade.

Soluções contendo compostos inorgânicos são relativamente bons condutores enquanto moléculas orgânicas que não se dissociam na água conduzem fracamente a corrente elétrica [APHA, 1995].

No Sistema Internacional de unidades (SI) o inverso do ohm é o Siemens (S) e o valor da condutividade é expresso em milisiemens por metro (mS/m), onde:

$$1\text{mS} / \text{m} = 10 \mu \text{ ohms}^{-1}\text{cm}^{-1} = 10 \mu \text{ mhos cm}^{-1}$$

onde:

$$1 \mu \text{ S cm}^{-1} = 1 \mu \text{ mhos cm}^{-1}$$

II.6.5 - Cloretos

Todas as águas naturais, em maior ou menor concentração, apresentam íons resultantes da dissolução de minerais.

O cloreto, na forma do íon cloreto (Cl^-), é um dos ânions mais abundantes na água e efluentes. Sua importância, quando em determinadas concentrações, está relacionada com o sabor que imprime a água para abastecimento ou como interferente em processos de tratamento.

Na água potável o gosto salgado produzido pela presença de cloretos é variável e depende de sua composição química. Em algumas, concentrações de $250 \text{ mg Cl}^- / \text{l}$ podem apresentar paladar salgado detectável se o cátion presente for o sódio. Por outro lado este sabor pode não aparecer em águas contendo mais de $1000 \text{ mg Cl}^- / \text{l}$ quando predominam cátions de cálcio e magnésio.

A quantidade de cloretos é maior em efluentes do que na água bruta por ser o NaCl um produto comum na alimentação e passar sem sofrer mudanças no sistema digestivo. Em estações de tratamento de efluentes, quando em altas concentrações, pode prejudicar tubos metálicos e estruturas [von Sperling, 1995; APHA, 1995].

II.6.6 - Dureza

Na definição original, a dureza da água representava a capacidade desta em precipitar sabões, ou seja, estava relacionada com a intensidade de espuma produzida.

A dureza é causada principalmente pela presença de cátions divalentes de (Ca^{2+}) e (Mg^{2+}), mas também pode ser ocasionada por íons de alumínio, ferro, zinco, manganês e estrôncio.

Devido ao fato de que somente o cálcio e o magnésio estão presentes em maiores quantidades na água, na maioria dos casos a dureza é representada pela concentração total desses elementos. Normalmente ela é expressa em mg/l de carbonato de cálcio contido na amostra.

A dureza, dependendo do cátion com o qual está associada, pode ser classificada como dureza carbonato, quando correspondente a alcalinidade, e não carbonato nos demais casos [Castro Dantas, 1995; Pinheiro, 1987].

Segundo von Sperling [1995] os resultados da dureza podem ser interpretados em termos de tratamento e abastecimento como:

- $< 50 \text{ mg} / \text{l CaCO}_3$: água mole
- dureza entre 50 e $150 \text{ mg} / \text{l CaCO}_3$: dureza moderada
- dureza entre 150 e $300 \text{ mg} / \text{l CaCO}_3$: água dura

- > 300 mg / l CaCO_3 : água muito dura

II.6.7 - Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é a quantidade de oxigênio necessária para que ocorra a oxidação da matéria orgânica, através de decomposição microbiológica aeróbia, a uma forma inorgânica estável. O seu conhecimento é de fundamental importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água.

Para medir a DBO normalmente calculamos a quantidade de oxigênio consumida por amostras de água incubadas no escuro a uma determinada temperatura e durante um certo período. Para efeito de comparação de dados fixou-se esta temperatura como 20 °C e o tempo como 5 dias (DBO_5).

Embora não existam padrões restritos de qualidade baseados na DBO, níveis superiores a 10 mg/l podem ser considerados como indicadores de poluição e valores inferiores a 4 mg/l indicam água limpa [von Sperling, 1995; Pinheiro, 1987].

II.6.8 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a medida da quantidade de oxigênio necessária para que ocorra a oxidação da matéria orgânica de uma amostra que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato de potássio em solução ácida.

Uma das grandes vantagens da DQO sobre a DBO é que permite resposta em um tempo muito menor (2 horas - método do dicromato). Além disto este teste engloba não somente o oxigênio consumido biologicamente, como a DBO, mas tudo que é susceptível de demandas de oxigênio, em particular os sais minerais oxidáveis.

O estudo deste parâmetro é importante porque altos valores de DQO podem tornar a água imprópria para a irrigação e afetar a vida dos organismos aquáticos pela depleção do oxigênio [von Sperling, 1995; Pinheiro, 1987; Jordão, 1995].

II.6.9 - Sólidos

Todos os contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos contribuem para o teor de sólidos de uma amostra. O seu conhecimento é de suma

importância em termos de dimensionamento e controle de operações de estações de tratamento.

A matéria sólida total de uma amostra é definida como a quantidade que permanece como resíduo após evaporação a 103 °C. Para obtermos o valor dos sólidos totais fixos e voláteis devemos calcinar este resíduo a 600 °C em uma mufla. Os minerais permanecem como cinzas (sólidos totais fixos) e a matéria orgânica é totalmente volatilizada (sólidos totais voláteis).

O teor de sólidos totais divide-se ainda em dissolvidos e em suspensão e cada um destes em fixos e voláteis. Os sólidos em suspensão constituem a porção que fica retida em uma membrana filtrante e o que passa compõe a matéria sólida dissolvida.

Os sólidos decantáveis correspondem a fração que sedimenta em um recipiente apropriado de 1litro (cone Imhoff) após um período de 1 hora em repouso.

A Tabela 10 fornece as quantidades médias de sólidos contidas em esgotos fracos, médios e fortes.

TABELA 10. Características típicas de sólidos no esgoto bruto [Jordão, 1995].

MATÉRIA SÓLIDA (mg / l)	ESGOTO FRACO	ESGOTO MÉDIO	ESGOTO FORTE
Sólidos Totais	200	500	1000
Sólidos Totais Voláteis	120	350	700
Sólidos Totais Fixos	80	150	300
Sólidos Suspensos Totais	100	300	500
Sólidos Suspensos Voláteis	70	250	400
Sólidos Suspensos Fixos	30	50	100
Sólidos Dissolvidos Totais	100	200	500
Sólidos Dissolvidos Voláteis	50	100	300
Sólidos Dissolvidos Fixos	50	100	200

II.7 - Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica indireta de separação que envolve duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Ao contrário dos métodos diretos, faz-se necessário a introdução de um solvente para que possa ocorrer o transporte de massa do soluto entre os componentes em contato [Crittenden, 1991].

A extração por solvente pode ser utilizada sempre que a concentração de um constituinte é diferente nas duas fases líquidas. A técnica mais simples é a que utiliza um

solvente imiscível para remover um componente de uma mistura binária, um exemplo de uso é a remoção de uma impureza de um efluente.

A extração líquido-líquido envolve três etapas básicas, a saber:

- Contato inicial entre a fase líquida alimentação contendo o soluto e o solvente;
- Separação da fase diluente da fase solvente que contém o soluto;
- Tratamento da fase solvente para remover o soluto extraído;

A separação entre o solvente e o soluto pode ser realizada por destilação, evaporação ou por um segundo nível de extração por solvente.

A eficiência na extração irá depender da distribuição do soluto entre os dois líquidos e da cinética de transferência de massa. Pode-se acelerar o processo fazendo uso de vários estágios, aumentando a proporção de solvente ou fazendo uso de agitação mecânica. Outros fatores como a densidade, viscosidade e tensão interfacial também são importantes do ponto de vista de mistura e separação entre as duas fases líquidas.

Muitos fatores são fundamentais na determinação das características de um solvente para fim de utilização em processos de extração, tendo em vista que um residual pode permanecer na fase extrato e acarretar problemas adicionais em sua qualidade. Deve-se levar em conta sua toxicidade, inflamabilidade, impurezas, ausência de corrosividade, baixa pressão de vapor, disponibilidade comercial e preço. O solvente deve ser estável e quimicamente inerte com relação aos componentes da mistura a ser separada [Meniai, 1992; Robbins, 1988].

A extração líquido-líquido vem sendo bastante utilizada em processos de tratamento de efluentes industriais com a finalidade de remover e purificar componentes que possam ser reutilizados ou que acarretem problemas ao meio ambiente.

II.7.1- Extração a contracorrente em múltiplos estágios

A extração a contracorrente é um processo de separação no qual o líquido de alimentação e o solvente circulam continuamente em sentidos contrários dentro de uma unidade de extração. A Figura 25 mostra esquematicamente esta técnica.

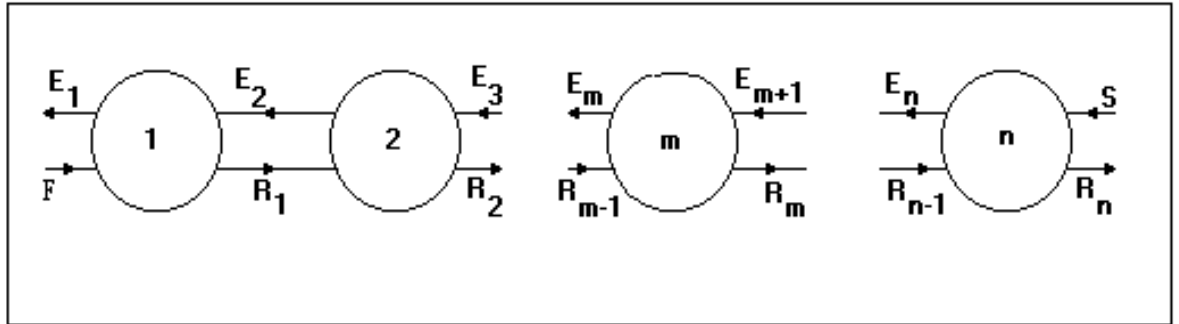


FIGURA 25- Diagrama de fluxo para extração a contracorrente com múltiplos estágios.

II.7.1.1- Coordenadas Triangulares

Os pontos A, B e S representam os constituintes puros de uma mistura ternária. A e B são os principais componentes da solução a ser separados e S o solvente extratante puro [Treybal, 1963].

Se são conhecidas as composições da alimentação (F), da fase extrato inicial (E_1), da fase refinado final (R_n) e do solvente, podemos localizá-los no diagrama triangular conforme a Figura 26.

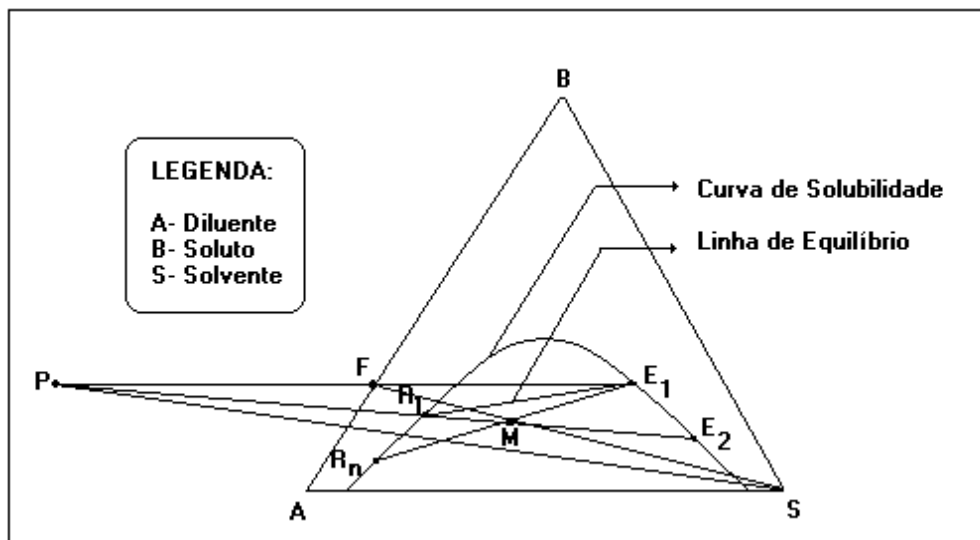


FIGURA 26- Determinação do número de estágios teóricos em extração a contracorrente em diagrama triangular

O balanço de massa para todo o sistema é dado por:

$$F + S = E_1 + R_n = M \quad (4)$$

$$F - S = R_n - S = P \quad (5)$$

O ponto de operação ou polo (P) corresponde a interseção do prolongamento dos segmentos $\overline{E_1F}$ e $\overline{SR_n}$. Ele pode ser localizado no diagrama triangular tanto do lado da alimentação quanto do solvente, dependendo das quantidades relativas da alimentação e do solvente como da declividade das linhas de equilíbrio.

O ponto M, que corresponde a mistura do solvente e da alimentação, pode ser calculado e suas ordenadas determinadas através das seguintes equações:

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \quad (6)$$

$$X_{BM} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{M} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{F + S} \quad (7)$$

$$X_{AM} = \frac{FX_{AF} + SX_{AS}}{M} = \frac{FX_{AF} + SX_{AS}}{F + S} \quad (8)$$

$$X_{SM} = \frac{FX_{SF} + SX_{SS}}{M} = \frac{FX_{SF} + SX_{SS}}{F + S} \quad (9)$$

Designa-se por X as composições das frações em peso, por exemplo, X_{BF} corresponde a fração em peso do componente B no ponto F.

O balanço de massa do 1º estágio até n é dado por:

$$F + S = E_1 + R_n \quad (10)$$

$$F - E_1 = R_n - S = P \quad (11)$$

ou para o emésimo estágio:

$$R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m \quad (12)$$

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} = P \quad (13)$$

As Equações (11) e (13) mostram que qualquer extrato pode ser localizado através do refinado R_m estendendo-se a linha PR_m a região rica em B da curva de solubilidade. Como acontece com todos os estágios ideais, o extrato E_m e o refinado R_m estão sempre em equilíbrio e em extremidades opostas de uma linha de equilíbrio.

Os pontos E_1 e R_n podem ser determinados através da combinação da Equação (4) com o balanço de massa em B.

$$E_1 = \frac{M(X_{BM} - X_{BR_n})}{X_{BE_1} - X_{BR_n}} \quad (14)$$

Para qualquer estágio m , o balanço de massa total dado pela Eq. (12) pode ser rearranjado fornecendo:

$$E_{m+1} = R_m + E_m - R_{m-1} \quad (15)$$

O balanço de A para o estágio m é dado por:

$$R_{m-1}X_{AR_{m-1}} + E_{m+1}X_{AE_{m+1}} = R_mX_{AR_m} + E_mX_{AE_m} \quad (16)$$

Combinando (15) e (16):

$$R_m = \frac{R_{m-1}(X_{AR_{m-1}} - X_{AR_{m+1}}) + E_m(X_{AE_{m+1}} - X_{AE_m})}{X_{AR_m} - X_{AE_{m+1}}} \quad (17)$$

Desta forma podemos calcular R_1 através da Equação (17) fazendo $m-1=F$ e $m=1$; E_2 pela mesma equação com $m=2$; E_3 pela Equação (7) com $m=2$, etc. Desta maneira todos os extratos e refinados podem ser determinados após a leitura das concentrações necessárias no diagrama ternário.

II.7.2 - Extrator MORRIS

O Extrator MORRIS é um misturador-decantador a contracorrente que proporciona o contato entre duas fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis, de diferentes densidades, sendo uma um líquido e a outra um líquido ou sólido particulado.

O equipamento é constituído por uma série de recipientes misturadores e decantadores interligados e dispostos de maneira alternada.

Cada misturador possui uma abertura superior, que o liga ao decantador adjacente próximo ao nível de operação do extrator, e outra inferior que interliga a base dos dois vasos, como pode ser visto na Figura 27.

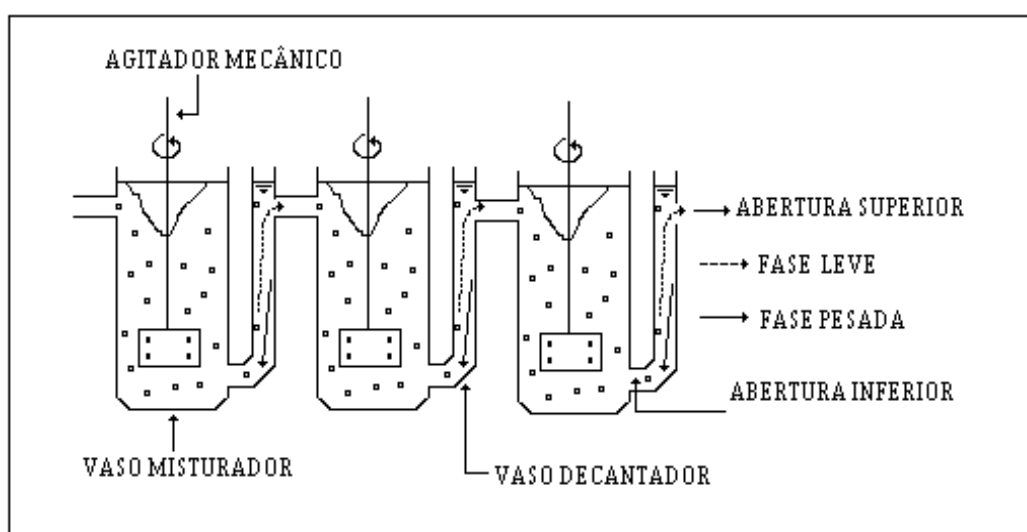


FIGURA 27- Extrator MORRIS

O sistema é dotado de palhetas que têm a finalidade de dispersar uma fase no seio da outra e promover a transferência de massa, por agitação mecânica.

O fluxo a contracorrente é mantido por gravidade. Nos vasos decantadores o componente mais denso desce e o mais leve sobe, fazendo com que as duas fases se desloquem em sentidos contrários.

O Extrator MORRIS é um equipamento relativamente simples e compacto de operação simples e versátil. Seu uso em laboratórios pode fornecer informações sobre diversas variáveis, tais como: número de estágios, velocidade de agitação, taxa de solvente, vazão total, tempo de contato entre as fases, concentração e pH da alimentação [Morris,1961; Lima Duarte, 1989; Avelino, 1991; Moura, 1994].

II.8- Planejamento experimental

A utilização de metodologias de planejamento experimental como ferramenta na otimização de sistemas e/ou processos tem sido largamente empregadas.

Este tipo de metodologia tem como objetivo obter um maior número de informações sobre o processo (ou sistema) com uma menor quantidade de experimentos. Após uma análise estatística dos resultados obtém-se o comportamento das variáveis nos domínios estudados.

Existem vários tipos de planejamentos experimentais, no nosso caso nos deteremos apenas no planejamento fatorial 2^n , pois será utilizado nos experimentos com o extrator MORRIS [Barros Neto, 1995; Box, 1978].

II.8.1- Planejamento fatorial 2^n

Um plano fatorial 2^n requer n fatores (variáveis) cada um com dois níveis de variação representados por sinais + e -. Tomando como exemplo um planejamento fatorial 2^3 com fatores A, B, e C, devemos realizar todas as possíveis combinações para obter o número de ensaios necessário, conforme a matriz seguinte.

TABELA 11. Fatores e níveis em um plano 2^3 .

VARIÁVEL	NÍVEIS	
	SUPERIOR	INFERIOR
A	+	-
B	+	-
C	+	-

TABELA 12. Combinações possíveis com as variáveis A, B, C e seus níveis de variação.

ENSAIO	A	B	C	RESPOSTA
1	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	Y_2
3	-	+	-	Y_3
4	+	+	-	Y_4
5	-	-	+	Y_5
6	+	-	+	Y_6
7	-	+	+	Y_7
8	+	+	+	Y_8

II.8.1.1- Cálculo dos efeitos

O efeito é definido como a mudança na resposta obtida quando alteramos o valor de uma variável e mantemos todas as outras constantes. Considerando os ensaios 1 e 2 da Tabela 12 onde variamos somente A, excluindo o erro experimental, as correspondentes respostas Y_1 e Y_2 irão diferir somente devido a esta mudança. Podemos verificar que o mesmo ocorre com Y_3 e Y_4 , Y_5 e Y_6 e Y_7 e Y_8 , mostrando que existem ao todo quatro medidas do efeito de A.

TABELA 13. Efeitos da variável A

Medidas individuais do efeito da mudança de A de - para +	Condições em que as comparações foram feitas	
	B	C
$Y_2 - Y_1$	-	-
$Y_4 - Y_3$	+	-
$Y_6 - Y_5$	-	+
$Y_8 - Y_7$	+	+
Efeito principal de A = A		

A média dos quatro valores obtidos é chamado de efeito principal e denotado por A. Ele mede o efeito médio de A sobre todas as condições das outras variáveis.

Devido a simetria geral do plano, conforme a Figura 28, existe um conjunto similar com quatro medidas para o efeito de B e de C.

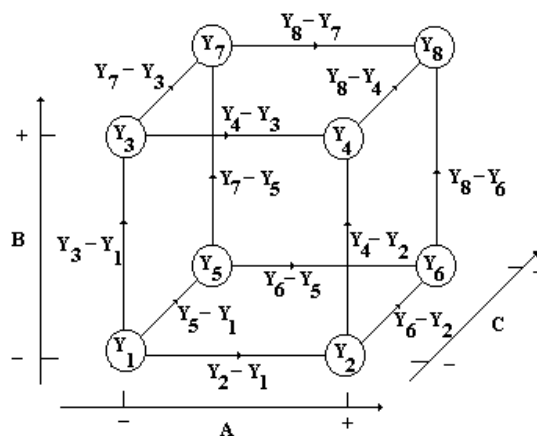


FIGURA 28- Cálculo dos efeitos em um plano fatorial 2^3 .

TABELA 14. Efeitos da variável B

Medidas individuais do efeito da mudança de B de - para +	Condições em que as comparações foram feitas	
	A	C
$Y_3 - Y_1$	-	-
$Y_4 - Y_2$	+	-
$Y_7 - Y_5$	-	+
$Y_8 - Y_6$	+	+
Efeito principal de B = B		

TABELA 15. Efeitos da variável C

Medidas individuais do efeito da mudança de C de - para +	Condições em que as comparações foram feitas	
	A	B
$Y_5 - Y_1$	-	-
$Y_6 - Y_2$	+	-
$Y_7 - Y_3$	-	+
$Y_8 - Y_4$	+	+
Efeito principal de C = C		

Conforme podemos observar o efeito principal de cada uma das variáveis é dado pela média do somatório para os níveis positivos e negativos desta variável, ou seja:

$$Efeito\ Principal = \frac{\sum Y_+ - \sum Y_-}{8} \quad (18)$$

Onde:

$\sum Y_+$ = somatório das respostas para o nível positivo da variável

$\sum Y_-$ = somatório das respostas para o nível negativo da variável

Para as variáveis A, B, C obtemos:

$$A = \frac{(Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8) - (Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7)}{8} \quad (19)$$

$$B = \frac{(Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8) - (Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6)}{8} \quad (20)$$

$$C = \frac{(Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8) - (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4)}{8} \quad (21)$$

II.8.1.2- Cálculo da interação dos efeitos

II.8.1.2.1- Cálculo da interação a dois fatores

Como os efeitos principais, os efeitos de interação são vistos como sendo a diferença entre duas médias, metade das oito respostas obtidas nos ensaios sendo incluídas em uma média e metade em outra.

Da mesma forma que os efeitos principais podem ser vistos como um contraste entre observações sobre faces paralelas de um cubo, como indica a Figura 29 (a), a interação a dois fatores é um contraste entre resultados sobre dois planos diagonais, conforme pode ser visto na Figura 29 (b).

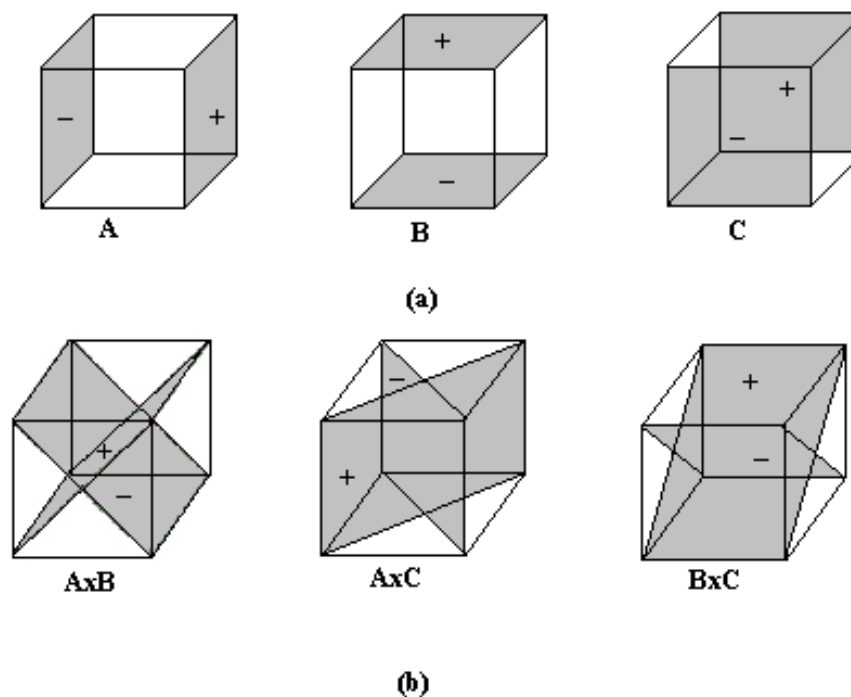


FIGURA 29- Representação geométrica dos contrastes correspondendo aos efeitos principais (a) e de interação a dois fatores (b).

A medida da interação de duas variáveis, como por exemplo A e C, é fornecida pela diferença entre o efeito médio de A com o nível negativo de C e o efeito médio de A com o nível positivo de C. Denominaremos este tipo de interação por A x C. O cálculo das interações A x C, A x B e B x C é mostrado a seguir.

$$AxC = \frac{(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8) - (Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7)}{8} \quad (22)$$

$$AxB = \frac{(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8) - (Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7)}{8} \quad (23)$$

$$BxC = \frac{(Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8) - (Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6)}{8} \quad (24)$$

II.8.1.2.2- Cálculo da interação a três fatores

Se considerarmos a interação A x B observamos que são disponíveis duas medidas desta interação, uma para cada valor da variável C, ou seja:

$$A \times B \text{ com } C (+) = \frac{(Y_8 - Y_7) - (Y_6 - Y_5)}{4} = T_1 \quad (25)$$

$$A \times B \text{ com } C (-) = \frac{(Y_4 - Y_3) - (Y_2 - Y_1)}{4} = T_2 \quad (26)$$

A diferença mede a consistência da interação do fator A com o B para os dois níveis disponíveis de C. A metade desta diferença é definida como sendo a interação a três fatores, ou seja, A x B x C. Seu cálculo é feito como indicado na Equação (27).

$$AxBxC = \frac{T_1 - T_2}{2} \quad (27)$$

II.8.1.3- Resultados da análise fatorial

Como foi demonstrado os principais resultados que podem ser obtidos durante a análise fatorial 2^3 são os seguintes:

- Média geral.
- Efeitos principais: **A**, **B** e **C**.
- Interações a dois fatores: A x B, A x C e B x C .
- Interação a três fatores: A x B x C.

Um ponto que ainda não foi mencionado sobre as respostas Y_1, Y_2, \dots, Y_8 é que estes valores representam médias de dois ensaios realizados sobre condições idênticas e, portanto, na análise dos resultados deve ser incluído o erro padrão.

CAPÍTULO III

**METODOLOGIA
EXPERIMENTAL**

III- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

III.1- Reagentes

Os reagentes utilizados durante o desenvolvimento da fase experimental foram de qualidade P.A., exceto o óleo de coco (indiano) e o querosene (Petrobrás).

III.2- Equipamentos utilizados

- Agitadores mecânicos
- Balança analítica (Marte Mod. 200 - A&D Mod. HR-200)
- Banho termostatzado (QUIMIS Mod. Q-334.28)
- Mufla (EDQ Equipamentos Mod. EDQCON 3P)
- Estufa (QUIMIS Mod. Q.317B.242)
- Manta de aquecimento (QUIMIS Mod. Q-321A.25)
- Extrator Morris
- Conversor de Frequência (WEG-CFW-02)
- Tacômetro digital de contato (LUTRON- DT- 2235- A)
- Espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN- SpectrAA-10 PLUS)
- pHmetro (DIGIMED - DM-2; MICRONAL - B- 374)
- Condutivimetro (DIGIMED - DM-3)
- Turbidímetro (HACH - 2100P)

III.3- Saponificação do óleo de coco

III.3.1- Índice de saponificação de Kosttstorfer

Este índice expressa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1g de óleo [Morreto, 1989].

A determinação do IS_K é feita colocando-se 2g do óleo em estudo e 20 ml de uma solução alcóolica de KOH (4%) em refluxo durante 1 hora.

Após a completa saponificação deixa-se esfriar e titula-se com ácido clorídrico à 0,5N (HCl), utilizando como indicador a fenoftaleína. Deve-se preparar um branco com todos os reativos exceto a amostra.

O IS_K é obtido por:

$$IS_K = \left[(V_B - V_A) \times N_{HCl} \times F_{HCl} \times Eq_{KOH} \right] / P_A \quad (28)$$

onde:

V_A - volume de HCl 0,5N gasto na titulação da amostra

V_B - volume de HCl 0,5N gasto para titular o branco

N_{HCl} - normalidade do HCl

F_{HCl} - fator de padronização do ácido clorídrico

Eq_{KOH} - equivalente grama do KOH = 56 g/mol

P_A - peso da amostra em gramas

Através da determinação deste valor pode-se determinar a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH), em gramas, necessária para saponificar a mesma quantidade de óleo através da Eq. (29).

$$IS_{NaOH} = (IS_K \times Eq_{NaOH}) / (Eq_{KOH} \times 1000) \quad (29)$$

onde:

IS_{NaOH} - Índice de saponificação do NaOH

IS_K - Índice de saponificação de Kosttstorfer

Eq_{NaOH} - Equivalente grama do NaOH = 40 g/mol

Eq_{KOH} - Equivalente grama do KOH = 56 g/mol

Para o óleo de coco indiano, utilizado para a obtenção do tensoativo necessário ao sistema de extração do cromo, obteve-se os seguintes valores:

$$IS_K = 226,36$$

$$IS_{NaOH} = 161,6856 \times 10^{-3}$$

III.3.2- Obtenção do sabão de coco

Utilizou-se neste procedimento óleo de coco de produção regional para a obtenção do tensoativo e seguiu-se a técnica descrita a seguir:

Pesou-se 0,1617 g de NaOH e adicionou-se um excesso de 20% para garantir a saponificação total do óleo. Dissolveu-se em 80 ml de água destilada.

Em um balão de fundo redondo de 500 ml, colocou-se 100 g de óleo de coco, 300 ml de álcool etílico e a solução de NaOH. Acoplou-se a um condensador de refluxo e manteve-se em aquecimento, em uma manta, por 2 horas.

Levou-se o conteúdo do balão a um becker, que foi mantido em uma placa aquecedora a 80°C e sob agitação constante, com a finalidade de evaporar o álcool em excesso e promover a cristalização do sabão.

O sabão começou a precipitar formando uma pasta consistente. Secou-se o material em estufa e pulverizou-se.

O tensoativo obtido foi mantido em dessecador para evitar a rehidratação e possível alteração do produto.

III.4- Solução sintética de sulfato de cromo

Esta solução foi preparada visando apresentar características semelhantes ao efluente proveniente da etapa de curtimento.

Utilizou-se para 2 litros de solução 15,7895g de sulfato de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e 40 g de cloreto de sódio (NaCl) visando obter 1,5 g/l de Cr^{+3} a 2% de NaCl. O ajuste do pH a valores próximos de 3,5 foi feito através da adição de hidróxido de sódio (NaOH).

Obteve-se a concentração final de cromo da solução por análise de espectrofotometria de absorção atômica.

III.5- Determinação do cromo por absorção atômica

A concentração de cromo presente nas fases aquosas do processo de extração e reextração foi determinada através de análises de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Utilizou-se um espectrofotometro de absorção atômica de chama da VARIAN modelo SpectrAA - 10 PLUS.

As amostras foram preparadas utilizando um fator de diluição apropriado de maneira tal que suas concentrações estivessem dentro da curva de calibração. Para o efluente tratado e etapa de extração utilizou-se 1 ml da fase aquosa para 50 ml de água enquanto para o efluente bruto e o processo de reextração 1:200 e 1:250, respectivamente.

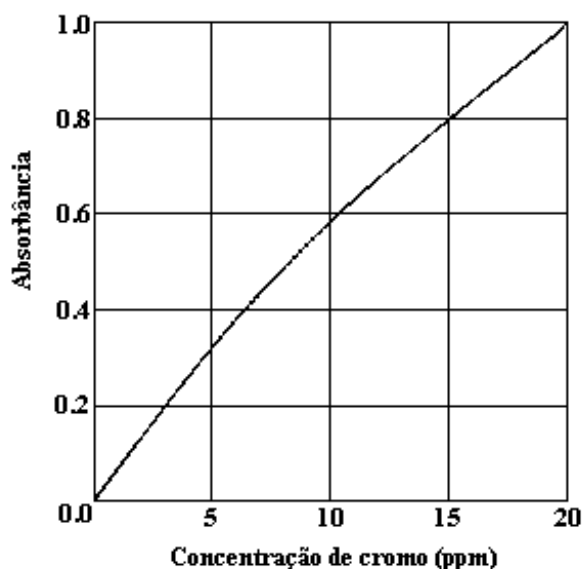


FIGURA 30- Curva de calibração do cromo (VARIAN SpectrAA - 10 PLUS)

O método de espectrofotometria de absorção atômica sugere, para que a análise seja mais precisa, que o equipamento seja “zerado” com uma solução denominada branco. Utilizou-se para a determinação do cromo água destilada para este fim.

Nesta análise a amostra é aspirada para uma chama e em seguida atomizada. A solução do elemento em estudo é vaporizada na chama e dispõe-se uniformemente em pequeninas gotas, constituindo o que se pode chamar de aerossol [Gonçalves,1990; APHA, 1995].

Como as raias de absorção atômica são muito estreitas e as transmissões são únicas para cada elemento o método é altamente específico.

A fonte utilizada para a emissão das linhas de emissão foi uma lâmpada do cátodo-oco. Os componentes ativos são o cátodo feito ou revestido do elemento em estudo e um ânodo constituído meramente por um fio metálico. Uma das razões que contribuem para o largo emprego destas lâmpadas é sua estabilidade, aumentando a reprodutibilidade do método.

Utilizou-se a chama de ar-acetileno onde o ar funciona como comburente e o acetileno como combustível. Esta chama é completamente transparente numa larga gama espectral além de ter uma emissão baixa. Normalmente ela é usada com os gases numa relação próxima da estequiométrica; no caso do cromo empregou-se uma chama redutora por recomendação do fabricante do equipamento.

A exatidão da leitura é determinada pela proximidade dos valores encontrados experimentalmente com os designados como teóricos. Sendo este método comparativo a qualidade dos padrões é de considerável influência na precisão dos dados obtidos. Deve-se utilizar para seu preparo metais muito puros, que por ataque ácido passem à forma de sais, ou produtos pró-análise de pureza elevada.

Para alcançar uma boa reprodutibilidade é necessário controlar todos os parâmetros sujeitos a variabilidade, tais como: solvente, emissor, chama, altura da zona de seleção da chama, largura da fenda bem como todos os fatores relacionados com a própria natureza da amostra.

Segundo Gonçalves [1990] atinge-se uma boa precisão se o aparelho apresentar reprodutibilidade nos seguintes aspectos:

- Boa reprodutibilidade ao medir uma solução várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis;
- Estabilidade das leituras, ou registro de sinal, para uma só solução sob uma longa alimentação;
- Reprodutibilidade de resultados de uma sessão de trabalho para outra.

Geralmente é difícil conseguir reprodutibilidade melhor que 0,5% devido a flutuações no sistema de emissão. Em geral os coeficientes de variação estão entre 0,5 e 1,0 % para a maioria das análises, desde que se trabalhe em boas condições operacionais.

Deve-se evitar trabalhar com a concentração das amostras próxima ao limite de detecção do método.

Do ponto de vista teórico uma interferência química é produzida pela formação de qualquer composto que impede, pelo menos de maneira parcial, a atomização de um dado elemento. Para a análise do cromo o cobalto, o ferro e o níquel, particularmente na presença do ácido perclórico, têm sido apontados como causadores de depressão na leitura.

As Tabelas 16 e 17 fornecem as condições operacionais fixas e variáveis utilizadas durante a execução do trabalho experimental.

TABELA 16. Condições operacionais fixas para leitura do cromo em EAA.

Condições Operacionais Fixas	
Combustível	Acetileno
Comburente	Ar
Lâmpada	Cátodo - oco
Corrente da lâmpada	7mA
Estequiometria da chama	Redutora

TABELA 17. Condições operacionais variáveis para leitura do cromo em EAA.

Condições Operacionais Variáveis		
Comp. da onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Escala ótima de trabalho ($\mu\text{g/l}$)
357,9	0,2	0,06 - 15
425,4	0,2	0,4 - 40
428,9	0,5	1 - 100
520,8	0,2	20 - 2600
520,4	0,2	50 - 6000

III.5.1- Solução padrão de dicromato de potássio - 500 ppm.

Para a obtenção da solução padrão de cromo a 500 ppm, dissolveu-se 1,4143 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água destilada e levou-se a 1 litro em balão volumétrico.

III.6- Processo de extração/reextração do cromo.

III.6.1- Processo de extração

O sistema ótimo para o processo de extração foi determinado por Leite [1994]. Foram avaliados parâmetros como tipo de óleo, tensoativo, cotensoativo, razão C/T, pH, salinidade e temperatura.

O sistema de extração empregado foi constituído basicamente por uma fase microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso (W II).

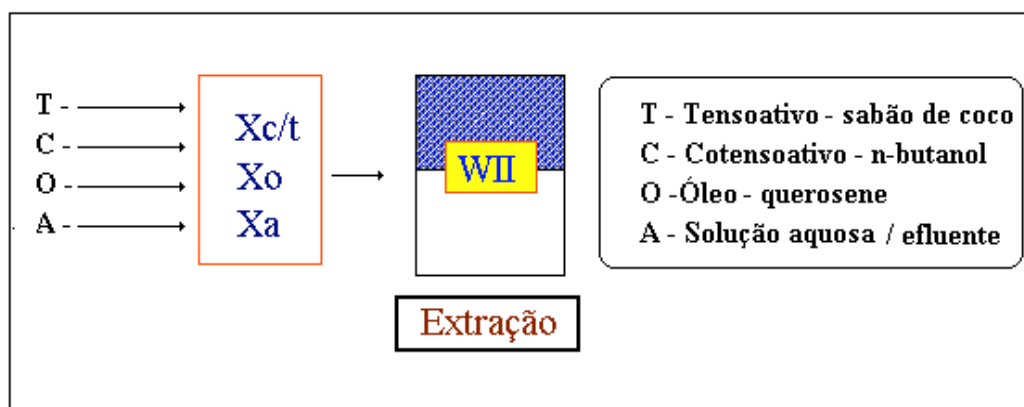


FIGURA 31- Processo de extração do cromo

A extração do Cr^{+3} , sob a forma de cátion metálico, foi realizada através da composição do ponto descrito a seguir:

Tensoativo - óleo de coco saponificado - 3,3%

Cotensoativo - n-butanol - 13,2%

Fase aquosa - solução sintética de sulfato de cromo ou efluente - 57%

Fase oleosa - querosene - 26,5%

III.6.1.1- Solução sintética

O processo de extração utilizando como fase aquosa a solução sintética de sulfato de cromo foi realizado após a mistura dos constituintes, tendo como base de cálculo 50g, nas proporções descritas anteriormente.

O sistema foi levado a agitação durante 10 minutos e em seguida mantido em repouso até a completa separação das fases. A fase aquosa em excesso, pobre em cromo, foi separada utilizando uma seringa.

O percentual de extração foi calculado através das seguintes operações:

$$Cr^{+3}_{adicionado} = V_{SS} \times C_{SS} \quad (30)$$

$$Cr^{+3}_{extraido} = V_{FA} \times C_{FA} \quad (31)$$

$$\% E = \frac{Cr^{+3}_{adicionado} - Cr^{+3}_{extraido}}{Cr^{+3}_{adicionado}} \times 100 \quad (32)$$

onde:

$Cr^{+3}_{adicionado}$ - quantidade total de cromo adicionada ao sistema

$Cr^{+3}_{extraido}$ - quantidade total de cromo contida na fase aquosa após a extração

V_{SS} - volume de solução sintética utilizada na elaboração do sistema

V_{FA} - volume da fase aquosa obtida após o processo de extração

C_{SS} - concentração da solução sintética de sulfato de cromo

C_{FA} - concentração da fase aquosa extraída

$\% E$ - percentual de Cr^{+3} extraído

As concentrações de cromo presentes na fase aquosa e na solução sintética foram determinadas através de espectrofotometria de absorção atômica.

Capacidade de carga da microemulsão

A capacidade de carga da microemulsão, ou seja, a quantidade máxima de Cr^{+3} capaz de ser extraída pela mesma, foi obtida realizando-se sucessivos processos de extração, em um único estágio.

Após a elaboração do ponto e agitação, conforme descrito anteriormente, retirou-se a fase aquosa depois do sistema ser mantido em repouso durante 1 hora. Acrescentou-se 6 ml de solução sintética e o sistema foi agitado e novamente mantido em repouso por 1 hora, procedendo-se a extração da nova fase aquosa formada. Realizou-se diversas vezes este processo até verificar visualmente que o cromo contido na solução sintética não se transferia para a fase microemulsão.

As concentrações das fases aquosas obtidas foram analisadas por EAA e os percentuais de extração calculados conforme as Equações (30), (31) e (32).

III.6.1.2- Efluente industrial

Utilizou-se o extrator MORRIS no processo de extração com o efluente proveniente do processo industrial de curtimento de peles. O esquema do equipamento é mostrado na Figura 32.

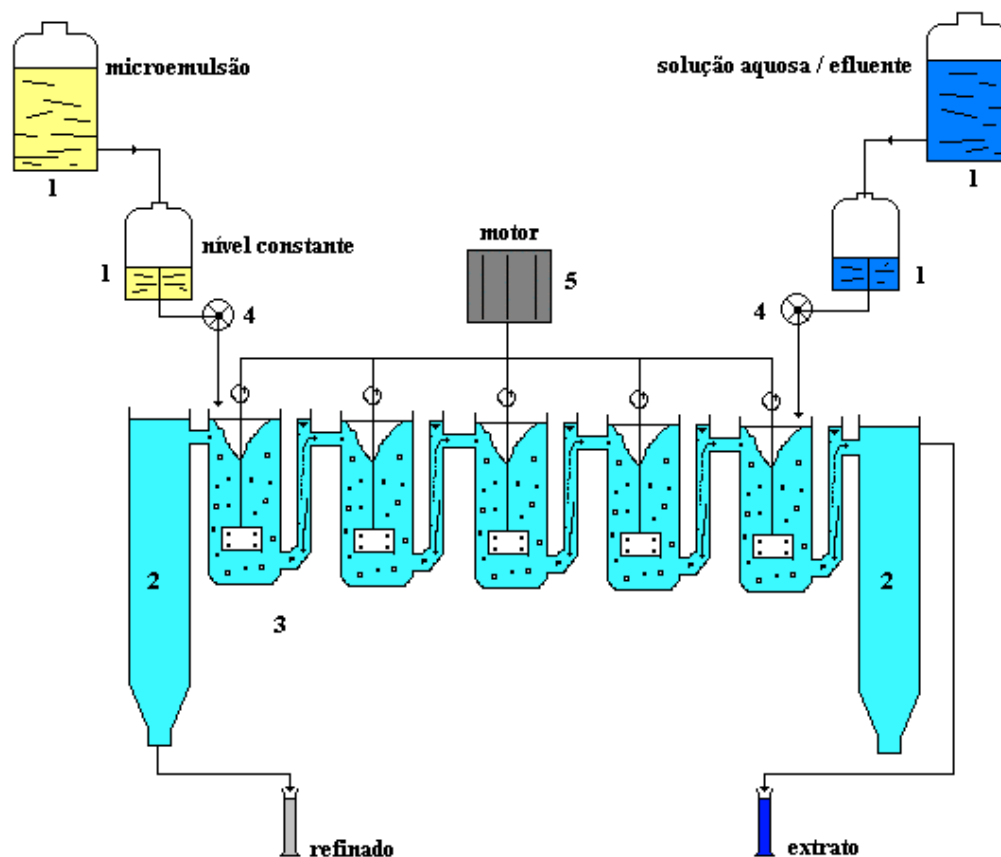


FIGURA 32- Sistema utilizado no processo de extração com o extrator MORRIS

1- frasco mariote

2- vaso decantador

3- vasos misturadores - decantadores

4- controlador de vazão

- 5- motor elétrico 380V trifásico com potência de 1 CV e controle de rotação através de conversor de frequência

As extremidades possuem dois grandes vasos decantadores. O vaso próximo da alimentação da microemulsão tem uma abertura na parte inferior onde é retirada a fase aquosa pobre em cromo (refinado), enquanto o outro, próximo a entrada do efluente ao sistema, tem uma abertura na parte superior onde é retirada a fase microemulsão carregada com o cromo (extrato).

A seção de extração do equipamento tem capacidade para a utilização de até dezesseis estágios. Neste trabalho foram testados 3 e 5 estágios.

A velocidade de agitação foi controlada através de um conversor de frequência e de um tacômetro digital. Adotou-se como velocidade máxima 490 rpm (rotações por minuto) e mínima 365 rpm.

A alimentação do efluente e da microemulsão foi feita utilizando frascos mariote de 10 litros interligados a outros de 2 litros, que tinham como finalidade manter constante a pressão na entrada das válvulas de controle de vazão. Utilizou-se como vazão total máxima 2,0 l/h e mínima 0,7 l/h.

As vazões das duas alimentações foram ajustadas com a ajuda de um cronômetro e de provetas graduadas. A taxa de solvente é definida como a proporção entre a alimentação (efluente) e o solvente (microemulsão). Adotou-se como taxa de solvente máxima 0,5 e mínima 0,25.

Neste processo de extração a contracorrente, as duas fases fluem em sentidos opostos. A fase contínua foi constituída pelo efluente e a dispersa pela microemulsão.

Para colocar o extrator em funcionamento liberou-se a entrada de efluente, com sua vazão ajustada ao valor desejado, até o nível de operação do equipamento. Em seguida a microemulsão foi introduzida na vazão pré-estabelecida.

Os ensaios foram realizados segundo um plano fatorial 2^3 , conforme as Tabelas 18 e 19.

TABELA 18. Domínio de variação dos fatores estudados no processo de extração utilizando o extrator MORRIS.

FATORES	UNIDADES	SÍMBOLOS	NÍVEL (+)	NÍVEL (-)
Velocidade de agitação	rpm	A	490	365

Taxa de solvente	-	B	0,5	0,25
Vazão total	l / h	C	2,0	0,7

TABELA 19. Plano fatorial 2^3 utilizado no processo de extração do cromo.

Ensaio	Velocidade de agitação (rpm)	Taxa de solvente	Vazão total (l/h)
1	365	0,25	0,7
2	490	0,25	0,7
3	365	0,5	0,7
4	490	0,5	0,7
5	365	0,25	2,0
6	490	0,25	2,0
7	365	0,5	2,0
8	490	0,5	2,0

Em cada ensaio levou-se aproximadamente 2 horas para colocar o extrator em regime. Diz-se que o equipamento entrou em regime quando as vazões de entrada e saída correspondem as pré-estabelecidas.

Para a avaliação da evolução do processo de extração foram coletadas amostras a cada 0,5h até 5,5 horas de funcionamento em regime. As fases aquosas coletadas foram analisadas em EAA e os cálculos dos percentuais de extração calculados conforme as Equações (30), (31), (32) substituindo-se a solução sintética pelo efluente.

A microemulsão carregada com o cromo foi coletada e estocada para utilização no processo de reextração.

III.6.2- Processo de reextração

O processo de reextração consiste em adicionar a fase microemulsão carregada em cromo um ácido concentrado com a finalidade de diminuir a hidrofília e ionização do tensoativo, ocasionando o aparecimento de um sistema WII. A nova fase aquosa obtida possui uma concentração superior a da alimentação.

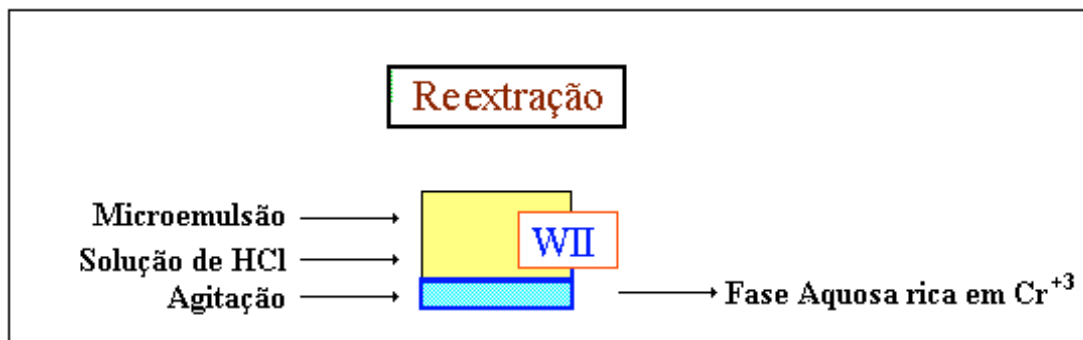


FIGURA 33- Processo de reextração do cromo.

III.6.2.1- Solução sintética

Utilizou-se a microemulsão proveniente do processo de extração com a solução sintética para a escolha do ácido a ser utilizado no sistema de reextração. Foram testados o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄).

A princípio testou-se a concentração do ácido e após definido o ponto ótimo variou-se a proporção ácido:microemulsão.

O estudo da cinética da reextração foi realizado a temperatura ambiente (28°C), 40 °C e 50 °C. Tomou-se para cada ensaio baterias de 12 amostras com alíquotas de 8 ml de microemulsão e 3 ml de ácido e agitou-se durante 5 minutos. A fase aquosa formada foi coletada em cada amostra no tempo determinado e analisada em EAA.

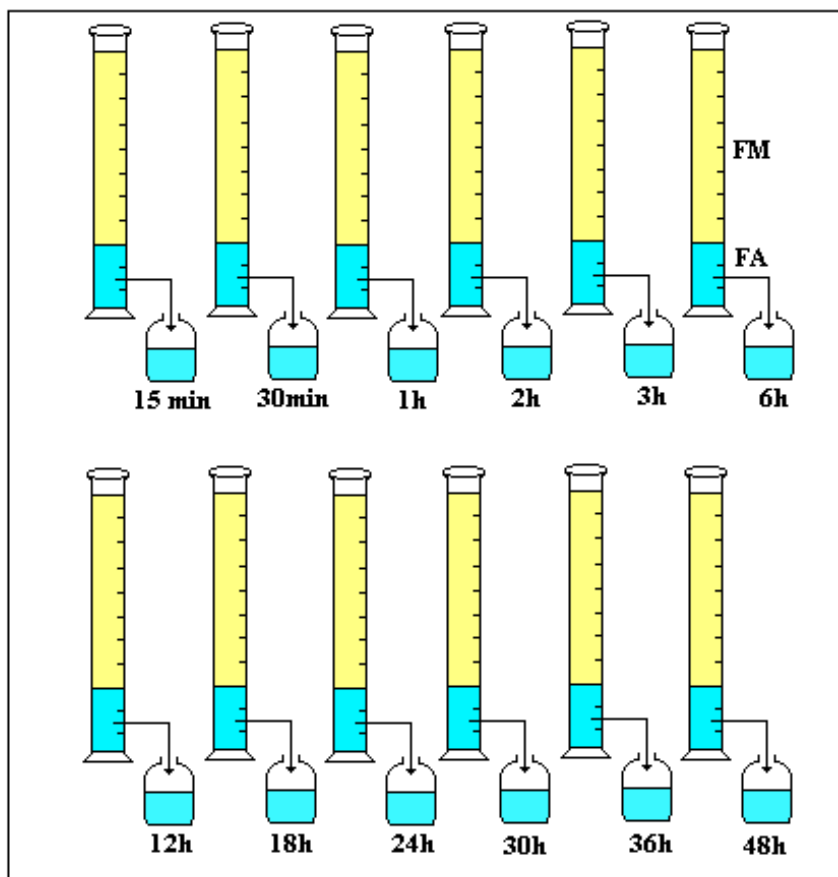


FIGURA 34- Esquema do sistema de reextração.

FM- fase microemulsão

FA- fase aquosa

III.6.2.2- Efluente industrial

Nesta etapa utilizou-se a microemulsão carregada em cromo proveniente dos ensaios de extração com o efluente obtido do Curtume J. Machado (Natal - RN).

O procedimento experimental para obtenção da cinética de reextração do cromo foi realizado conforme descrito no item III.6.2.1 utilizando-se HCl (8 e 10 M) e H₂SO₄ (8 M).

III.7- Caracterização do efluente bruto e tratado

A Tabela 20 indica os parâmetros analisados, métodos e equipamentos utilizados para a caracterização do efluente bruto e tratado.

TABELA 20. Parâmetros analisados para caracterização do efluente bruto e tratado

Parâmetro analisado	Método	Equipamento
pH	leitura direta	pHmetro
condutividade	leitura direta	condutivímetro
salinidade	leitura direta	condutivímetro
turbidez	nefelométrico	turbidímetro
cor real	espectrofotométrico (após filtração em membrana 0,45 µm)	espectrofotômetro
cor aparente	espectrofotométrico	espectrofotômetro
sólidos	gravimétrico	
cromo	espectrofotométrico	espectrofotômetro de absorção atômica
DQO	refluxo fechado micro-titulado	

O procedimento adotado para a determinação dos sólidos, da DQO e da cor aparente e real seguiu a metodologia descrita pelo Standard Methods [APHA, 1995]. A descrição dos fabricantes e dos modelos dos equipamentos utilizados é feita no item III.2.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1- Introdução

Neste capítulo apresentamos e analisamos os resultados obtidos durante a fase experimental visando a otimização dos sistemas de extração e reextração do cromo.

Trabalhou-se em cada um dos processos inicialmente com uma solução sintética de sulfato de cromo e, após obtidas as informações necessárias, passou-se a utilizar o efluente industrial.

IV.2- Processo de extração

Nesta etapa do trabalho foi efetuada a remoção do cromo da solução sintética e do efluente de curtume através de um processo de extração líquido-líquido utilizando microemulsões.

O processo de concentração do cromo ocorre em duas etapas. Na primeira delas, **a extração**, o cromo é extraído para a fase microemulsão, e a fase aquosa em excesso é separada. A segunda etapa, **a reextração**, é feita adicionando-se à fase microemulsão, rica em cromo, um ácido concentrado, visando obter uma nova fase aquosa, com maior concentração de cromo.

IV.2.1- Processo de extração utilizando a solução sintética de sulfato de cromo.

O estudo do sistema ótimo para o processo de extração do cromo empregando o efluente sintético foi realizado por Leite [1994]. A concentração do cromo foi medida antes e após o processo de extração e o percentual médio obtido foi equivalente a 99%.

Procurou-se manter nesta fase do processo as mesmas condições utilizadas por Leite [1994], ou seja:

Composição da microemulsão:

- Tensoativo - óleo de coco saponificado - 3,3%
- Cotensoativo - n-butanol - 13,2%
- Fase aquosa - solução sintética de sulfato de cromo ou efluente - 57%
- Fase oleosa - querosene - 26,5%

Solução sintética de sulfato de cromo:

- Concentração \approx 1,5 g/l
- 2% de NaCl
- pH \approx 3,5

Os ensaios de extração foram feitos visando obter a microemulsão carregada em cromo, necessária para o estudo do processo de reextração. Obteve-se, em concordância com os resultados obtidos por Leite [1994], percentuais de extração sempre superiores a 99%.

IV.2.1.1- Capacidade de carga da microemulsão

O estudo da capacidade de carga da microemulsão, ou seja, a quantidade máxima de cromo que uma mesma microemulsão pode extrair, foi realizado com a finalidade de obter informações sobre a taxa de solvente a ser empregada no processo de extração em escala semi-piloto.

Para a obtenção da microemulsão, tendo como base de cálculo 50 g, utilizou-se 28,16 ml de solução sintética de sulfato de cromo e obteve-se 23 ml de micromulsão. Seguiu-se a metodologia descrita no item III.6.1.1 e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 21.

TABELA 21. Resultados obtidos para a capacidade de carga da microemulsão

$V_{\mu E} = 23\text{ml}$				
$V_{\text{solução}}$ Sintética	Cr^{+3} Adicionado (g)	Cr^{+3} extraído (g)	% E	$[C_{\mu E}]$ (g/l)
28,16	0,04451	0,044420	99,8	1,778
34,16	0,0095	0,009490	99,9	2,1564
40,16	0,0095	0,009472	99,7	2,5353
46,16	0,0095	0,009482	99,82	2,9154
52,16	0,0095	0,009462	99,6	3,2939
58,16	0,0095	0,009338	98,3	3,6675
64,16	0,0095	0,001127	11,86	3,7126
70,16	0,0095	0,00000	0,0	3,7126

Analisando os resultados obtidos (Tabela 21) verificou-se que uma mesma microemulsão apresentou um elevado poder de extração, chegando a ser eficiente até um volume de 58,16 ml de solução sintética, caindo bruscamente após a adição de mais solução sintética, conforme pode ser visto na Figura 35. Observou-se que com 58,16 ml de solução sintética formou-se uma grande quantidade de precipitado e o processo de extração do cromo, que era praticamente imediato, passou a ser mais lento, justificando assim a perda de eficiência da microemulsão. É importante verificar que a concentração da solução sintética de sulfato de cromo era de 1,58 g/l de Cr^{+3} e que uma mesma microemulsão conseguiu concentrar em 2,34 vezes o cromo, obtendo-se como concentração final da microemulsão 3,71 g/l de Cr^{+3} .

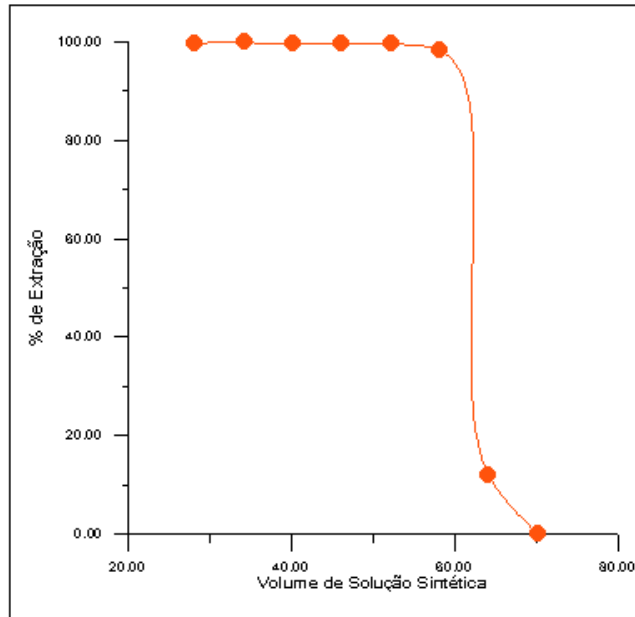


FIGURA 35- Capacidade de carga da microemulsão.

IV.2.1.2- Cálculo da taxa de solvente

Os resultados obtidos com o estudo da capacidade de carga da microemulsão, nos possibilitou efetuar o cálculo da taxa de solvente (ρ), definida por:

$$\rho = \frac{S}{F} \quad (33)$$

onde:

F= alimentação

S= quantidade utilizada de solvente

Utilizou-se para o cálculo da taxa de solvente $F = 58,16$ ml, tendo em vista que até este volume obteve-se um percentual satisfatório de extração, logo:

$$\rho = \frac{23}{58,16} \cong 0,4 \quad (34)$$

É importante salientar que o estudo da capacidade de carga da microemulsão foi realizado em bateladas e que no extrator MORRIS a extração do cromo ocorre em um

processo contínuo, sob agitação constante, o que favorece o contato entre as fases, implicando em uma provável redução da taxa de solvente.

IV.2.2- Processo de extração utilizando o efluente de curtume.

No processo de extração do cromo utilizando o efluente de curtume, cujas características serão apresentadas no item IV.5, utilizou-se o extrator MORRIS e realizou-se ensaios conforme a descrição do item III.6.1.2. Iniciou-se o estudo com o extrator funcionando com 3 estágios e, como não foram obtidos percentuais razoáveis de extração, passou-se a operar com 5 estágios.

Após o extrator entrar em regime, ou seja, ter todas as vazões de entrada e saída controladas, iniciou-se a coleta de amostras da fase refinado (efluente tratado) em função do tempo.

As condições de operação de cada ensaio foram escolhidas de acordo com o planejamento experimental, mantendo-se constante a temperatura e o pH, e os percentuais de extração obtidos são apresentados nas Tabela 22 e 23.

TABELA 22. Condições de operação para os ensaios realizados no extrator MORRIS de acordo com o planejamento experimental.

Ensaio	Nº de estágios	Tempo p/ entrar em regime (h)	Vel. de agitação (rpm)	Taxa de solvente	Vazão total (l/h)
1	5	2,05	365	0,25	0,70
2	5	2,00	490	0,25	0,70
3	5	1,50	365	0,50	0,70
4	5	1,50	490	0,50	0,70
5	5	1,30	365	0,25	2,00
6	5	1,50	490	0,25	2,00
7	5	1,30	365	0,50	2,00
8	5	1,20	490	0,50	2,00

TABELA 23. Percentuais de extração em função do tempo para os ensaios realizados no extrator MORRIS.

TEMPO	ENSAIOS (% E)
-------	---------------

(h)	1	2	3	4	5	6	7	8
0,0	28,19	35,04	80,45	44,84	54,04	53,61	92,79	94,98
0,5	45,21	86,95	93,25	58,65	56,81	60,71	96,53	96,41
1,0	63,64	93,55	95,84	83,75	50,62	77,01	97,11	97,27
1,5	63,53	94,62	97,09	88,92	62,47	82,65	97,63	98,89
2,0	87,75	95,89	97,97	91,43	73,33	83,49	97,16	96,13
2,5	89,24	97,02	98,32	92,82	90,53	87,25	97,45	94,66
3,0	88,50	97,42	98,35	94,43	94,76	77,85	98,40	98,12
3,5	88,94	97,79	98,22	96,01	93,67	73,98	98,02	98,78
4,0	86,85	98,01	98,44	96,5	91,71	56,25	97,94	99,28
4,5	86,88	98,42	98,36	96,96	88,70	51,79	99,65	-
5,0	85,12	98,43	98,61	98,07	95,21	57,05	99,31	-
5,3	-	-	-	-	-	-	-	99,49
5,5	-	98,47	98,17	97,45	96,67	58,10	98,94	-
5,8	-	-	-	-	-	-	-	99,36
6,3	-	-	-	-	-	-	-	99,34

A seguir faremos uma análise da influência, no processo de extração do cromo, da taxa de solvente, da velocidade de agitação e da vazão total.

IV.2.2.1- Influência da taxa de solvente no percentual de extração

Baseado no estudo da capacidade de carga da microemulsão, em que obteve-se uma taxa de solvente $\rho = 0,4$, utilizou-se duas taxas de solvente, 0,25 e 0,50, e os resultados obtidos estão representados nas Figuras 36 e 37.

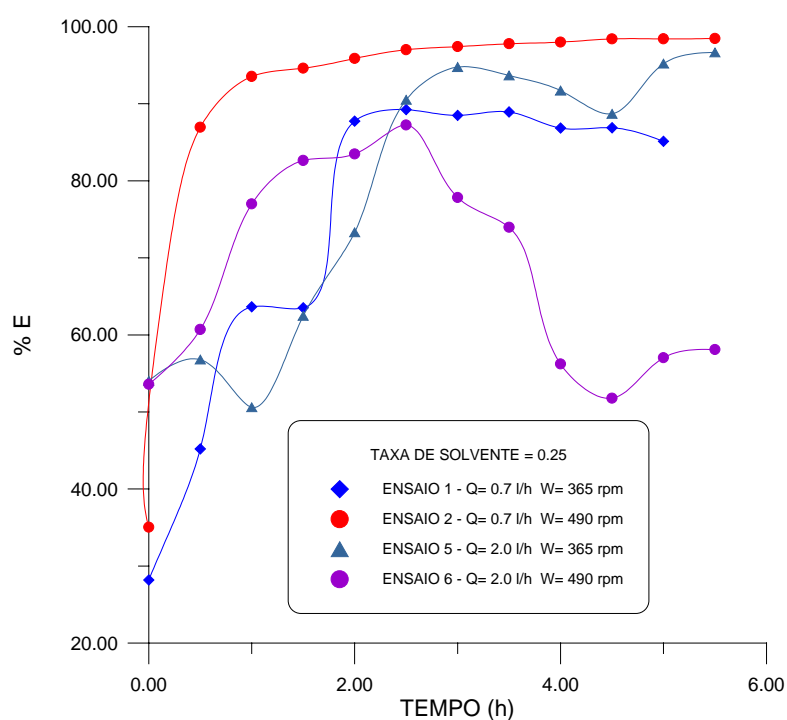


FIGURA 36 - Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como taxa de solvente 0,25, 5 estágios, $T= 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}= 3,5$.

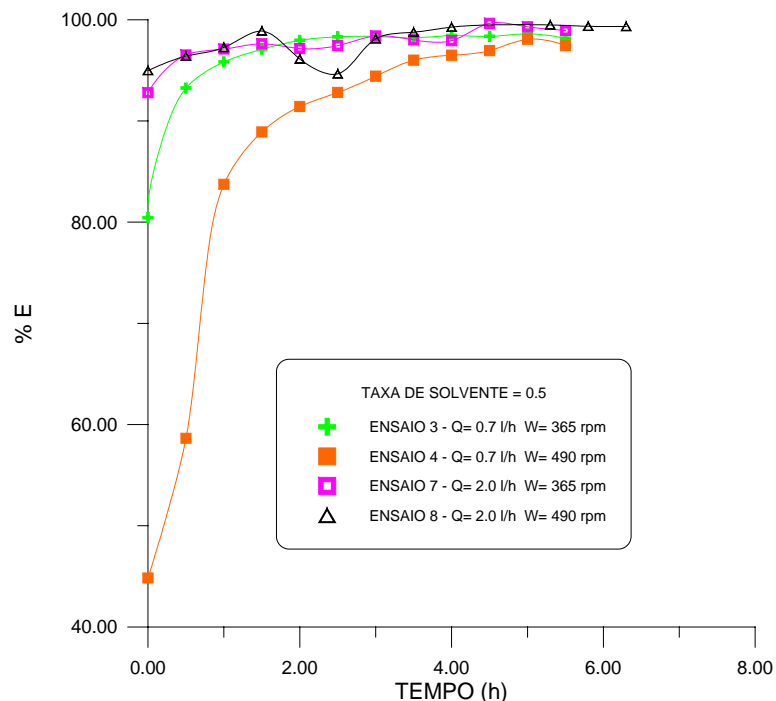


FIGURA 37 - Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como taxa de solvente 0,50, 5 estágios, $T= 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}= 3,5$.

Através da análise das Figuras 36 e 37 podemos observar que para uma menor taxa de solvente o ensaio 2 foi o que apresentou melhores resultados de extração, com percentuais atingindo 98,47 %. Ao elevarmos a taxa de solvente para 0,5 verificamos que os ensaios 7 e 8 atingiram os mais altos valores de extração, ou seja, 98,94 % e 99,34 %, respectivamente.

Esta análise permitiu concluir que o ensaio número 7 apresenta vantagens sobre os demais por utilizar uma maior vazão com uma menor velocidade de agitação, o que implica em economia em termos operacionais.

IV.2.2.2- Influência da velocidade de agitação no percentual de extração

O estudo da influência da velocidade de agitação foi realizado em duas velocidades, 365 e 490 rpm. Ao observar o comportamento dos ensaios com relação a velocidade de agitação, através das Figuras 38 e 39, podemos chegar as seguintes conclusões:

- Quando o extrator opera com uma menor velocidade de agitação os ensaios 3 e 7 apresentaram os maiores percentuais de extração, atingindo 98,17 % e 98,94 % respectivamente.

- Com uma maior velocidade de agitação o ensaio 8 apresentou o melhor rendimento em termos de percentuais de extração (99,34 %).

O ensaio 7 prevalece sobre os demais por empregar uma menor velocidade de agitação com uma maior vazão e fornecer altos percentuais de extração (média de 97,6 %).

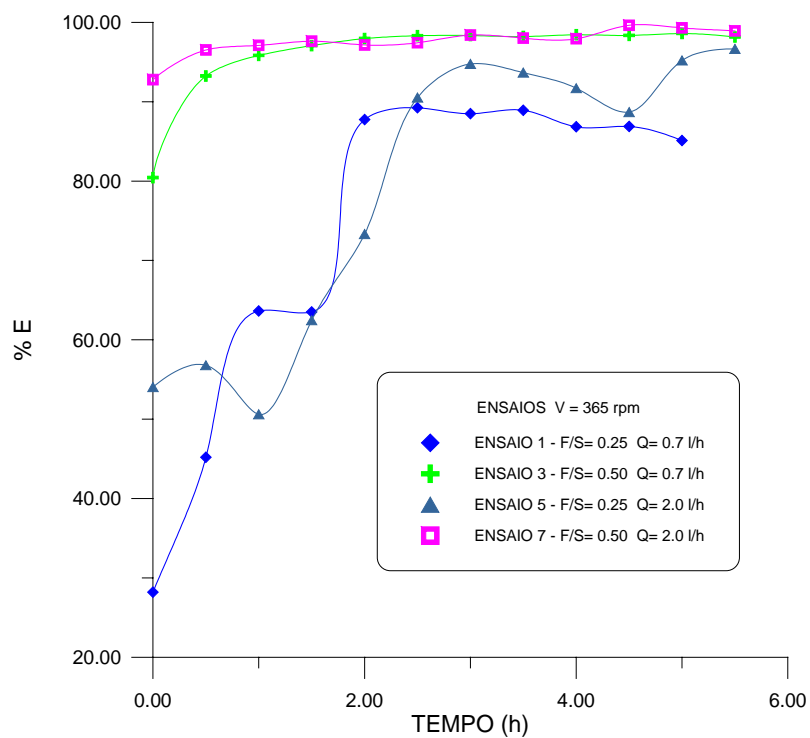


FIGURA 38- Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como velocidade de agitação $V = 365 \text{ rpm}$, 5 estágios, $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,5$.

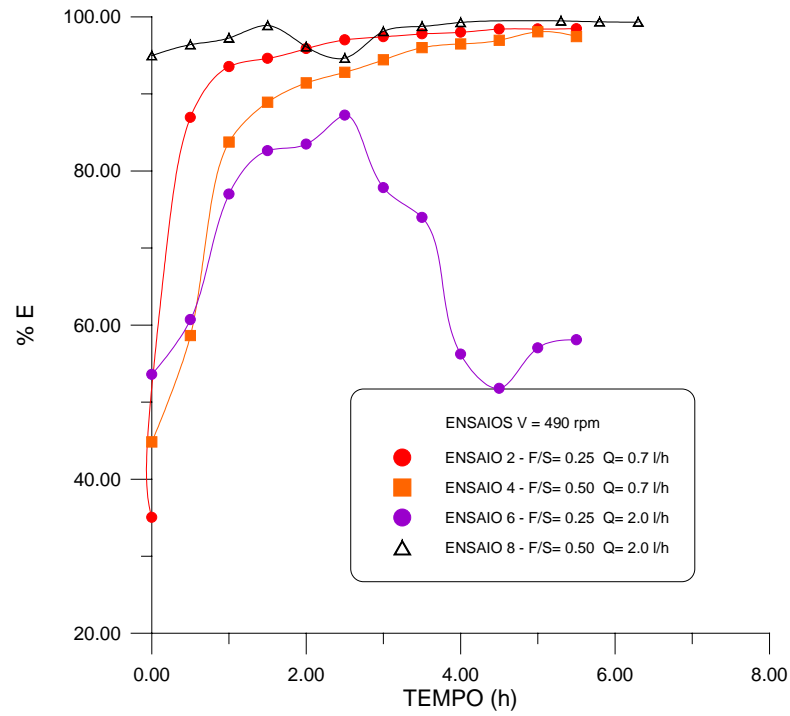


FIGURA 39- Ensaios realizados no extrator MORRIS utilizando como velocidade de agitação $V = 490$ rpm, 5 estágios, $T = 28$ °C e $pH = 3,5$.

IV.2.2.3- Influência da vazão total no percentual de extração

Os ensaios no extrator MORRIS foram realizados com a vazão total, que corresponde a soma das vazões da microemulsão e do efluente, variando entre um mínimo de 0,7 l/h e um máximo de 2,0 l/h. As Figuras 40 e 41 mostram os resultados deste estudo.

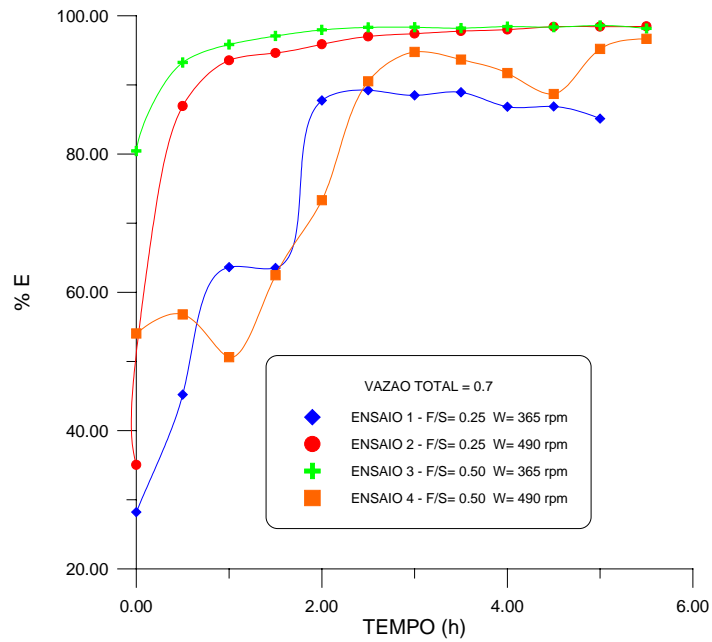


FIGURA 40- Ensaio realizado no extrator MORRIS utilizando como vazão total $Q = 0,7$ l/h, 5 estágios, $T = 28$ °C e $pH = 3,5$.

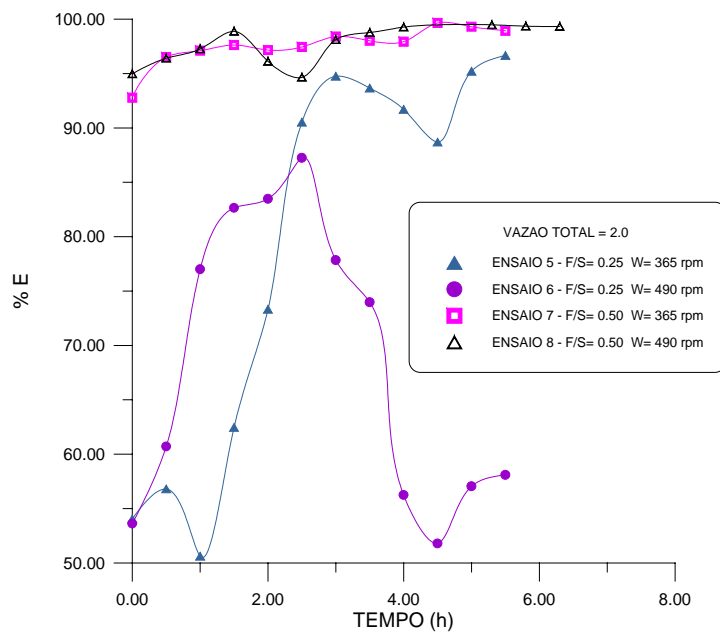


FIGURA 41- Ensaio realizado no extrator MORRIS utilizando como vazão total $Q = 2,0$ l/h, 5 estágios, $T = 28$ °C e $pH = 3,5$.

Através da análise das Figuras 40 e 41 podemos observar que:

- A uma vazão total de 0,7 l/h os melhores percentuais foram obtidos pelos ensaios 2 (98,47%) e 3 (98,17%).

- Quando elevamos a vazão total para 2,0 l/h os ensaios 7 (98,94%) e 8 (99,34%) apresentaram percentuais elevados de extração.

Tendo em vista que em escala industrial um processo de tratamento de efluentes com uma baixa vazão de operação, como acontece nos ensaios 2 e 3, poderia implicar em gastos adicionais para armazenagem do efluente e, observando-se que os quatro ensaios apresentam resultados praticamente iguais, o ensaio 7 torna a prevalecer sobre os demais por ter uma maior vazão total e uma menor velocidade de agitação.

A análise global dos parâmetros estudados nos permitiu concluir que o ensaio 7 foi o que apresentou melhores resultados.

IV.3- Otimização do processo de extração do cromo de efluentes de curtumes utilizando o extrator MORRIS.

O processo de otimização visa avaliar quantitativamente, entre variáveis importantes de um planejamento experimental, suas influências sobre as respostas de interesse, bem como suas possíveis interações. Para obter informações relevantes com um mínimo de experimentos, reduzindo os custos operacionais, o pesquisador pode empregar um planejamento fatorial completo que lhe dará uma resposta global do comportamento do processo em estudo.

IV.3.1- Modelagem do processo de extração do cromo.

Para executar um planejamento fatorial precisamos primeiramente definir as variáveis de interesse e seus níveis de amplitude. Para a modelagem do processo de extração do cromo identificou-se através de estudos hidrodinâmicos como variáveis (fatores) mais importantes a velocidade de agitação, a taxa de solvente e a vazão total [Moura,1994].

A Tabela 24 nos mostra os níveis de variação de cada fator e as respostas médias obtidas para cada experimento. Tomou-se para o cálculo desta resposta média (\bar{Y}) os dois últimos percentuais de extração obtidos para cada ensaio.

TABELA 24. Respostas médias de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o processo de extração do cromo.

ENSAIO	FATORES PRINCIPAIS			Y ₁	Y ₂	\bar{Y}
	A	B	C	(%)	(%)	(%)
1	-	-	-	86,88	85,12	86,00
2	+	-	-	98,43	98,47	98,45
3	-	+	-	98,61	98,17	98,39
4	+	+	-	98,07	97,45	97,76
5	-	-	+	95,21	96,67	95,94
6	+	-	+	57,05	58,10	57,57
7	-	+	+	99,31	98,94	99,12
8	+	+	+	99,36	99,34	99,35
A = velocidade de agitação (rpm) (+) 490 (-) 365						
B = taxa de solvente (+) 0,50 (-) 0,25						
C = vazão total (l/h) (+) 2,0 (-) 0,70						

Para o cálculo dos efeitos principais e de interação utilizou-se um pacote estatístico computacional (Quatro Pró 5.0). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 25.

TABELA 25. Valores dos efeitos e sua significância no nível de confiança de 95%.

FATORES	EFEITOS	SIGNIFICANCIA A 95%
A	-3,29	S
B	7,0825	S
C	-3,5762	S
AB	3,1887	S
AC	-6,2450	S
BC	4,1575	S
ABC	6,45875	S

S → estatisticamente significativa.

Os efeitos principais **A**, **B** e **C** foram calculados através das Equações 19, 20 e 21 e os efeitos de interação a dois e três fatores através das Equações 22, 23, 24 e 27. A seguir, como demonstrativo, calculamos o efeito principal **A**:

$$A = \frac{(98,45 + 97,76 + 57,57 + 99,35) - (86 + 98,39 + 95,94 + 99,12)}{8} = -3,29$$

Considerando os valores de probabilidade a 95 % e a estimativa F associada (Teste de Snedecor) do tipo $F_{(1,7)} 0,05 = 5,59$, podemos escrever um modelo matemático. O modelo empírico obtido, ou seja, o modelo que procura descrever com base nas evidências experimentais o comportamento do processo de extração do cromo é apresentado na Equação 35, onde Y representa a função resposta.

$$Y = 91,57375 - 3,29 A + 7,0825 B - 3,57625 C + 3,18875 AB - 6,245 AC + 4,1575 BC + 6,45875 ABC \quad (35)$$

com um erro padrão estimado de 0,1659.

Através dos resultados dos efeitos apresentados na Tabela 25, destacam-se alguns pontos importantes:

- A velocidade de agitação, designada por A, exerceu um efeito negativo (-3,29) no processo de extração do cromo, ocasionando pouca influência nos percentuais de extração obtidos.
- A taxa de solvente, designada por B, apresentou um efeito positivo muito significativo (7,0825) no processo de extração do cromo.
- A vazão total, designada por C, exerceu um efeito negativo (-3,57625) pouco importante nos resultados obtidos no processo de extração.

A contribuição dos efeitos principais e de interação sobre os percentuais de extração obtidos podem ser facilmente compreendidos e visualizados através dos diagramas de interação. Para a construção destes diagramas tomamos dois fatores e realizamos todas as possíveis combinações de nível, isto é, (+,+), (-,-), (-,+) e (+,-). Cada quadrante do diagrama irá representar a média dos resultados obtidos pelos dois fatores nos níveis pré-fixados, conforme pode ser visto na Figura 42.

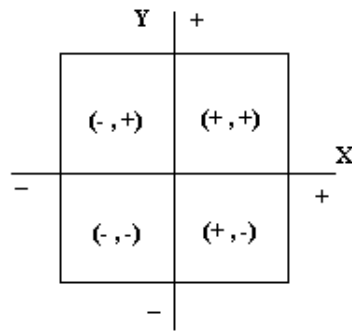


FIGURA 42- Diagrama de interação a dois fatores em um planejamento fatorial 2^n .

As Figuras 43, 44 e 45 apresentam os diagramas de interação a dois fatores relacionados com a resposta no percentual de extração do cromo (Y).

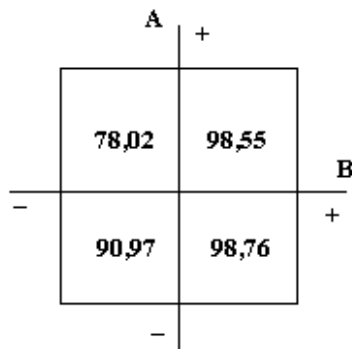


FIGURA 43- Diagrama de interação entre a taxa de solvente (B) e a velocidade de agitação (A) para o percentual de extração do cromo.

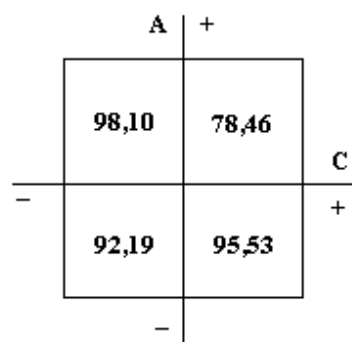


FIGURA 44- Diagrama de interação entre a vazão total (C) e a velocidade de agitação (A) para o percentual de extração do cromo.

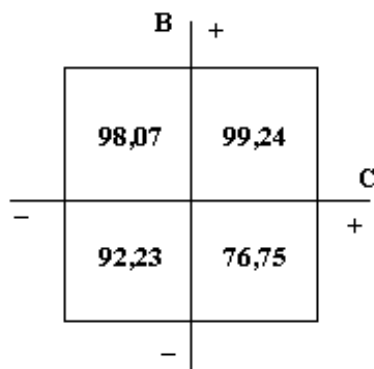


FIGURA 45- Diagrama de interação entre a vazão total (C) e a taxa de solvente (B) para o percentual de extração do cromo.

Com a finalidade de exemplificar, o cálculo da resposta (Y) para a interação entre a vazão total (C) e a taxa de solvente (B) nos níveis positivos (+,+) é feita a seguir:

$$Y=91,57375+7,0825*(+1)-3,57625*(+1)+4,1575 *(+1)*(+1)=99,24$$

A análise das Figuras 43, 44 e 45 permite concluir que os melhores resultados foram obtidos no nível superior da taxa de solvente (B = 0,5) com o nível inferior da velocidade de agitação (A = 375 rpm) e superior da vazão total (C = 2,0 l/h), correspondendo as seguintes combinações: A (-) B (+) = 98,76%, A (+) C (-) = 98,10% e B (+) C (+) = 99,24%.

IV.3.2- Análise das superfícies de isoresposta geradas a partir do modelo obtido.

Para entender o que está acontecendo nos experimentos planejados e analisados faz-se necessário uma representação geométrica das respostas obtidas.

O gráfico de isorespostas é a representação, no espaço tridimensional, das variáveis estudadas, e indicam claramente, uma tendência na resposta que deve ser analisada detalhadamente. Após a determinação da região onde obteve-se os aspectos relevantes da situação de interesse, busca-se o detalhamento desta área com o intuito de obter as condições em que o rendimento do processo será mais alto.

Para o processo de extração do cromo a busca da região de maior rendimento pode ser feita através da interpretação das superfícies apresentadas nas Figuras 46, 47, 48 e

49. Estas curvas nos permitem conhecer e otimizar o processo de extração em todos os pontos do domínio das variáveis estudadas.

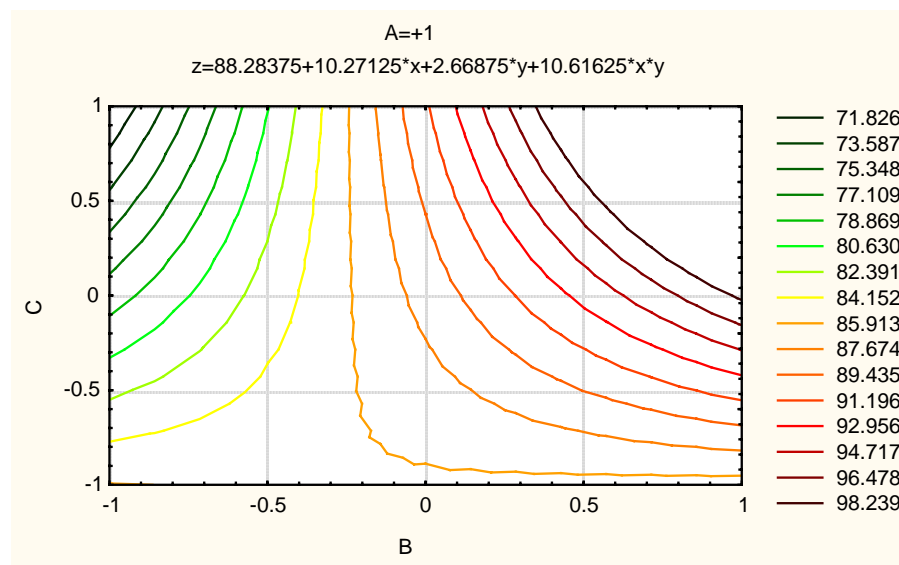


FIGURA 46- Superfície de isoresposta representando o percentual de extração do cromo para o nível superior da velocidade de agitação (A^+), onde:

$$Y = 88,28375 + 10,27125 \times B + 2,66875 \times C + 10,61625 \times B \times C.$$

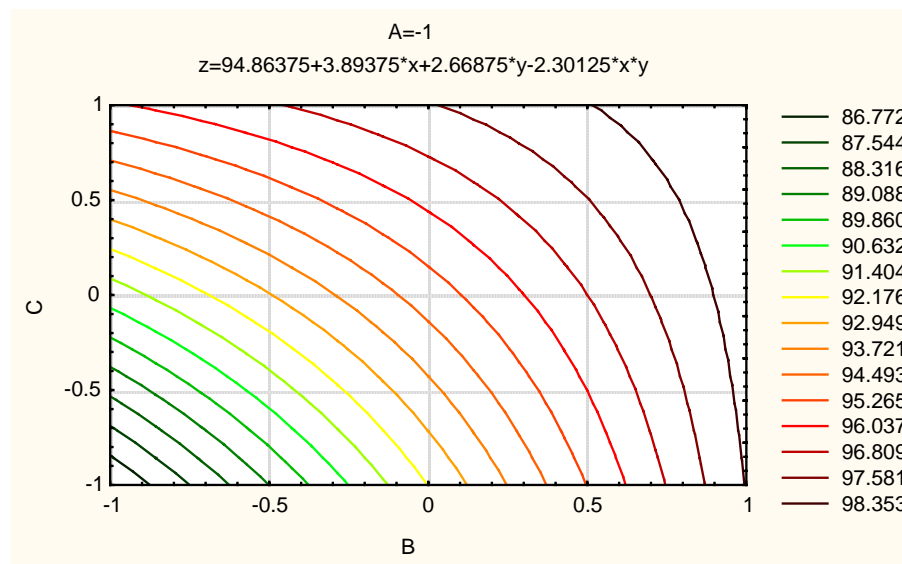


FIGURA 47- Superfície de isoresposta representando o percentual de extração do cromo para o nível inferior da velocidade de agitação (A^-), onde:

$$Y = 94,86375 + 3,89375 \times B + 2,66875 \times C - 2,30125 \times B \times C.$$

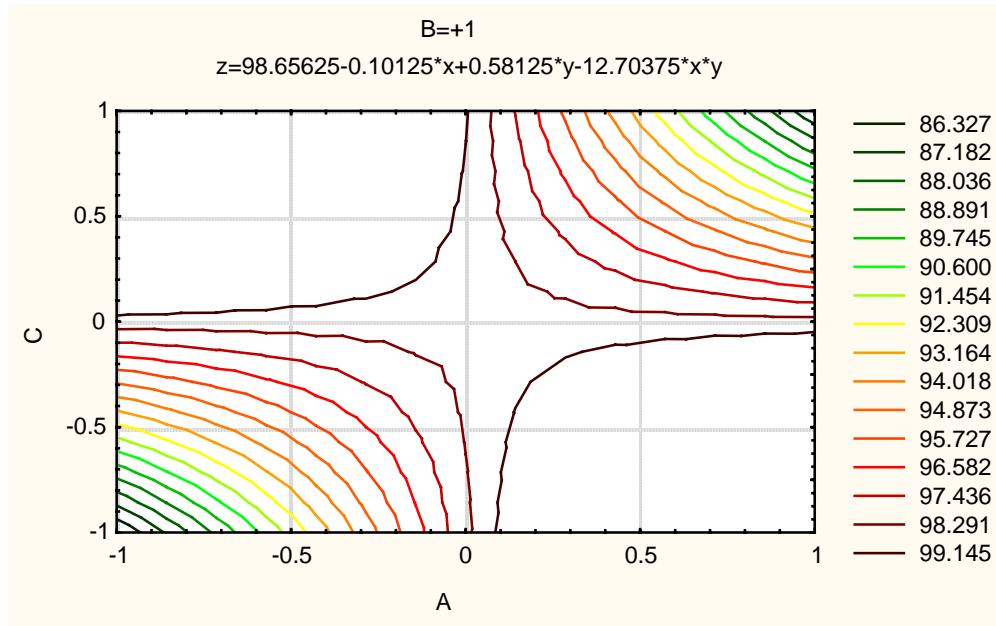


FIGURA 48- Superfície de iso-resposta representando o percentual de extração do cromo para o nível superior da taxa de solvente (B⁺), onde:

$$Y = 98,65625 - 0,10125 \times A + 0,58125 \times C - 12,70375 \times A \times C.$$

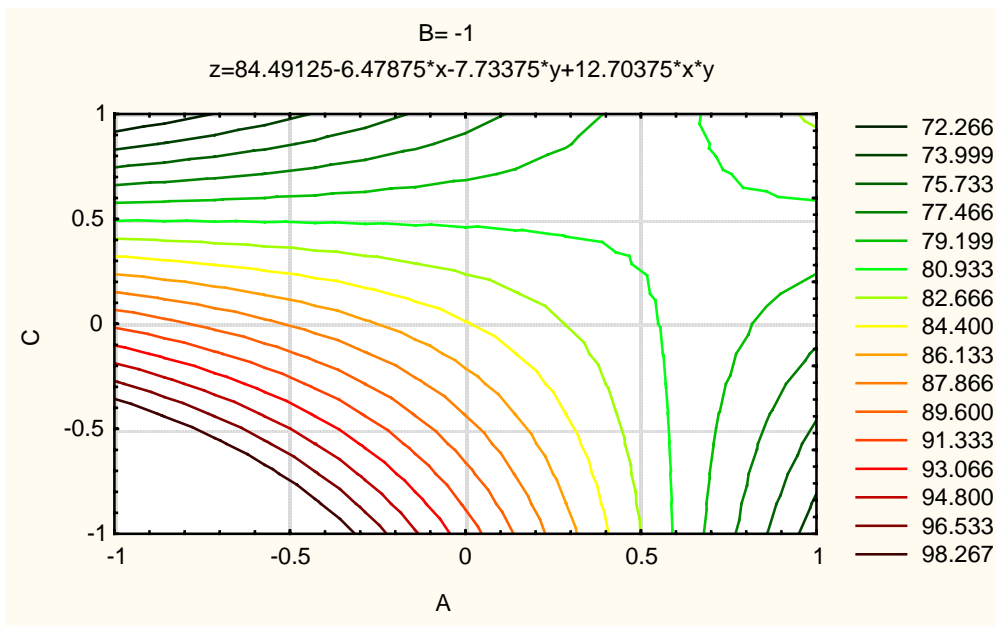


FIGURA 49- Superfície de iso-resposta representando o percentual de extração do cromo para o nível inferior da taxa de solvente (B⁻), onde:

$$Y = 84,49125 - 6,47875 \times A - 7,73375 \times C + 12,70375 \times A \times C.$$

Como pode ser observado através das Figuras 46, 47, 48 e 49 o modelo nos permite construir duas diferentes superfícies de resposta para cada variável em estudo, isto é, uma para o nível superior e outra para o nível inferior, totalizando seis curvas, fato justificado pela análise estatística onde verificou-se que todas as variáveis influenciavam de maneira significativa no processo de extração do cromo.

Escolheu-se a variável A por apresentar o menor efeito individual (-3,29) entre as variáveis estudadas e B por apresentar a maior significância estatística (7,0825).

A análise das Figuras 46 e 47, que correlacionam o percentual de extração em função da taxa de solvente (B) e da vazão total (C), nos levou as seguintes conclusões:

- Para um mesmo valor da vazão total, um aumento na taxa de solvente leva ao crescimento do percentual de extração do cromo; entretanto no nível inferior da velocidade de agitação (365 rpm) podemos atingir valores máximos no percentual de extração (98,35 %) mesmo quando reduzimos em 25 % o nível superior a taxa de solvente ($\rho = 0,375$).

A análise das Figuras 48 e 49, correlacionando o percentual de extração do cromo com a velocidade de agitação (A) e a vazão total (C) permite concluir que:

- Através da Figura 48 verificou-se que para um valor intermediário da vazão total, o aumento na velocidade de agitação não interfere no processo de extração do cromo, apresentando um valor máximo de 99,14 %.

- Para um valor médio da velocidade de agitação, observa-se que a variação da vazão total entre os níveis superior e inferior não interfere no processo de extração, obtendo-se 99,14 % de extração (Figura 48).

- Através da análise da Figura 49 observou-se que para o nível inferior da taxa de solvente os resultados obtidos para os percentuais de extração, quando a vazão total foi máxima, não foram bons, ficando em 72,26 %.

A análise geral das curvas de isoresposta nos mostrou que os melhores rendimentos foram obtidos com as maiores vazões, com uma redução de 25 % no nível superior da taxa de solvente e com uma velocidade de agitação intermediária.

As conclusões retiradas nestas análises estão em pleno acordo com àquelas obtidas no estudo dos respectivos diagramas de interação.

IV.4- Processo de reextração do cromo

O processo de reextração consiste em adicionar à fase microemulsão, rica em cromo, um ácido concentrado, visando conduzir o sistema a um novo sistema W II. Com a adição da solução ácida, parte da água que formava a microemulsão, devido a diminuição da hidrofília e ionização do sistema, desloca-se formando uma nova fase aquosa mais concentrada em cromo.

Para otimizar o sistema, foram analisados alguns parâmetros, tais como: tipo de ácido, temperatura e percentuais de reextração.

IV.4.1- Processo de reextração do cromo utilizando a solução sintética de sulfato de cromo

Iniciou-se o estudo da reextração do cromo, utilizando a microemulsão proveniente do processo de extração com a solução sintética, pela escolha do ácido a ser empregado no processo.

Para a escolha do ácido a ser utilizado foram testadas soluções de ácido clorídrico e sulfúrico. Através de ensaios qualitativos e quantitativos, resolveu-se empregar nesta etapa uma solução de ácido clorídrico a 8 moles / litro.

Com a finalidade de definir a melhor proporção ácido : microemulsão foram realizados ensaios com 4 ml de microemulsão e um volume variável de ácido. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente, tendo como tempo máximo de reextração 48 h. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 26.

TABELA 26. Percentuais de reextração em função do volume de HCl

HCL / MICROEMULSÃO	0.250/ 1.00	0.375 / 1.00	0.500 / 1.00	0.625 / 1.00	0.750 / 1.00	0.875 / 1.00	1.00 / 1.00
% Extração	inviável (*)	81,00	72,20	73,80	77,10	85,74	90,51
Vol. Fase Aquosa (ml)	inviável (*)	2,60	3,20	3,50	4,00	4,50	5,30
Conc. Fase Aquosa (g/l)	inviável (*)	2,068	1,493	1,395	1,275	1,261	1,130

(*) Verificou-se a formação de um sistema trifásico

Através da análise da Tabela 26, percebemos que o maior percentual de reextração foi obtido com uma relação ácido : microemulsão de 1:1 (90,51%). Esta relação, embora apresente o melhor percentual de reextração, não traduz o melhor resultado por apresentar uma fase aquosa com uma concentração em cromo muito baixa (1,130 g/l). A relação empregada no processo foi de 0,375:1 por apresentar um percentual de reextração razoável com uma fase aquosa mais concentrada em cromo (2,068 g/l).

Definida a melhor proporção ácido / microemulsão avaliou-se o percentual de reextração em função do tempo, para três diferentes temperaturas: 28°C, 40°C e 50°C. Os ensaios foram realizados em bateladas e os resultados são apresentados na Tabela 27.

TABELA 27. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando a solução sintética e HCl a 8 M.

Tempo (h)	PERCENTUAIS DE REEXTRAÇÃO (%)		
	TEMPERATURA		
	28 °C	40 °C	50 °C
0,5	51,82	51,76	58,49
1,0	53,43	53,79	62,21
2,0	55,50	58,96	72,16
3,0	50,27	80,94	85,18
6,0	70,93	85,63	78,73
12,0	72,43	93,16	90,17
18,0	74,34	94,61	100
24,0	83,11	99,64	100
30,0	86,14	98,18	100
36,0	87,19	100	100
48,0	93,70	100	100

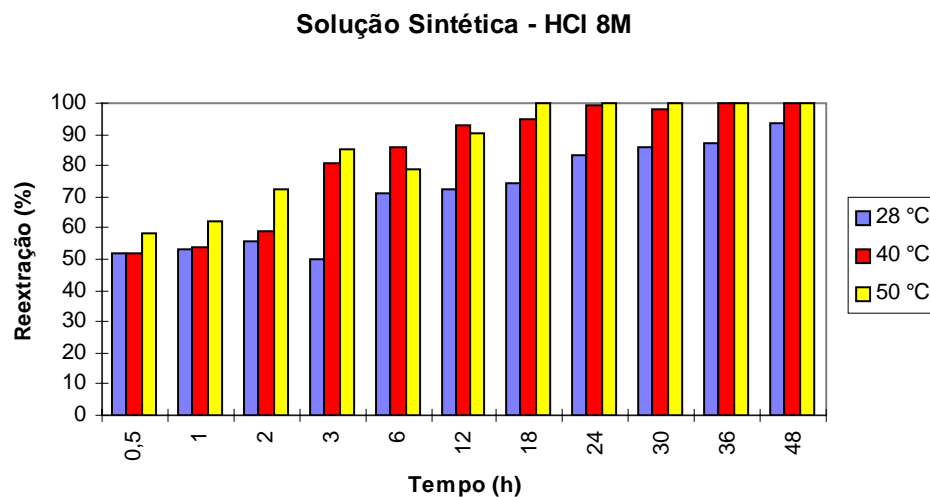


FIGURA 50- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando a solução sintética e HCl 8M.

A realização deste estudo permitiu concluir que a medida que elevamos a temperatura, a velocidade de reextração aumenta. É importante verificar que para as temperaturas de 40° e 50 °C a partir de 12 horas de reextração obtém-se percentuais superiores a 90 %.

IV.4.2- Processo de reextração do cromo utilizando o efluente do curtume

Para o processo de reextração do cromo do efluente de curtume, utilizou-se a microemulsão carregada em cromo proveniente do processo de extração com o extrator MORRIS.

Foram realizados ensaios com soluções de ácido clorídrico (8 e 10 M) e ácido sulfúrico (8 M). Os ensaios foram conduzidos em bateladas a 28°, 40° e 50 °C, mantendo-se constante o volume do ácido (3 ml) e da microemulsão (8 ml). Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 28, 29 e 30.

TABELA 28. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl a 8 M.

Tempo (h)	PERCENTUAIS DE REEXTRAÇÃO (%)		
	TEMPERATURA		
	28 °C	40 °C	50 °C
0,25	2,31	2,55	3,87
0,5	2,48	5,42	12,90
1,0	3,46	25,97	34,49
2,0	9,37	31,59	43,50
3,0	10,31	26,44	46,13
6,0	15,70	34,53	59,33
12,0	17,81	45,57	65,96
18,0	26,53	59,99	84,20
24,0	26,78	66,96	87,80
30,0	26,96	75,70	91,20
36,0	45,65	85,75	95,85
48,0	50,47	87,65	96,40

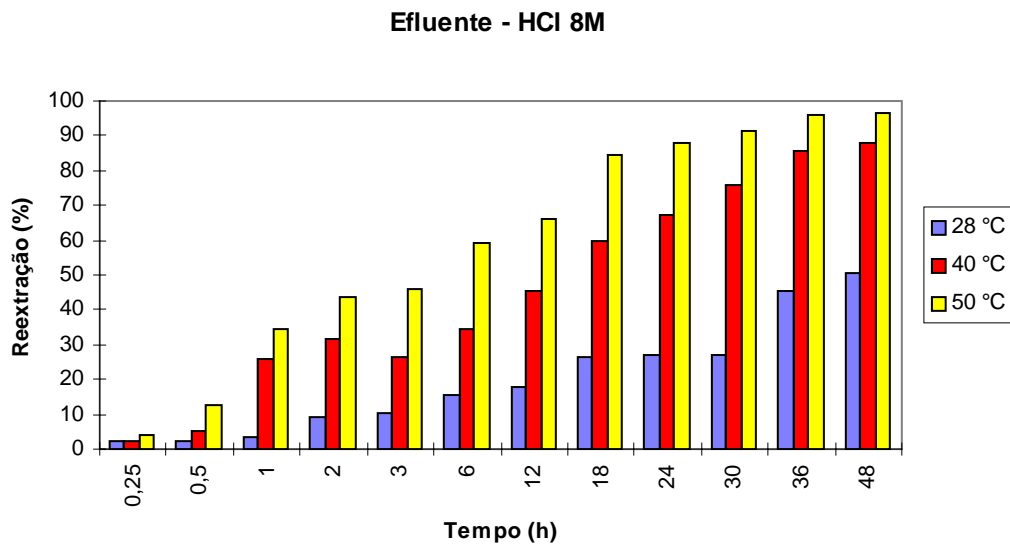


FIGURA 51- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl 8M.

TABELA 29. Percentuais de reextração em função do tempo

utilizando o efluente e HCl a 10 M.

Tempo (h)	PERCENTUAIS DE REEXTRAÇÃO (%)		
	TEMPERATURA		
	28 °C	40 °C	50 °C
0,25	5,08	5,95	3,61
0,5	7,54	13,88	50,83
1,0	14,16	41,17	63,93
2,0	30,36	61,15	64,03
3,0	44,56	65,61	66,19
6,0	50,10	72,75	77,91
12,0	56,97	77,76	79,30
18,0	65,88	81,90	80,57
24,0	76,44	90,22	81,70
30,0	76,99	90,01	85,88
36,0	78,75	91,60	85,56
48,0	82,86	93,65	83,85

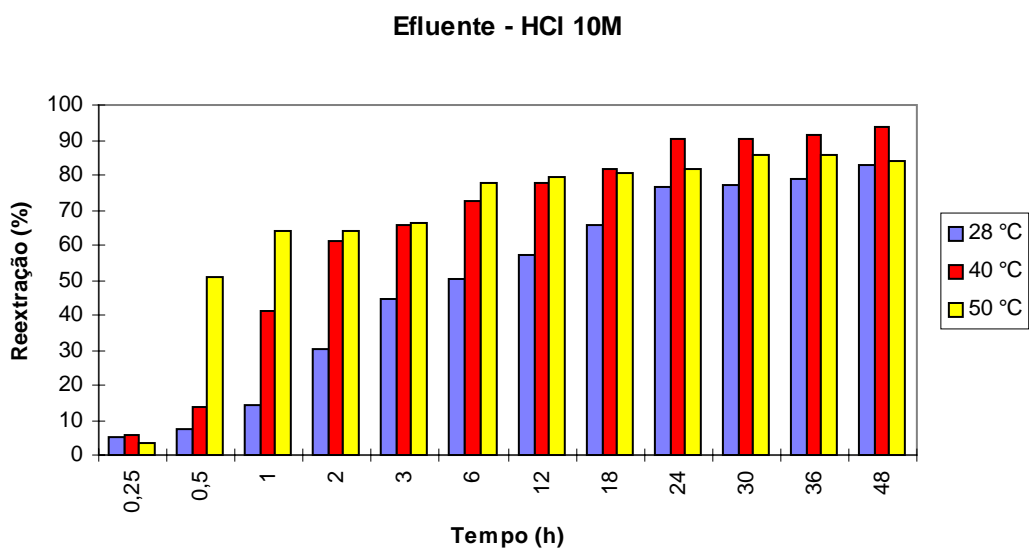


FIGURA 52- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e HCl 10M.

TABELA 30. Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e H₂SO₄ a 8 M.

Tempo (h)	PERCENTUAIS DE REEXTRAÇÃO (%)		
	TEMPERATURA		
	28 °C	40 °C	50 °C
0,25	3,10	10,94	18,20
0,5	7,78	23,94	41,43
1,0	9,75	48,78	47,81
2,0	36,30	48,77	66,24
3,0	36,75	39,86	65,04
6,0	35,51	50,62	79,29
12,0	62,34	58,99	92,82
18,0	72,28	58,29	64,15
24,0	75,65	88,39	69,18
30,0	81,66	98,20	71,55

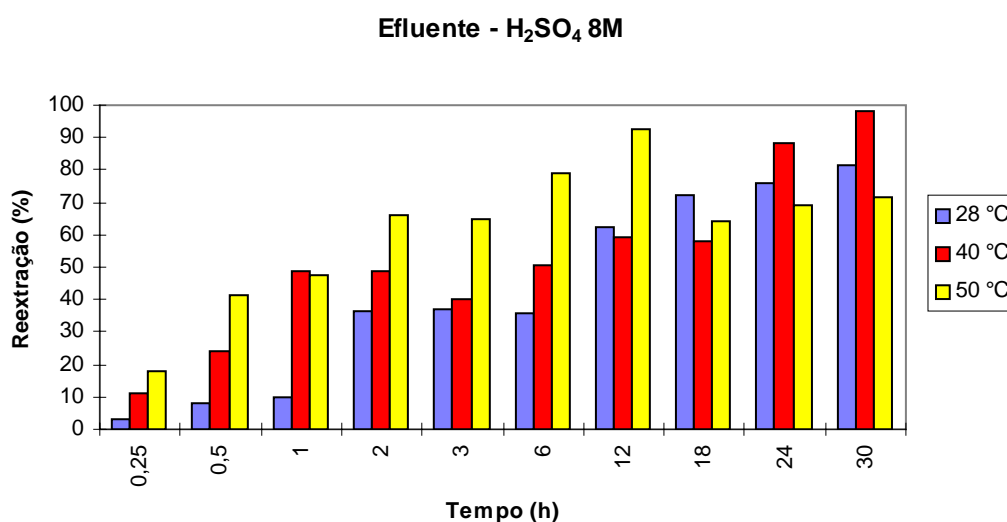


FIGURA 53- Percentuais de reextração em função do tempo utilizando o efluente e H₂SO₄ 8M.

A análise das Tabelas 28, 29 e 30 permite concluir que:

- A Tabela 28 evidencia a influência da temperatura no processo de reextração com o ácido clorídrico a 8 moles/litro, ou seja, a medida que aumentamos a temperatura obtemos um acréscimo nos percentuais de reextração. Embora o fato de elevar a temperatura represente um maior gasto com energia, o processo a 50 °C é viabilizado devido a redução no tempo de reextração.
- Com o aumento da concentração do ácido clorídrico para 10 moles/litro obteve-se melhores resultados a uma temperatura de 40 °C. É importante verificar que esta redução da

temperatura em 10°C implica em menores percentuais de reextração e maiores gastos de reagente (HCl).

- Quando utilizamos o ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 8 moles/litro o melhor percentual de reextração foi obtido com 30 horas de reextração a uma temperatura de 40 °C (98,2 %). Em temperaturas mais elevadas o percentual de reextração atinge um máximo e, em seguida, sofre uma queda devido a presença de interferentes.

IV.4.3- Estudo cinético do processo de reextração

Quando ocorre uma reação química, as concentrações das substâncias presentes variam com o tempo, ocasionando mudanças nas propriedades do sistema. Pode-se determinar a velocidade de uma reação química através de medidas do valor de qualquer propriedade que possa ser relacionada com a composição do sistema em função do tempo.

Na realidade não se pode prever o percurso de uma reação. Na prática, se a reação apresentar vários caminhos competitivos devemos aceitar aquele de menor resistência.

As reações de primeira ordem são aquelas cuja velocidade é proporcional à concentração de apenas um dos componentes da reação. A equação integrada para estas reações é expressa por:

$$t = \text{Ln} \frac{a}{(a-x)} * \left(\frac{1}{K} \right) \quad (36)$$

onde:

a - concentração inicial do reagente

x - concentração do produto formado

As reações de segunda ordem são aquelas em que a velocidade é proporcional ao produto da concentração de duas substâncias ou de uma única. A expressão cinética para reações de segunda ordem cuja velocidade é proporcional ao quadrado da concentração é dada por:

$$t = \left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right) * \frac{1}{K} \quad (37)$$

Pesquisou-se o mecanismo de uma equação da velocidade pelo método integral (gráfico). O procedimento consiste em plotar os dados de acordo com as equações de primeira e segunda ordem.

Através da análise dos gráficos apresentados no Anexo I podemos sugerir que, provavelmente, o processo de reextração do cromo utilizando o ácido clorídrico, segue uma cinética de segunda ordem.

IV.5- Análise do efluente bruto e tratado

Com a finalidade de remover o cromo, efetuou-se o tratamento do efluente proveniente da etapa de curtimento (efluente bruto), utilizando uma microemulsão composta por n-butanol, sabão de coco, querosene e água.

O processo de extração do cromo foi realizado no extrator MORRIS. A alimentação foi constituída pelo efluente bruto e a microemulsão e, a solução aquosa que deixava o extrator (refinado), constituiu o efluente tratado.

Os resíduos líquidos gerados por todo o processo de transformação de peles foram caracterizados por Rajamani (II) [1995]. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 31 e evidenciam a natureza complexa destes efluentes.

TABELA 31. Características do efluente bruto gerado pelo processo global de transformação de peles em couro [Rajamani (II), 1995].

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
pH	-	7,3 - 8,0
Alcalinidade (como CaCO ₃)	mg/l	800 - 1.400
DBO ₅ (20 °C)	mg/l	1.400 - 1.800
DQO	mg/l	2.800 - 4.000
Sólidos totais	mg/l	18.000 - 23.000
Sólidos dissolvidos	mg/l	16.500 - 20.000
Sólidos suspensos	mg/l	1.500 - 3.000
Cloretos (como Cl)	mg/l	4.000 - 8.000
Sulfato (como SO ₄)	mg/l	1.400 - 2.000
Cromo (como Cr)	mg/l	60 - 200
Sulfeto (como S)	mg/l	30 - 60

A Tabela 32 apresenta as características do efluente proveniente exclusivamente do processo de curtimento ao cromo obtidas por Rajamani (I) [1995].

TABELA 32. Características do efluente gerado pelo processo de curtimento ao cromo [Rajamani (I), 1995].

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
pH	-	3,5
DBO ₅ (20 °C)	mg/l	500
DQO total	mg/l	2.500
Sólidos totais	mg/l	81.000
Sólidos dissolvidos	mg/l	80.000
Sólidos suspensos	mg/l	1.000
Cloretos (como Cl)	mg/l	20.000
Sulfato (como SO ₄)	mg/l	10.000
Cromo (como Cr)	mg/l	4.000

No processo de extração do cromo com microemulsões utilizou-se o efluente proveniente somente do canal de cromo. É importante ressaltar que a metodologia utilizada neste trabalho tinha como finalidade exclusiva a remoção deste metal, devendo o efluente livre de cromo seguir para o tanque de equalização e passar por todas as unidades posteriores do processo de tratamento adotado pelo curtume.

Os resultados dos parâmetros analisados com o efluente bruto e tratado, referentes ao nosso estudo, são apresentados na Tabela 33. Os métodos e equipamentos utilizados para a obtenção dos dados são descritos no item III.7.

TABELA 33. Características do efluente bruto e após o processo de extração do cromo.

PARÂMETRO	UNIDADE	EFLUENTE BRUTO	EFLUENTE TRATADO
pH	-	3,53	6,685

Salinidade	ppm de NaCl	7.585,00	7.290,00
Condutividade (25 °C)	mS/cm	16,35	15,215
Turbidez	NTU	40,00	2.125,00
Cor Real	PtCo	3.300,00	11,00
Cor Aparente	PtCo	3.450,00	13.950,00
Cromo	mg/l	4.500,00	39,00
Sólidos Totais	mg/l	93.882,00	102.470,00
Sólidos Totais Fixos	mg/l	82.420,00	67.171,00
Sólidos Totais Voláteis	mg/l	11.462,00	35.299,00
Sólidos Suspensos Totais	mg/l	1046,00	3133,00
Sólidos Suspensos Totais Fixos	mg/l	896,00	2122,00
Sólidos Suspensos Totais Voláteis	mg/l	150,00	1011,00
Sólidos Solúveis Totais	mg/l	92.840,00	99.340,00
Sólidos Solúveis Totais Fixos	mg/l	81.500,00	65.049,00
Sólidos Solúveis Totais Voláteis	mg/l	11.312,00	34.300,00

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 33 podemos observar que:

- Após o tratamento para a remoção do cromo, o pH do efluente, que a princípio era bastante ácido (3,53), foi elevado chegando próximo a neutralidade (6,685). Porém, esta mudança no pH deu origem a formação de precipitados devido a presença de grande quantidade de matéria orgânica no efluente. É importante salientar que um pH compreendido entre 6 e 8 é considerado apropriado para a atividade biológica.
- O efluente apresentou um alto teor de sais antes e após o tratamento, característico do processo aplicado na indústria.
- O tratamento do efluente para a remoção do cromo não interfere no valor da condutividade do sistema, obtendo-se apenas uma ligeira diminuição neste parâmetro.
- Conforme explicado, a mudança do pH fez com que surgissem precipitados, ocasionando um aumento no teor de sólidos totais. É importante salientar que este aumento foi ocasionado pelo teor de sólidos totais voláteis (matéria orgânica), havendo uma redução no teor de

sólidos totais fixos após a remoção do cromo. O aumento no teor de sólidos pode também ser decorrente da partição entre as duas fases envolvidas no processo (microemulsão e efluente).

- O efluente tratado apresentou uma alta turbidez (2125 NTU) ocasionada pelo aumento de sólidos suspensos (precipitados) e devido a pequenas perdas de n-butanol (máximo de 0,86 %) [Leite, 1995]. É importante informar que o n-butanol quando em pequenas proporções não causa problemas para os sistemas de tratamento anaeróbios.

- Devido a presença dos sais de cromo trivalente dissolvidos no efluente bruto, obteve-se praticamente os mesmos valores para a cor real e aparente. Após a remoção do cromo, observou-se que a cor real diminuiu bastante (11 PtCo) e a cor aparente, devido a presença de precipitados, tornou-se bastante elevada, indicando a necessidade de unidades de decantação ou filtração após o processo de extração do cromo.

- O processo é bastante eficiente com relação a remoção do cromo, atingindo após o tratamento percentuais superiores a 99 %. A tolerância e o efeito de inibição do cromo sobre a digestão anaeróbia depende da forma presente. Para o Cr^{+3} e o Cr^{+6} a concentração que causa inibição em digestores com alimentação em degrau é de 130 mg/l e 110 mg/l e o limite de toxicidade é de 260 mg/l e 420 mg/l, respectivamente.

- As análises de DQO foram mascaradas devido ao altos teores de sais presentes no efluente bruto e tratado.

- O efluente após o processo para a remoção do cromo deve seguir para o tanque de equalização e passar por todas as unidades posteriores do sistema de tratamento de efluentes utilizado pelo curtume, sendo necessário apenas analisar a influência destes sólidos sobre os sistemas de decantação.

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

A realização deste trabalho nos permitiu entender e aperfeiçoar o processo de extração / reextração do cromo utilizando microemulsões em escala semi-piloto.

Durante o seu desenvolvimento, as pesquisas foram realizadas em etapas, o que nos permitiu chegar as seguintes conclusões sobre os diversos aspectos estudados:

- 1- Os ensaios realizados visando a extração do cromo da solução sintética de sulfato de cromo, utilizando uma microemulsão composta por óleo de coco saponificado (3,3 %), n-butanol (13,2 %), querosene (26,5 %) e solução sintética (57 %), apresentaram resultados superiores a 99 %, demonstrando a eficiência do processo estudado.
- 2- O estudo da capacidade de carga da microemulsão demonstrou que a microemulsão utilizada no processo de extração, possui um elevado poder para extrair e concentrar o cromo.
- 3- O processo de extração do cromo com o efluente proveniente da etapa de curtimento de um curtume da região, foi realizado no extrator MORRIS, utilizando 5 estágios, segundo um planejamento experimental. Os ensaios foram efetuados em diferentes condições e a análise dos resultados obtidos nos permitiu concluir que os melhores resultados foram obtidos nas seguintes condições operacionais:

Velocidade de agitação - 365,0 rpm

Taxa de solvente - 0,5

Vazão total - 2,0 l/h

Número de estágios - 5

- 4- A aplicação de um tratamento estatístico visando a otimização do sistema nos permitiu concluir que uma redução de 25 % no nível superior da taxa de solvente não alteraria os percentuais de extração obtidos. A otimização do processo de extração nos forneceu as seguintes condições operacionais:

Velocidade de agitação - 425,0 rpm

Taxa de solvente - 0,375

Vazão total - 2,0 l/h

Número de estágios - 5

- 5- O estudo do processo de reextração com o ácido clorídrico a 8 moles/litro, evidenciou o efeito da temperatura nos percentuais de reextração obtidos. Embora o fato de elevar a temperatura represente um maior gasto com energia, o processo a 50 °C é viabilizado devido a redução no tempo de reextração (18 h).
- 6- Com o aumento da concentração do ácido clorídrico para 10 moles/litro obteve-se melhores resultados a uma temperatura a 40 °C . É importante verificar que esta redução da temperatura em 10°C implica em menores percentuais de reextração e maiores gastos de reagente (HCl).
- 7- Quando utilizamos o ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 8 moles/litro o melhor percentual de reextração foi obtido com 30 horas de reextração a uma temperatura de 40 °C (98,2 %). O estudo global do processo de reextração permitiu verificar que o processo de reextração foi mais eficiente com o ácido sulfúrico a 8 moles/litro.
- 8- O estudo do comportamento cinético do processo de reextração permitiu sugerir que, provavelmente, o processo de reextração do cromo utilizando o ácido clorídrico, segue uma cinética de segunda ordem.
- 9- A análise dos parâmetros estudados visando a caracterização do efluente antes e após o tratamento para a extração do cromo, permitiu chegar as seguintes conclusões:
 - O efluente tratado apresentou uma quantidade muito pequena de cromo (39 mg/l), o que demonstra a eficiência do processo de extração utilizado.
 - Após o tratamento o efluente apresentou um aumento da turbidez e da cor aparente devido a formação de uma pequena quantidade de precipitados, o que pode ser constatado através da

análise de sólidos totais. É importante salientar que este aumento na quantidade de sólidos foi ocasionado pelos sólidos totais voláteis, ou seja, matéria orgânica, que pode facilmente ser removida através de um tratamento biológico.

Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Aprofundar o estudo cinético do processo de reextração.
- Estudar o comportamento cinético do processo de extração.
- Propor um sistema completo de tratamento e reaproveitamento do cromo dos efluentes.
- Fazer estudos de tratamentos de peles com a solução de cromo reciclada.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJMAL, M.; RAO, R.A.K.; SIDDIQUI, B.A.. Studies on Removal and Recovery of Cr (IV) from Electroplating Wastes, *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 30, Nº 6, pp. 1478-1482, Grã Bretanha, 1996.
- AI DUDA; WARD, T.. The GEF and International Waters, *Our Planet*, Vol. 7, Nº 4, pp 27-28, 1995.
- ALKAN, U.; ANDERSON, G.K.; INCE, O.. Toxicity of Trivalent Chromium in the Anaerobic Digestion Process, *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 30, Nº 3, pp. 731-741, Grã-Bretanha, 1996.
- AMARAL, S.T.; DeLUCA, S.J.. Remoção de cromo (VI) por adsorção em coque poroso, *Ciência e Cultura*, Vol. 37, Nº 9, pp. 789-791, 1985.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19ª Edition, APHA, New York, 1995.
- ATTWOOD, D., FLORENSE, A.T.. *Surfactants Systems - Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, 1ª Edição, pp 41-71, Chapman and Hall Ltd., London, 1985.
- AVELINO, S.. *Estudo de um Processo Contínuo de Extração de Tungstênio Utilizando o Extrator MORRIS*, Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1991.
- BARROS NETO, B.N.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da Unicamp, São Paulo, 1995.
- BARROS NETO, E.L.. *Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem*, Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1996.
- BARROS NETO, E.L.. *Extração de Cobre Utilizando Microemulsões*, Seminário em Engenharia Química, UFRN-PPGEQ, Natal, 1994.
- BARROS, M.A.S.D.. *Remoção de Cr⁺³ de Efluentes Industriais e Sintéticos por Ação de Clinoptilolita de Ocorrência Natural*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Eng. Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 1996.
- BELHATECHE, D.H.. Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 91, Nº 8, pp. 32-51, 1995.
- BENNETT, K.E.. *Viscosity and Conductivity of Microemulsions*, Department of Chemical Engineering and Material Science, University of Minnesota, Minneapolis, 1985.
- BLAKEY, B.C.; LAWRENCE, A.S.C.. *Disc. Faraday Soc.*, Vol. 18, p. 268, 1954.
- BOAST, D.A.. Large Scale Chrome Recovery From Chrome Wash Líquors, *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, Vol. 83, pp. 17-23, 1988.

- BOX, E.P.B.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S.. *Statistics for Experiments - An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Library of Congress Cataloging in Publication Data, USA, 1978.
- BRAILE, M.P.; CAVALCANTI, J.E.W.A.. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, CETESB, São Paulo, 1979.
- BRANCO, S.M.. *Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária*, 3ª Edição, Convênio CETESB/ASCETESB, São Paulo, 1986.
- BRANCO, S.M.; ROCHA, A.A.. *Elementos de Ciências do Ambiente*, 2ª Edição, Convênio CETESB/ASCETESB, São Paulo, 1987.
- BRANDWEIN, D.I.; BROOKMAN, G.T.. Regulations of Heavy Metals in Chemical Industry, *Environmental Progress*, Vol 1, Nº 1, pp. 455-470, 1982.
- CANALS, M.A.F.. *Atlas de Química*, Edição Especial, Livro Ibérico Americano, Rio de Janeiro, 1968.
- CASTRO DANTAS, T.N.; DANTAS NETO, A.A., LEITE, R.H.L.; LUCENA NETO, M.H.. *Avaliação de Parâmetros Ambientais no Processo de Extração de Cromio (III) de Efluentes de Curtume*, Anais da Associação Brasileira de Química, 44 (4), pp. 32-36, 1995.
- CHERNICHARO, C.A.L.; von SPERLING, M.. *Nova Abordagem Para o Controle Ambiental na Indústria*, Anais do Seminário Internacional - Tendências no Tratamento Simplificado de Águas Residuárias Domésticas e Industriais, pp. 158-166, Belo Horizonte, 1996.
- CHUAN, M.C.; LIU, J.C.. Release Behaviour of Chromium from Tannery Sludge, *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 30, Nº 4, pp. 932-938, Grã-Bretanha, 1996.
- CLAUSE, M.; HEIL, J.; ZRADBA, A.; NICOLAS-MORGANTINE, L.. *J. Comp. Esp. Deterg.*, 16, p. 497, 1985. In: CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZRADBA, A.; TOURAUD, D.. *Water / Ionic Surfactant / Alkanol / Hydrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media*, Microemulsion Systems, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
- CONAMA. Resolução Nº 20 de 18 de junho de 1986. In: MOTA, S.. *Preservação e Conservação de Recursos Hídricos*, ABES, Rio de Janeiro, 1995.
- CRITTENDEN, B.D.. Principles of Stagewise Separation Process Calculations - A Simple Algebraic Approach Using Solvent Extraction, Chemical Engineering Education, *Chemical Engineering Education Division*, ASEE, 1991.
- CURTMASA - CURTUMES MACHADO S.A.. *Projeto Para Obtenção de Licença Prévia da Estação de Tratamentos de Efluentes do Curtume Machado S.A.*, Sobral, 1987.
- DAIGLE, R.P.; BENNETT, D.J.. Effluent Chrome Recovery at Thru-Blu, *J. Amer. Leather*

- Chemists Assoc.*, 81, pp. 305-311, USA, 1986.
- DAVIES, J.T.. Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, Vol. 1, p.426, Butterworths, Longon, 1959.
- DELNUNZLO, M.J.. Tensoativos e suas aplicações básicas. *Aerosol & Cosméticos*, pp. 14-22, 1990.
- DUANE, H.S.. *Comparation of Emulsion With Phase Diagrams of the Systems in Which They Form*. In: SCHICK, M.J.; FOWKES, F.M., *Microemulsion Systems*, Marcel Dekker Inc., pp. 84-85, New York, 1987.
- FEIKES, L.. Curtume e Meio Ambiente, *Revista do Couro*, Nº 67, pp. 31-36, 1989.
- FERRARI JÚNIOR, M.J.; SILVA, P.C.; CHERNICHARO, C.A.L.; von SPERLING, M.. *Tratamento de Efluentes Líquidos de Curtumes: Uma Conceção Alternativa e Apresentação de Custos*, Anais do 19º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, pp. 605-615, Foz do Iguaçu (PR), 1997.
- FRIBERG, S.E.; BOTHOREL, P.. *Microemulsions: Structure and Dynamics*, 2ª Edição, pp. 1-29, CRC Press, USA, 1987.
- GONÇALVES, M.L.S.S.. *Métodos Instrumentais Para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*, 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Coimbra, 1990.
- GRIFFIN, W. C.. *J. Soc. Cosmdic Chem.*, 1, 311, 1949.
- GUÉRING, P.; LINDMAN, B.. Droplet and Bicontinuous Structures in Microemulsions from Multi-component Self-diffusion Measurements, *Langmuir*, 1, 464, 1985.
- HAANDEL, A.C.. *Armazenamento e Tratamento de Despejos Industriais*, AESA/DEC/CCT/PRAI/UFPB, Campina Grande, 1983.
- HAANDEL, A.C.V.. *Águas Residuárias de Curtume: Recuperação de Matérias Primas e Tratamento Complementar*, AESA/DEC/CCT/PRAI/UFPB, Campina Grande, 1987.
- HARTLEY, G.S.. *Chem. Soc.*, Vol. 2, 152, 1948. In: VIANA, F.A. - *Obtenção de Novos Tensoativos a Partir de Óleos Vegetais: Processo, Caracterização e Avaliação Econômica*. Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1994.
- HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H.. *Nature*, 152, p. 102, Lond., 1943.
- HOINACKI, E.. *Peles e Couros: Origens, Defeitos, Industrialização*, 2ª Edição, SENAI, Porto Alegre (RS), 1989.
- JOCHIMSEN, J.C.; JECKEL, M.R.. Partial Oxidation Effects During the Combined Oxidative and Biological Treatment of Separated Streams of Tannery Wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 35, Nº 4, pp. 337-345, Grã-Bretanha, 1997.
- JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A.. *Tratamento de Esgotos Domésticos*, 3ª Edição, ABES, Rio de Janeiro, 1995.

- KAHLWEIT, M.; STREY, R., *The Phase Behavior of H₂O - Oil - Nonionic Amphiphile Ternary Systems*, in: ROSANO, H.L.; CLAUSE, M., *Microemulsion Systems*, Marcel Dekker, Inc., pp. 260-261, New York, 1987.
- LEÃO, M.M.D.; VIEIRA, M.R.. *Redução da Carga Poluidora Gerada em Curtumes Através de Melhorias no Processo Industrial*, Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, pp. 691-700, Foz do Iguaçu (PR), 1997.
- LEITE, R.H.L.. *Extração de Cromo de Efluentes de Curtumes Utilizando Microemulsões*, Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1994.
- LEME, F.P.. *Engenharia de Saneamento Ambiental*, 2ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1984.
- LIMA DUARTE, M.M.. *Extraction D'Acide Malique Par L'Alcool Amylique - Etude du Fonctionnement D'Une Colonne Pulsee*, Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Toulouse, França, 1989.
- MARK, H.F.; KIRK, R.E.; OTHMER, D.F.; OVERBEGER, C.G.; SEABORG, G.T.. *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, USA, 1985.
- MASSELLI, J.W.; MASSELLI, N.W.; BUNFORD, M.S.. *Tannery Wastes: Pollution Sources and Methods of Treatment*, New England Interstate Water Pollut. Comm., 1958.
- MENIAL, A.H.; NEWSHAM, D.M.T.. The Selection of Solvents for Liquid-Liquid Extraction, *Trans I ChemE*, Vol. 70, Part A, pp. 78-87, Manchester, 1992.
- MESSERSCHMIDT, I.. *Metodologia para Análise e Especificação do Cromo em Águas de Curtume*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 1991.
- MORRETO, E.; FETT, R.. *Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análise)*, 2ª Edição, Editora da UFSC, Florianópolis, 1989.
- MORRIS, W.; BRIT, P.. Patente Britânica N° 885503, Londres, 1961.
- MOTA, S.. *Preservação e Conservação de Recursos Hídricos*, ABES, Rio de Janeiro, 1995.
- MOURA, E.F.. *Estudo Hidrodinâmico e Operacional no Extrator MORRIS Utilizando o Sistema Água - Ácido Acético - Metilisobutilcetona*, Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1994.
- NIVAS, B.T.; SABATINI, D.A.; SHIAU, B.J.; HARWELL, J.H.. Surfactant Enhanced Remediation of Subsurface Chromium Contamination, *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 30, N° 3, pp. 511-520, Grã-Bretanha, 1996.
- O'DWYER, T.F.; HODNETT, B.K.. Recovery of Chromium From Tannery Effluents Using a Redox-Adsorption Approach, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, pp. 30-37, 1995.
- PAULING, L.. *Química Geral*. Volume 2, 1ª Edição, Rio de Janeiro, 1972.

- PINHEIRO, P.R.C.. *Limnologia*. In: OGAWA, M.; KOIKE, J.. *Manual da Pesca*, Associação dos Engenheiros de Pesca do Estado do Ceará, pp. 39-53, Fortaleza, 1987.
- PRINCE, L.M.. *Microemulsion: Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1977.
- RAJAMANI, S.; RAMASAMI, T.; LANGERWERF, I.S.A.; SCHAPPMAN, J.E.. *Environmental Management in Tanneries - Feasible Chromium Recovery and Reuse System*, 3ª Conferência Internacional - Appropriate Waste Mgmt. Technologies for Developing Countries, NEERI, Nagpur, 1995 (I).
- RAJAMANI,S.; SUTHATHRARAJAN, E.R.; RAGHAVAN, K.V.. *Common Effluent Treatment System for a Cluster of Tanneries in Bangalore - An Appropriate Integrated Approach* , 3ª Conferência Internacional - Appropriate Waste Mgmt. Technologies for Developing Countries, NEERI, Nagpur, 1995 (II).
- RAMOS, A.C.. *Extração de Tungstênio Utilizando Microemulsões*, Dissertação de mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1996.
- ROSANO, H.L.; CAVALLO, J.L.; LYONS, G.B.. *Mechanism of Formation of Six Microemulsion Systems*. In: ROSANO, H.L.; CLAUSE, M.C.. *Microemulsion Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
- ROBBINS, L.A.. *Liquid-Liquid Extraction*. In: SCHWEITZER, P.A.. *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, Second Edition, Section 1.9, pp.1-273, Mc Graw-Hill, Inc., USA, 1988.
- ROSEN, M.J.. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., USA, 1978.
- SCHULMAN, J.H.; MONTAGUE, J.H.. *Formation of Microemulsions by Amino Alkyl Alcohols*, Acad. Sci., 92, 366, 1961.
- SCHULMAN, J.H.; ROBERTS, T.S., Trans Faraday Soc., N° 42B, p. 165, 1976. In: ROBB, I.D.. *Microemulsions*. 1ª Edição, New York, Plenum Press, 1982.
- SCHULMAN, J.H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L.M.. *J. Phys. Chem.*, 63, 1967. In: CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZRADBA, A.; TOURAUD, D.. *Water / Ionic Surfactant / Alkanol / Hydrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media*, Microemulsion Systems, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
- SCRIVEN, L.E., *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Plenum Press, Vol. II, pp. 877-893, New York, 1977.
- SCRIVEN, L.E., Nature, N°263, p.123, 1976, in: ROBB, I.D., *Microemulsion*, 1ª Ed., Plenum Press, New York, 1982.
- SHINODA, K.; NAKAGAWA, B.; ISEMUTA, T.. *Colloid Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1963.
- SHIVAS, S.A.J.. *The Field Disposal of Tannery Sludges*, JALCA, Vol. 74, pp. 70-74, 1979.

- SPRINGER, H.. *Fundamentos para projetar um sistema depurador de efluentes industriais líquidos de curtumes*, CBQTIC, Volume 3 (29), 1981.
- SZYMANOWSKI, J.. *Kinetics of Extraction in Typical and Micellar Systems*, ISEC, 1996.
- SZYMANOWSKI, J.; TONDRE, C.. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12, 873, 1994.
- THORSTEN, R.; JEKEL, M.. *Dissolved Organics in Tannery Wastewater and Their Alteration by a Combined Anaerobic and Aerobic Treatment*, *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 31, N° 5, pp. 1035-1046, Grã-Bretanha, 1997.
- TREYBAL, R.E.. *Liquid-Liquid Extraction*, 2ª Edição, Mc Graw-Hill Book Company Inc., USA, 1963.
- VERAS, H.F.. *Tratamento de Efluentes de Curtume*, Dissertação de Mestrado, UFCE, Fortaleza, 1989.
- VIANA, F.A.. *Obtenção de Novos Tensioativos a Partir de Óleos Vegetais: Processo, Caracterização e Avaliação Econômica*. Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1994.
- von SPERLING, M.. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, Vol. 1, Belo Horizonte, 1995.
- VOYUTSKY, S.. *Colloid Chemistry*, Mir Publishers, 1978.
- WALSH, A.R.; O'HALLORAN, J.. *Chromium Specification in Tannery Effluent - II. Specification in the Effluent and in a Receiving Estuary*, *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd., Vol. 30, N° 10, pp. 2401-2412, Grã Bretanha, 1996.

ANEXO I

ANEXO I

Solução Sintética 28 °C - HCl 8 M

TABELA I.1- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com a solução sintética e HCl (8M) a 28°C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	1.6317	0	0
0.5	0.7861	0.7303	0.6592
1	0.7598	0.7643	0.7032
2	0.7261	0.8097	0.7644
3	0.8114	0.6886	0.6196
6	0.4743	1.2356	1.4956
12	0.4498	1.2885	1.6103
18	0.4186	1.3604	1.7758
24	0.2755	1.7786	3.0164
30	0.2261	1.9764	3.8101
36	0.2089	2.0552	4.1727
48	0.1027	2.7652	9.1212

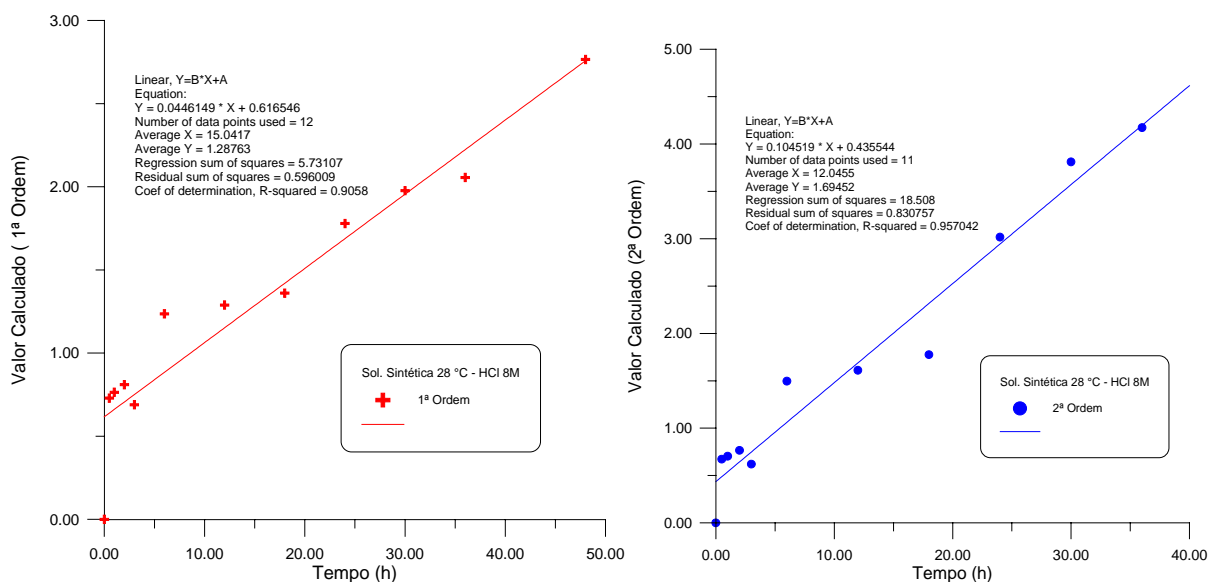


FIGURA I.1- Equações de 1ª e 2ª ordem para a sol. sintética e HCl (8M) a 28°C.

Solução Sintética 40 °C - HCl 8 M

TABELA I.2- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com a solução sintética e HCl (8M) a 40 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	1.5977	0	0
0.5	0.7707	0.729	0.6716
1	0.7383	0.772	0.7286
2	0.6557	0.8906	0.8992
3	0.3045	1.6576	2.658
6	0.2296	1.94	3.7297
12	0.1093	2.6834	8.5247
18	0.0861	2.9206	10.9863
24	0.0057	5.6268	173.2352
30	0.0291	4.0063	33.7642
36	2.8421E-16	36.2653	3.1584E+15
48	2.8421E-16	36.2653	3.1584E+15

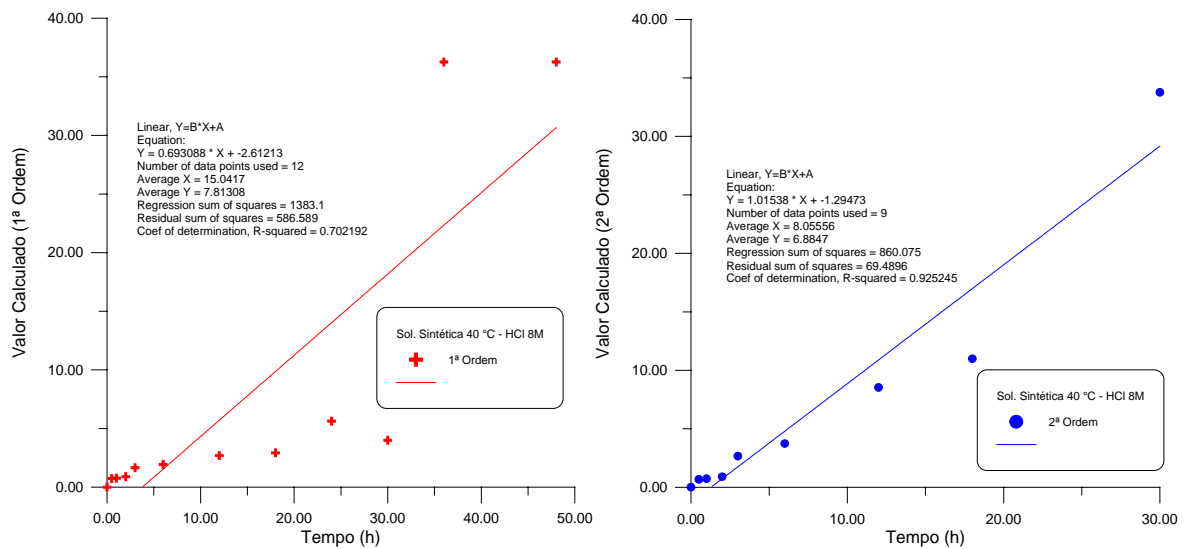


FIGURA I.2- Equações de 1ª e 2ª ordem para a sol. sintética e HCl (8M) a 40°C.

Solução Sintética 50 °C - HCl - 8M

TABELA I.3- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com a solução sintética e HCl (8M) a 50 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	1.6180	0	0
0,5	0.6716	0.8792	0.8709
1	0.6114	0.9731	1.0174
2	0.4504	1.2787	1.6019
3	0.2998	1.9092	3.5523
6	0.3441	1.5478	2.2877
12	0.1590	2.3197	5.6693
18	0.00	-	-
24	0.00	-	-
30	0.00	-	-
36	0.00	-	-
48	0.00	-	-

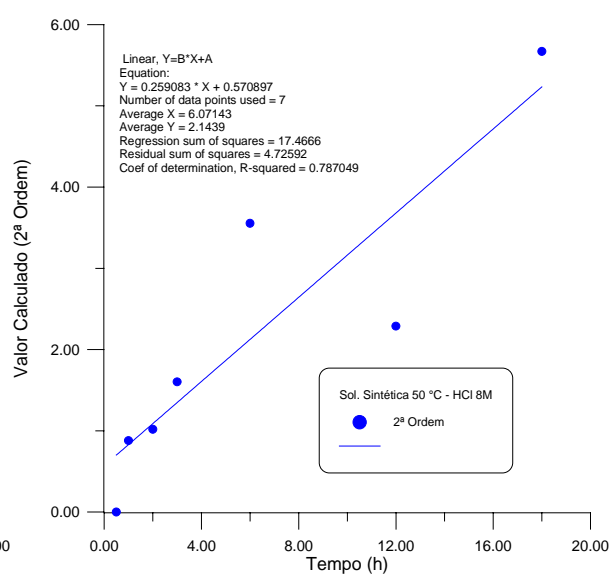
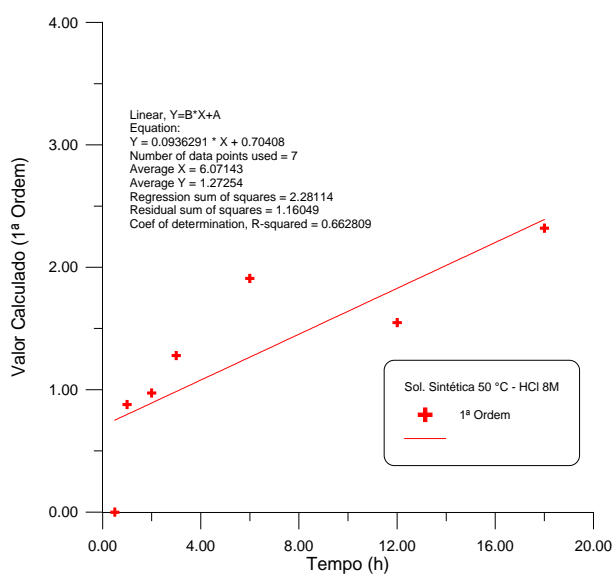


FIGURA I.3- Equações de 1ª e 2ª ordem para a sol. sintética e HCl (8M) a 50°C.

Efluente 28 °C - HCl 8M

Maria Carlense Paiva de Alencar Moura

TABELA I.4- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (8M) a 28 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	4.800	0	0
0.25	4.6891	0.0234	0.0049
0.5	4.6810	0.0251	0.0053
1	4.6339	0.0352	0.0075
2	4.3502	0.0984	0.0215
3	4.3051	0.1088	0.0239
6	4.0464	0.1708	0.0388
12	3.9451	0.1961	0.0451
18	3.5266	0.3083	0.0752
24	3.5146	0.3117	0.0762
30	3.5059	0.3114	0.0769
36	2.6088	0.6097	0.175
48	2.3774	0.7026	0.2123

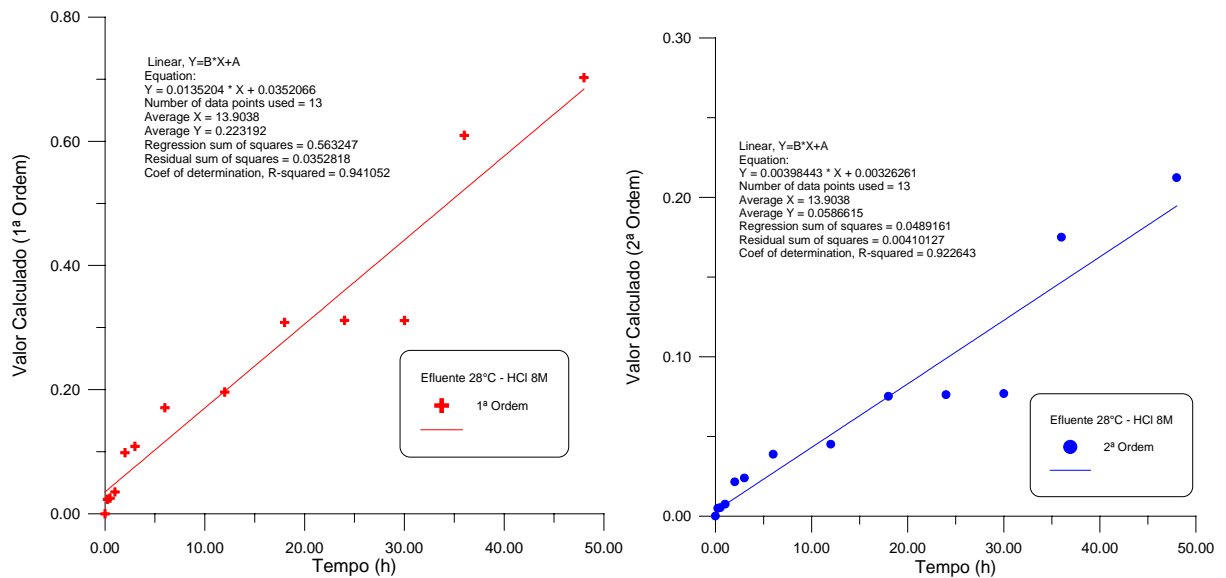


FIGURA I.4- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (8M) a 28°C.

Efluente 40 °C - HCl 8M

TABELA I.5- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (8M) a 40 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	4.800	0	0
0.25	4.6776	0.0258	0.0054
0.5	4.5398	0.0557	0.0119
1	3.5534	0.3007	0.073
2	3.2837	0.3796	0.0962
3	3.5309	0.3071	0.0749
6	3.1426	0.4236	0.1099
12	2.6126	0.6082	0.1744
18	1.9205	0.916	0.3124
24	1.5859	1.1074	0.4222
30	1.1664	1.4167	0.649
36	0.6840	1.9484	1.2536
48	0.5928	2.0915	1.4786

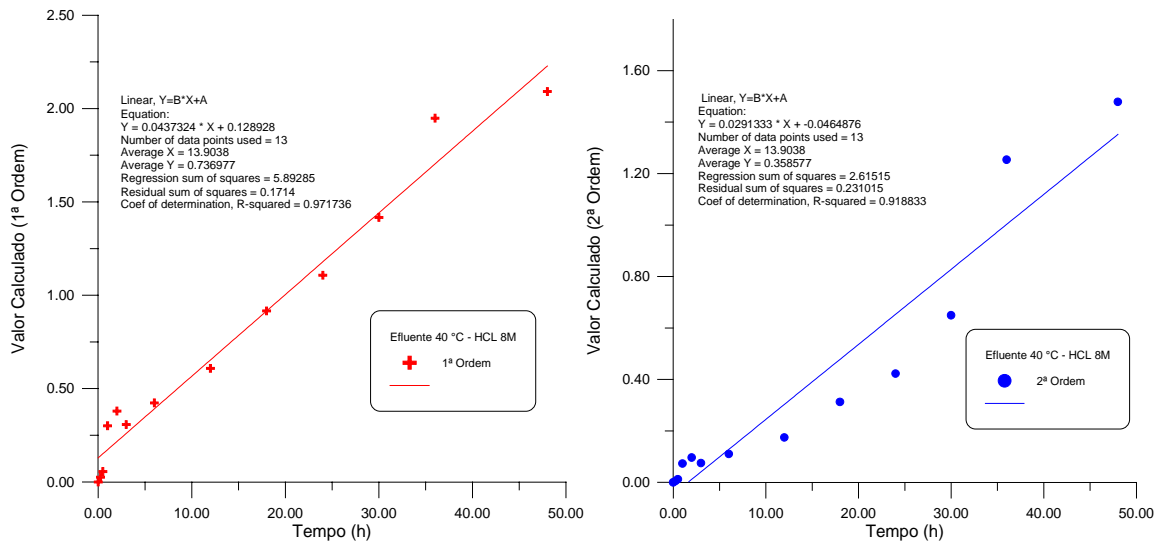


FIGURA I.5- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (8M) a 40°C.

Efluente 50 °C - HCl 8M

TABELA I.6 - Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (8M) a 50 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	4.800	0	0
0.25	4.6142	0.0395	0.0084
0.5	4.1808	0.1381	0.0308
1	3.1445	0.423	0.1097
2	2.7120	0.5709	0.1604
3	2.5858	0.6186	0.1784
6	1.9522	0.8997	0.3039
12	1.6339	1.0776	0.4037
18	0.7584	1.8452	1.1102
24	0.5856	2.1037	1.4993
30	0.4224	2.4304	2.1591
36	0.1992	3.1821	4.8117
48	0.1728	3.3242	5.5787

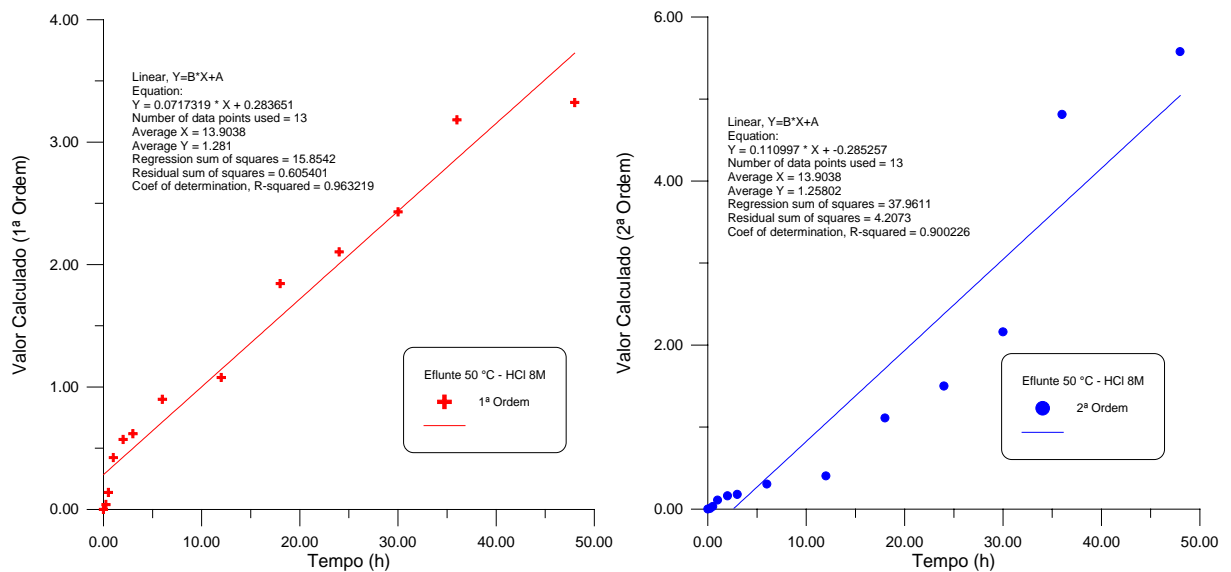


FIGURA I.6- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (8M) a 50°C.

Efluente 28 °C - HCl 10M

TABELA I.7- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (10M) a 28 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	4.800	0	0
0.25	4.5562	0.0521	0.0111
0.5	4.4381	0.0784	0.017
1	4.1203	0.1527	0.0344
2	3.3427	0.3618	0.0908
3	2.6611	0.5899	0.1674
6	2.3952	0.6951	0.2092
12	2.0654	0.8433	0.2758
18	1.6378	1.0753	0.4022
24	1.1309	1.4456	0.6759
30	1.1045	1.4692	0.6971
36	1.0200	1.5488	0.772
48	0.8227	1.7637	1.007

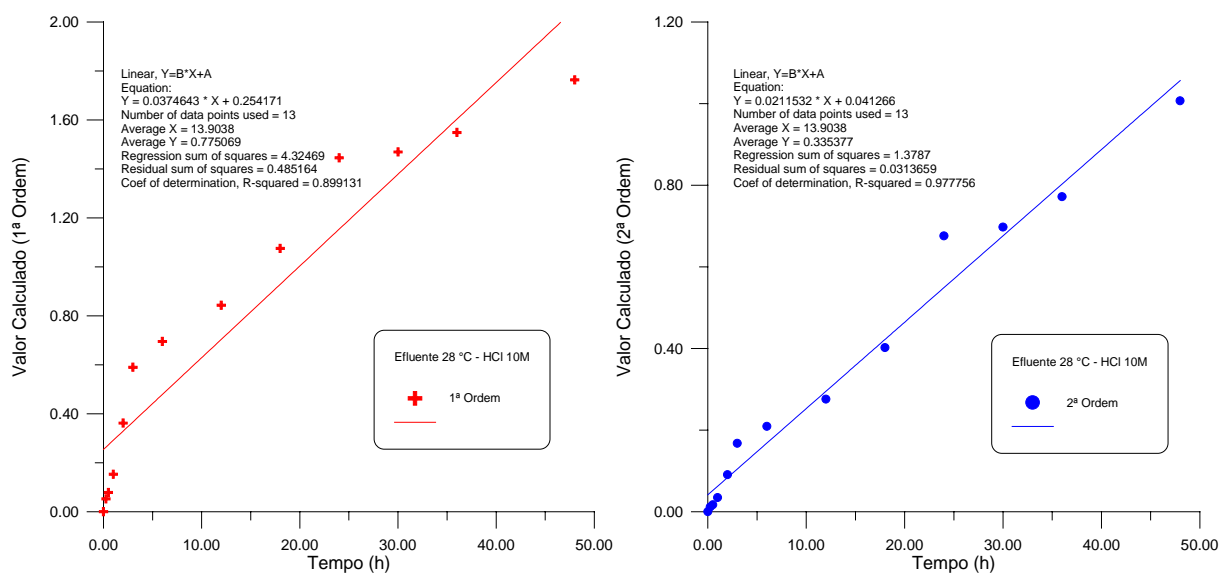


FIGURA I.7- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (10M) a 28°C.

Efluente 40 °C - HCl 10M

TABELA I.8- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (10M) a 40 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	4.800	0	0
0.25	4.5144	0.0613	0.0132
0.5	4.1338	0.1494	0.0336
1	2.8238	0.5305	0.1458
2	1.8648	0.9455	0.3279
3	1.6507	1.0674	0.3975
6	1.3080	1.3001	0.5562
12	1.0675	1.5033	0.7284
18	0.8688	1.7092	0.9427
24	0.4694	2.3248	1.9219
30	0.4795	2.3036	1.877
36	0.4032	2.4769	2.2718
48	0.3048	2.7567	3.0725

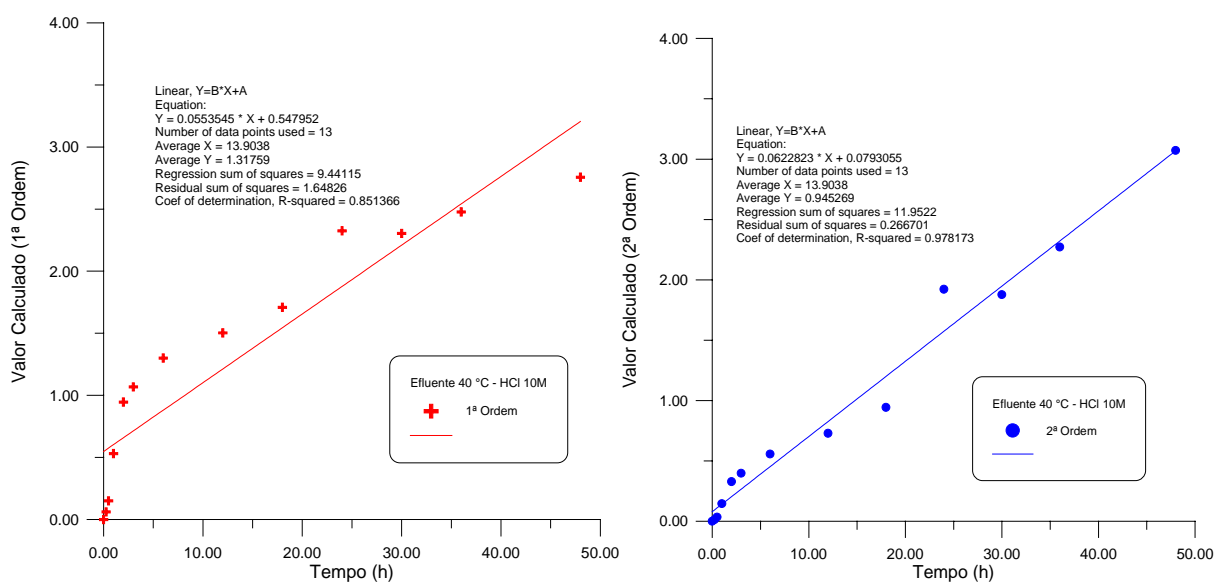


FIGURA I.8- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (10M) a 40°C.

Efluente 50 °C - HCl 10M

TABELA I.9- Valores calculados para equações de 1ª e 2ª ordem com o efluente e HCl (10M) a 50 °C.

TEMPO (H)	(a - x)	1ª ORDEM	2ª ORDEM
0	4.800	0	0
0.25	4.6267	0.0368	0.0078
0.5	2.3602	0.7099	0.2154
1	1.7314	1.0197	0.3692
2	1.7266	1.0225	0.3708
3	1.6229	1.0844	0.4078
6	1.0603	1.51	0.7348
12	0.9936	1.575	0.7981
18	0.9326	1.6383	0.8639
24	0.8784	1.6983	0.9301
30	0.6778	1.9576	1.2671
36	0.6931	1.9352	1.2344
48	0.7752	1.8232	1.0816

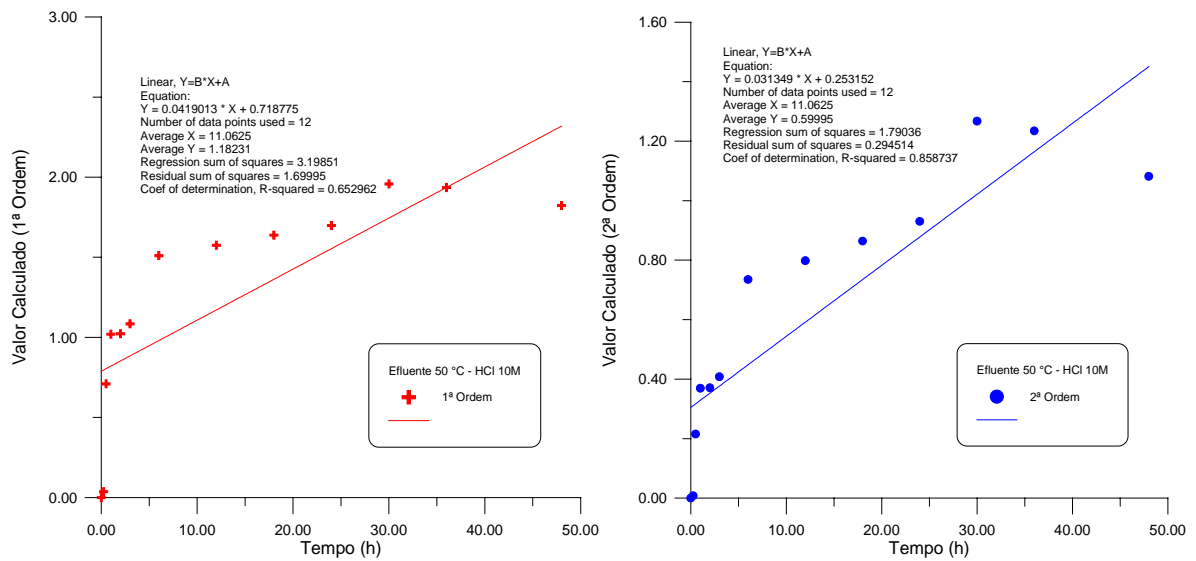


FIGURA I.9- Equações de 1ª e 2ª ordem para o efluente e HCl (10M) a 50°C.