

PROCESSO SIMPLIFICADO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES LÍQUIDOS DE ZINCAGEM ELETROLÍTICA
CONTENDO SOLUÇÕES DE CIANETO

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANDRÉA MOURA BERNARDES

Engenheira Química

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

Orientador: Dr. Adão Mautone

DEMAT - UFRGS

Banca Examinadora: Dr. Adão Mautone

DEMAT - UFRGS

Dr. Jorge Rubio

DEMIN - UFRGS

Dr. Sérgio João de Luca

IPH - UFRGS

Dr. Adão Mautone

Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

A meus pais, familiares e amigos por todo apoio e estímulo.

Ao Prof. Adão Mautone pela orientação, incentivo, e amizade prestados durante a execução deste trabalho.

Aos colegas Adriane Lawisch, Marcos Senna, José Pereira Neto, Luis Valderrama, Manolo Sampaio e Ana Luiza Sperb pela amizade, apoio, sugestões e estímulo permanentes.

Aos funcionários do LACOR, nas pessoas de Deyse Cabistani, Ivone Dadalt, Martin Bischoff, Desirée Tondo, Gilberto Lacerda, Ricardo Casal e Angela Guedes, bem como a todos que, através de companheirismo, estímulo e colaboração, auxiliaram na realização desse trabalho.

À Profª. Iduvirges Lourdes Müller e aos amigos do LAPEC pelo constante incentivo prestado.

Aos colegas, funcionários e professores do PPGEMM e a todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para a realização dos objetivos propostos.

Ao Centro de Ecologia da UFRGS, na pessoa de Maria Teresa Raya De Amazaray, pelas análises de zinco por Absorção Atômica.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

"De tudo ficaram três coisas: a certeza de que estamos começando, a certeza de que é preciso continuar e a certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar, fazer da interrupção um caminho novo, fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro."

Fernando Sabino

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
SIMBOLOGIA	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVIII
INTRODUÇÃO	XX
I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Poluentes gerados no processo de zincagem eletrolítica alcalina	2
1.3 Critérios e padrões para elementos poluentes ...	4
1.4 Compostos de cromo	7
1.5 Compostos com ligações C-N	8
1.6 Processo de tratamento dos efluentes da zincagem eletrolítica alcalina	8
1.6.1 Redução de cromo hexavalente	9
1.6.1.1 Influência do oxigênio dissolvido na redução de cromo hexavalente	21
1.6.1.2 Influência de outros íons presentes no efluente na redução de cromo hexavalente	28
1.6.2 Oxidação de cianeto	30
1.6.3 Neutralização e clarificação dos efluentes	42

	Pág.
II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
2.1 Materiais utilizados	54
2.1.1 Poluentes encontrados no processo de zin- cagem eletrolítica alcalina	54
2.1.2 Preparação dos efluentes	54
2.1.3 Reagentes químicos utilizados	55
2.1.4 Equipamentos empregados	55
2.2 Métodos empregados	56
2.2.1 Estudo do efluente com Cr^{+6}	56
2.2.2 Estudo do efluente com CN^-	58
2.2.3 Estudo da mistura de efluentes	61
III. RESULTADOS	64
3.1 Preparação dos efluentes	64
3.2 Estudo do efluente com Cr^{+6}	64
3.2.1 Variação do potencial redox com o tempo .	64
3.2.2 Potencial redox como função do pH	66
3.2.3 Variação do potencial redox com a concen- tração de Cr^{+6}	66
3.2.4 Redução de Cr^{+6} em meio alcalino	68
3.2.5 Curvas E_R x adição de agentes redutores .	69
3.2.6 Estudo da cinética de redução de Cr^{+6} ...	72
3.3 Estudo do efluente com CN^-	73
3.3.1 Variação do potencial redox com o tempo .	73
3.3.2 Potencial redox como função do pH	74
3.3.3 Variação do potencial redox com a concen- tração de CN^-	75
3.3.4 Variação do potencial redox com o pH em soluções com $7,4 \times 10^{-4}$ M Zn	77

	Pág.
3.3.5	Determinação do volume necessário de NaOCl para a oxidação de CN^- a CNO^- 79
3.3.6	Variação do potencial redox como função da adição de NaOCl 79
3.3.7	Estudo da cinética da oxidação do cianeto 81
3.3.8	Variação do potencial redox com a adição de $Na_2S_2O_4$ 94
3.3.9	Oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2 97
3.4	Estudo da mistura de efluentes 99
3.4.1	Variação de E_R com a adição de NaOCl em efluentes contendo ferro e cianeto 99
3.4.2	Estudo da cinética de oxidação de CN^- ... 100
3.4.3	Tratamento do efluente que contém ferro e cianeto 101
3.4.4	Estudo da cinética de redução de ferricianeto..... 103
3.4.5	Tratamento da mistura de efluentes 104
IV.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 107
4.1	Estudo do efluente com Cr^{+6} 107
4.1.1	Potencial redox como função do pH e da concentração de Cr^{+6} 107
4.1.2	Redução de Cr^{+6} em meio alcalino 109
4.1.3	Curvas E_R x adição de agentes redutores . 112
4.1.4	Estudo da cinética da redução de Cr^{+6} ... 112
4.2	Estudo do efluente com CN^- 113
4.2.1	Potencial redox como função do pH 113
4.2.2	Variação do potencial redox com a concentração de CN^- 114

	Pág.	
4.2.3	Variação do potencial redox como função da adição de NaOCl	117
4.2.4	Estudo da cinética da oxidação de cianeto	118
4.2.5	Variação do potencial redox com a adição de Na ₂ S ₂ O ₄	123
4.2.6	Oxidação de CN ⁻ a CNO ⁻ e a CO ₂ e N ₂	124
4.3	Estudo da mistura de efluentes	124
4.3.1	Variação de E _R com adição de NaOCl na presença de ferro e CN ⁻	124
4.3.2	Estudo da cinética de oxidação de CN ⁻ ..	125
4.3.3	Tratamento do efluente que contém ferro e cianeto	126
4.3.4	Tratamento do efluente misturado	126
4.4	Considerações finais	132
V.	CONCLUSÕES	135
VI.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	137
APÊNDICE:	I - Composições típicas dos banhos do processo de zincagem eletrolítica alcalina	138
	II - Análises químicas	139
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Poluentes gerados no Processo de Zincagem Eletrolítica Alcalina	3
Figura 2 - Distribuição de Cr^{+6} como função do pH	7
Figura 3 - Tempo para redução de Cr^{+6} pelo íon ferroso .	12
Figura 4 - Estudos sobre o efeito de dosagem de Fe^{+2} e pH na taxa de redução de Cr^{+6}	13
Figura 5 - Distribuição das espécies de sulfeto em função do pH	15
Figura 6 - Redução de Cr^{+6} por sulfeto	16
Figura 7 - Redução de Cr^{+6} por FeSO_4 e Na_2S em diferentes faixas de pH	17
Figura 8 - Redução de Cr^{+6} a Cr^{+3} em reatores abertos e fechados	25
Figura 9 - Redução de Cr^{+6} com diferentes consumos de Na_2SO_3 em reatores abertos e fechados	26
Figura 10 - Consumo de Na_2SO_3 versus Cr^{+6} reduzido	27
Figura 11 - Excesso de agente redutor necessário para a redução completa de Cr^{+6} em um reator aberto.	28
Figura 12 - Diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto	31
Figura 13 - Oxidação de CN^- a $\text{CO}_2 + \text{N}_2$	32
Figura 14 - Efeito do excesso de ClO^- na oxidação de CN^- a $\text{CO}_2 + \text{N}_2$	32

	Pág.
Figura 15 - Oxidação de KCNO em solução aquosa por NaOCl pelo volume de N ₂ liberado a 1 atm e 25°C	35
Figura 16 - NaOCl necessário para oxidar 1 mol de CNO ⁻	36
Figura 17 - Equilíbrio entre as espécies de cianetos complexos de ferro	38
Figura 18 - Processo de tratamento de efluentes com CN ⁻ de zincagem	40
Figura 19 - Solubilidade teórica como função do pH	44
Figura 20 - Diagrama de Pourbaix - Influência do pH sobre a solubilidade do Cr(OH) ₃ hidratado a 25°C	45
Figura 21 - Diagrama de Pourbaix - Influência do pH sobre a solubilidade do Fe(OH) ₃ a 25°C	45
Figura 22 - Diagrama de Pourbaix - Influência do pH na solubilidade do Zn(OH) ₂ a 25°C	46
Figura 23 - Sedimentação conjunta de metais	46
Figura 24 - Determinação do melhor pH para precipitação de metais por teste de Jarros	47
Figura 25 - Solubilidades teóricas de hidróxidos e sulfetos metálicos como função do pH	52
Figura 26 - Curva E _R x t - Determinação do tempo de resposta do potencial nos efluentes provenientes de cromatização	65
Figura 27 - Variação do E _R com o pH nos efluentes de cromatização	66
Figura 28 - Curva E _R x [Cr ⁺⁶] nos efluentes de cromatização azul e amarela	67

	Pág.
Figura 29 - Redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	70
Figura 30 - Curva E_R x ml agente Redutor - Redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4	71
Figura 31 - Estudo da cinética de redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 através da observação da variação de E_R com o tempo após a adição dos agentes redutores	72
Figura 32 - Curva E_R x t - Determinação do tempo de resposta do potencial no efluente proveniente da zincagem	73
Figura 33 - Variação do E_R com o pH no efluente da zincagem	74
Figura 34 - Curvas E_R x $[\text{CN}^-]$ no efluente da zincagem e em solução de NaCN P.A.	76
Figura 35 - Variação do E_R com o pH em uma solução de zincato e em uma solução preparada por diluição do efluente	78
Figura 36 - Oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2 com NaClO	80
Figura 37 - Curva E_R x t - Após adição de NaOCl - Estudo da cinética de oxidação de CN^-	82
Figura 38 - Curva pH x t - Após adição de NaOCl	83
Figura 39 - Curvas E_R x t - Estudo da cinética de oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2 com NaOCl através da observação da variação de E_R com o tempo em uma solução de NaCN 1 g/l (após a adição de NaOCl)	84
Figura 40 - Curvas E_R x t - Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml de NaCN 1 g/l	87

	Pág.
Figura 41 - Curvas E_R x t - Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml de NaCN 1 g/l	89
Figura 42 - Curvas E_R x t - Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml do efluente	91
Figura 43 - Curvas E_R x t - Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml do efluente	92
Figura 44 - E_R x ml $Na_2S_2O_4$ 10% - Remoção Cl_2 em excesso	95
Figura 45 - E_R x t - Remoção Cl_2 residual	96
Figura 46 - Tratamento do efluente com CN^-	98
Figura 47 - Oxidação de CN^- a CNO^- com NaOCl na mistura de 100 ml do efluente da decapagem + 100 ml do efluente da zincagem - pH = 8,5	99
Figura 48 - Estudo da cinética de oxidação de CN^- a CNO^- com NaOCl	100
Figura 49 - Tratamento do efluente com ferro e CN^-	102
Figura 50 - E_R x t - Após adição de $Na_2S_2O_4$ - Estudo da cinética de redução de ferricianeto	103
Figura 51 - Tratamentos do efluente misturado	106
Figura 52 - Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo-á- gua a 25°C	108
Figura 53 - Redução de Cr^{+6} com $Na_2S_2O_5$	112
Figura 54 - Distribuição dos complexos zinco-hidroxila em função do pH	114
Figura 55 - Domínio de estabilidade do hidróxido de zin- co a diferentes níveis de pCN	116
Figura 56 - Tratamento do efluente misturado	131
Figura 57 - Equipamento para destilação de amostra com CN^-	148

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Padrões de Emissão de Lançamento de Efluentes em diferentes Países	6
Tabela 2 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- em 100 ml de NaCN (1 g/l) - Figura 39	85
Tabela 3 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml de NaCN (1 g/l) - Figura 40	88
Tabela 4 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml NaCN (1 g/l) - Figura 41	90
Tabela 5 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml do Efluente - Figura 42	93
Tabela 6 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml do Efluente - Figura 43	93
Tabela 7 - Estudo da Variação do Potencial Redox com a adição de NaOCl (104,5 g/l) em 100 ml de NaCN (1 g/l)	117
Tabela 8 - Estudo da Variação do Potencial Redox com a adição de NaOCl (104,5 g/l) em 200 ml do efluente	118
Tabela 9 - Reações Prováveis dos Experimentos da figura 39	120

SIMBOLOGIA

CC	=	Coeficiente de correlação entre os pontos experimentais e a curva obtida por regressão linear ou monolog.
E	=	Potencial
E°	=	Potencial padrão
E_R	=	Potencial redox
f	=	Fator de correção da normalidade
F	=	Constante de Faraday
M	=	Massa
N	=	Normalidade
ND	=	Concentração não detectável
OD	=	Oxigênio dissolvido
PA	=	Produto químico para análise
R	=	Constante dos gases ideais
RL	=	Regressão linear
RM	=	Regressão monolog
SS	=	Sólidos sedimentáveis
t	=	Tempo
T	=	Temperatura absoluta
V	=	Volume
Z	=	Nº de oxidação
[]	=	Concentração

RESUMO

O presente trabalho propõe um método de tratamento dos efluentes de zincagem eletrolítica alcalina de peças de aço e/ou ferro fundido sem segregação dos diferentes tipos de águas residuais.

Inicialmente foram estudados, separadamente, efluentes sintéticos contendo cromo hexavalente e efluentes sintéticos contendo cianeto. Determinou-se nessas águas residuais a relação entre potencial redox e pH, potencial redox e concentração de poluentes, potencial redox e volume adicionado de agente redutor e/ou oxidante e estudou-se a cinética de reação entre Cr^{+6} e agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{FeSO}_4$), e CN^- e agente oxidante (NaOCl). Estabeleceu-se, então, o melhor processo de tratamento para cada um desses efluentes.

A partir dos resultados obtidos nesses estudos, determinou-se o melhor tratamento para a mistura dos efluentes do processo. Nesse caso considerou-se a oxidação de cianeto com NaOCl , a redução de cromo hexavalente em meio alcalino com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 e a precipitação de metais utilizando Separan AP 273 Premium como agente floculante como as etapas a serem seguidas.

Antes e após cada etapa do tratamento, determinou-se por análise química a concentração de poluentes no efluente.

Obteve-se, como efluente final, uma água residual com concentrações de ferro, zinco, cianeto e cromo abaixo dos limites de lançamento de poluentes determinados pela Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA).

ABSTRACT

The present work proposes a treatment of wastewater resulting from alkaline zinc electroplating of steel and/or cast iron pieces without segregation of the different wastewaters types.

Initially cyanide synthetic wastewaters and hexavalent chromium synthetic wastewaters were separately studied. The relationship between ORP and pH, ORP and pollutants concentration, ORP and reducing and/or oxidizing agent added volume was determined, and the reaction kinetics between Cr^{+6} and reducing agent ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{FeSO}_4$) and CN^- and oxidizing agent (NaOCl) was studied. The best treatment process for each one of these wastewaters was established.

From the results obtained in these studies, the best treatment for the process wastewaters mixture was determined. In this case the sequence of steps followed were cyanide oxidation with NaOCl , hexavalent chromium reduction at alkaline pH with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and FeSO_4 and metals precipitation with SEPARAN AP 273 Premium as flocculation agent.

Before and after each treatment stage, the wastewater pollutants concentrations were chemically analysed. It was obtained, as final wastewater, a treated solution with iron, zinc, cyanide and chromium concentrations below the pollutants

discharge limits determined by Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA).

INTRODUÇÃO

O processo de zincagem eletrolítica alcalina gera efluentes tóxicos contendo concentrações de poluentes, como cianeto, cromo, ferro e zinco, bem acima dos limites permissíveis de lançamento em águas naturais e/ou redes de esgotos.

Com a crescente preocupação relativa à preservação do meio ambiente, uma maior importância têm sido dada ao tratamento dos efluentes desse processo.

O sistema de tratamento convencional separa as águas residuais em quatro grupos: águas contendo cianeto, águas com cromo hexavalente, águas ácidas e alcalinas. O tratamento é realizado em separado e esses efluentes só são reunidos para neutralização e descarte.

Mas indústrias de pequeno e médio porte encontram dificuldades na segregação de águas, especialmente em processos industriais com tambores rotativos, onde há um grande arraste de poluentes entre os efluentes. E, desse modo, encontramos, por exemplo, no efluente que contém cianeto, uma certa concentração de cromo hexavalente. Como essa água residual não sofre qualquer tratamento para Cr^{+6} , encontramos no efluente final uma $[\text{Cr}^{+6}]$ superior à máxima permitida.

Este trabalho propõe um método de tratamento conjunto dessas águas residuais, sem segregação dos efluentes, de modo a

obter-se um efluente final dentro dos limites de emissão de poluentes estabelecidos pela Secretaria Especial do Meio Ambiente.

Nesse sentido, consideramos a zincagem eletrolítica alcalina de peças de aço e/ou ferro fundido, por ser esse o caso mais comum, e o processo com alta concentração de cianeto, por ser esse o caso mais crítico. Entretanto, as conclusões estabelecidas nesse estudo podem ser aplicadas também para processos com médias e baixas concentrações de cianetos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Generalidades

Revestimentos de zinco são empregados industrialmente na proteção de ferros fundidos e aços comuns expostos aos meios usuais: atmosfera, águas e solos.^{1,2,3,4} Devido ao seu potencial bastante ativo ($E^{\circ} \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0,763\text{V}$), o zinco atua como anodo de sacrifício quando depositado, por exemplo, sobre o aço e corroi-se preferencialmente, protegendo catodicamente o metal base.² A aplicação de tratamentos posteriores, como a cromatização, realça o aspecto decorativo do revestimento de zinco e melhora a sua resistência à corrosão.⁴

O zinco pode ser depositado a partir de soluções com diferentes composições. De uma maneira geral, há dois tipos de banhos de zinco: os que utilizam eletrólitos ácidos e os que usam eletrólitos alcalinos.^{1,3,5,6,7,8,9} Entre os eletrólitos alcalinos encontramos soluções de alto, médio e baixo cianeto. As soluções de alto cianeto - o banho alcalino mais convencional e antigo - ainda são muito usadas, embora a concentração de cianeto seja elevada, devido à excelente qualidade dos eletrodepósitos, à simplicidade de operação e à facilidade de controle.⁸

Assim, sendo a zincagem eletrolítica alcalina um processo bastante usado, estudos começaram a ser realizados visan-

do o tratamento dos efluentes tóxicos deste processo. Apesar do volume de água residuária produzido nessa indústria não ser muito elevado, quando comparado a outros tipos de indústria, seus efluentes sempre contêm substâncias tóxicas, corrosivas e depletivas de oxigênio em quantidades consideradas intoleráveis.¹⁰

1.2 Poluentes Gerados no Processo de Zincagem Eletrolítica Alcalina

As etapas pelas quais passa uma peça a ser zincada e os efluentes líquidos gerados por esse processo encontram-se na figura 1.

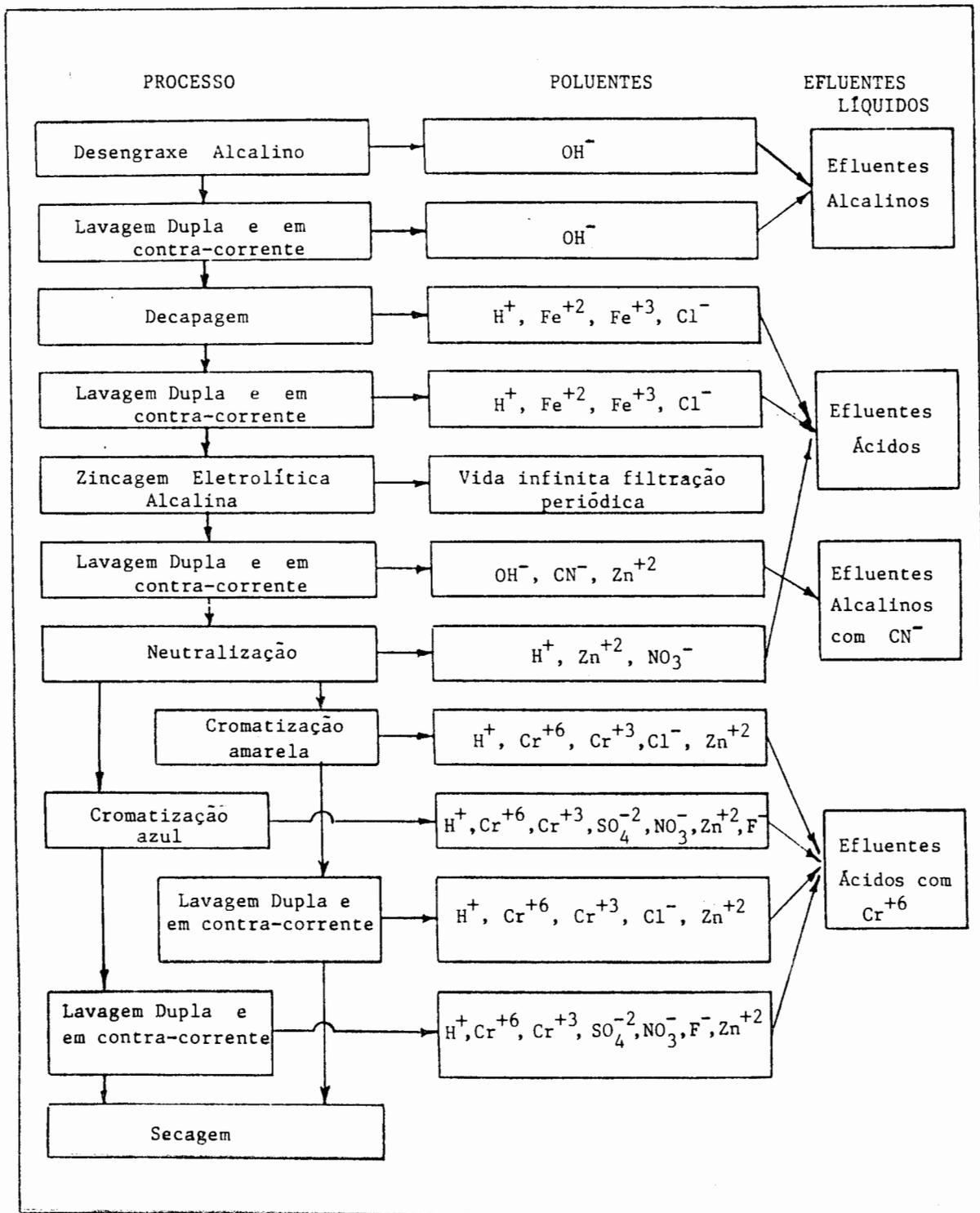


FIGURA 1 - Poluentes gerados no processo de zincagem eletrolítica alcalina.

1.3 Critérios e Padrões para Elementos Poluentes

Concentrações da ordem de 1 ppm de compostos de cromo e 0,1 ppm de cianeto já são fatais para alguns peixes e causam danos irreparáveis ao equilíbrio da vida animal, reduzindo a atividade de bactérias e protozoários. Sais de ferro captam o oxigênio dissolvido nas águas inibindo a existência de organismos vivos. Altas concentrações de zinco inibem o crescimento de moluscos e ocasionam alterações no desenvolvimento de larvas de peixes^{11,12, 13, 14, 15}. Assim o tratamento dos efluentes da zincagem eletrolítica alcalina tem como objetivo o descarte de águas limpas, com pH próximo da neutralidade e com concentrações de compostos de cromo, ferro, zinco e cianeto dentro dos padrões de emissão estabelecidos pela Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA).

Em termos de legislação, no Brasil os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, quando obedecerem aos critérios e padrões estabelecidos pela SEMA através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986¹⁶. Para o Rio Grande do Sul, esses critérios são definidos pela Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (SSMA), através do Departamento do Meio Ambiente (DMA), e apresentados na Norma Técnica - SSMA nº 01/89¹⁷. Para Porto Alegre, os despejos industriais poderão ser lançados no coletor público cloacal, desde que sejam previamente tratados e que a qualidade do efluente esteja dentro das exigências estabelecidas pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE)¹⁸, quando o coletor público for conduzido a uma estação de tratamento de esgotos

(ETE). Quando o coletor público não for provido de ETE, o padrão do efluente deverá estar de acordo com as normas da Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SMAN)¹⁹ apresentadas no Decreto Municipal nº 9331/88.

Os padrões brasileiros estão baseados nos padrões americanos de 1972. Além desses, os padrões canadenses, britânicos, alemães, escandinavos, com algumas exceções, baseiam-se também na pesquisa científica feita pela Environmental Protection Agency (EPA) dos Estados Unidos¹².

A tabela 1 apresenta os padrões de emissão de lançamento de efluentes para diferentes países.

TABELA 1: Padrões de emissão de lançamento de efluentes em diferentes países

PARÂMETROS	P A I S E S										
	B R A S I L				EUA	JAPÃO	FRANÇA	INGLATERRA	ALEMÁNIA	CANADÁ	
	PADRÕES FEDERAIS (SEMA)	PADRÕES ESTADUAIS - RS - (DMA)	PADRÕES MUNICIPAIS - POA - (DMAE)								
			Sem sobre- taxa	Com sobre- taxa							
Cr ⁺⁶	0,5	0,1	0,1	1,0	0,5	0,5	ND	-	0,5	-	
Cr ⁺³	2,0	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	
Cr Total	-	0,5	0,1	5,0	0,5	2,0	-	-	2,0	1,0	
Fe	15,0	10,0	15,0	45,0	10,0 a 15,0	10,0	-	1,0	2,0	-	
Zn	5,0	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	5,0	1,0	3,0	2,0	
CN ⁻ Total	0,2	0,2	0,2	1,0	0,2	-	-	1,0	-	3,0	
CN ⁻ Livre	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	
F ⁻	10,0	10,0	10,0	15,0	10,0	-	-	-	-	-	
SO ₄ ⁻²	-	-	-	-	400,0	-	-	-	-	-	
NO ₃ ⁻	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	
Cl ₂ Livre	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	
Óleos e gra- zas minerais	-	10,0	100	-	20,0	-	-	-	-	-	
OD (%)	-	-	-	-	50,0	-	-	-	-	-	
pH	5 a 9	6 a 8,5	5 a 9	5 a 9	5 a 9	6 a 9	5 a 9	6 a 9	6 a 9	6 a 9,5	
T (°C)	40	40	40	-	40	-	-	-	-	-	
SS (ml/1- 1 h Imhoff)	1,0	1,0	10	20	1,0	-	-	-	-	-	
Referências	16	17	18	19	12,20,21	12	12,21	21	21	22	

1.4 Compostos de Cromo

O cromo apresenta vários estados de valência e o estado de valência máximo é o +6. O estado de valência mais estável é o +3. Cromo +4 e +5 podem ser intermediários instáveis em reações dos estados de oxidação estáveis +3 e +6 do cromo com agentes oxidantes e redutores respectivamente ^{23,25,26,27,29}.

Cr^{+6} é solúvel em qualquer pH. Cr^{+3} é insolúvel ⁵ em $6 < \text{pH} < 10$.

Uma solução com coloração amarela contém ácido crômico (H_2CrO_4) e ácido dicrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ²³. Os sais correspondentes, cromatos e dicromatos, são muito estáveis ^{23,24}.

A figura 2 apresenta a distribuição de várias espécies de Cr^{+6} para concentrações de cromo total comumente encontradas em efluentes de galvanoplastia - 5,2 e 10,4 mg/l ²⁸.

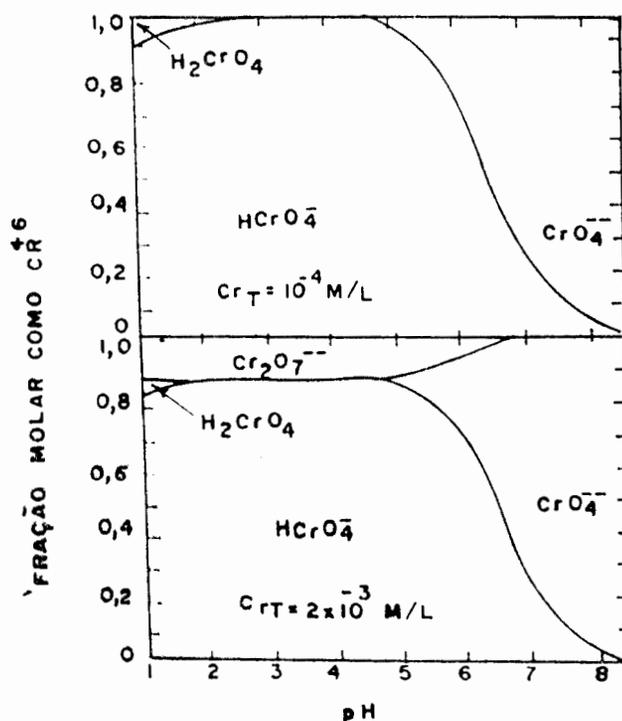


FIGURA 2 - Distribuição de Cr^{+6} como função do pH ²⁸

1.5 Compostos com ligações C-N

O termo cianeto refere-se a todos os grupos CN presentes em compostos de cianeto e que podem ser determinados como íon CN^- por métodos conhecidos³⁰.

Os cianetos apresentam variados graus de atividade química. Os cianetos simples transformam-se facilmente em HCN. Muitos dos cianetos metálicos como de Cd, Cu, Ni e Zn dissociam-se quase que instantaneamente. Os complexos de ferro-cianeto, sob condições semelhantes apresentam maior resistência à decomposição a HCN^{30,31}.

HCN é um líquido volátil, incolor, com odor de amêndoa amarga^{23,31}. É completamente miscível com água, álcool e éter. É facilmente libertado de seus sais pela ação de ácidos fracos²³:



Como consequência, nas dissoluções aquosas de cianeto percebe-se sempre um certo odor de HCN²³.

O íon cianato CNO^- é instável em pH neutro e ácido, mas estável em $\text{pH} > 12$ ³¹. Os cianatos são estáveis, especialmente os dos metais alcalinos²³.

CNCl é um gás tóxico e de limitada solubilidade. Em pH alcalino CNCl hidroliza para CNO^- . Essa hidrólise depende do pH e do tempo. Em $\text{pH} = 9$, sem excesso de cloro presente, o CNCl pode persistir por 24 horas³¹.

1.6 Processo de tratamento dos efluentes da zincagem eletrolítica alcalina

Existe uma variedade muito grande de processos de tratamento de despejos desse tipo. Entre outros destacam-se: troca iônica, flotação, osmose reversa, adsorção com carvão ativo e processos de precipitação. De maneira geral a escolha de um dos processos para uma situação específica dependerá dos custos envolvidos no tratamento e do grau de remoção requerido nas condições específicas de cada indústria¹⁰.

O tratamento mais comum desses efluentes consiste na redução de cromo hexavalente a cromo trivalente, oxidação de cianeto a cianato e a dióxido de carbono e nitrogênio com precipitação dos metais pesados.

Os próximos itens deste estudo detalharão cada uma das etapas do tratamento convencional das águas residuais desse processo, apresentando as condições e reagentes adequados a sua realização.

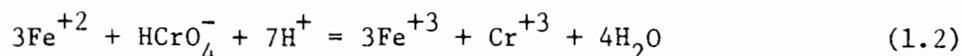
1.6.1 Redução de cromo hexavalente

Metais pesados em solução formam rapidamente hidróxidos ou sulfetos, com exceção de Cr^{+6} que não forma estes compostos nas condições normais de temperatura e pressão^{32,33}. O cromo requer, então, um passo adicional de tratamento para reduzir o íon da forma hexavalente para o estado trivalente^{5, 6, 11, 15, 21, 32, 33, 34, 35, 36}.

Maruyama et alii³⁷ realizaram a sedimentação e filtração de Cr^{+6} sem antes reduzi-lo a Cr^{+3} e comprovaram a pouca eficiência do processo. Os autores observaram que o tratamento com carvão ativo é eficaz, mas a redução para a forma trivalente com subsequente precipitação permaneceu sendo a alternativa mais significativa.

A maioria dos trabalhos publicados refere-se à redução de Cr^{+6} em pH ácido. Os agentes redutores podem ser compostos de enxofre como sulfato ferroso, bissulfito ou metabissulfito de sódio e dióxido de enxofre, além de ferro metálico. Essa reação é razoavelmente rápida e a taxa de reação diminui logaritmicamente com o aumento de pH ^{5,6,11,15,21,28,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53}. De acordo com a maioria dos autores ^{5,6,11,21,35,36,37,39,40,41,43,44,45} o pH ideal para esta reação é $\text{pH} \leq 3$.

Aldrich ^{32,33} mostra a dependência da taxa de reação da redução de Cr^{+6} com Fe^{+2} com o pH citando o trabalho de Espenson ^{25,26}:



$$\frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = \frac{-[\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{H}^+]^3 (K_1[\text{HCrO}_4^-] + K_2[\text{HCrO}_4^-]^2)}{[\text{Fe}^{+3}]} \quad (1.3)$$

onde $K_1 = 2,1 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-4} \cdot \text{l}^4 \cdot \text{s}$ e $K_2 = 7,3 \times 10^{-11} \text{ mol}^{-5} \cdot \text{l}^5 \cdot \text{s}$

Espenson ^{25,26} trabalhou em condições muito ácidas e assumiu então a concentração de Fe^{+3} como constante e independente do pH ^{28,32}.

A taxa de reação (1.3) é de 3ª ordem com relação à concentração do íon hidrogênio $[\text{H}^+]$. Então foi assumido que a redução de Cr^{+6} é lenta na ausência de condições ácidas ^{32,33}.

Contrariando a equação de Espenson (1.3) ^{25,26}, e muitos dos outros autores citados ^{5,6,11,21,28,34,35,36,37,39,40,41,42,43,44,45}, os quais afirmam que a redução de Cr^{+6} a Cr^{+3} só pode ocorrer em $\text{pH} \leq 3,0$, o trabalho de Termaath e Higgins ³⁸,

⁵⁴ indica que Cr^{+6} pode ser rapidamente reduzido em $\text{pH} = 8,0$. Essa discrepância é explicada em função da dependência da solubilidade do íon férrico com a concentração de hidróxido ^{32,33}:



Usando o produto de solubilidade — $K_{ps} = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3$ —, a constante de dissociação para a água — $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$ —, e combinando e substituindo valores na taxa de reação de Espenson (1.3), temos uma expressão independente do pH:

$$\frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = \frac{-[\text{Fe}^{+2}]^2 K_w^3 [K_1[\text{HCrO}_4^-] + K_2[\text{HCrO}_4^-]^2]}{K_{ps}} \quad (1.5)$$

Assim, o trabalho de Higgins²⁸ abriu toda a faixa de pH para reações de redução de cromo hexavalente³³. A expressão da taxa de reação de Espenson é, então, independente do pH quando a concentração de Fe^{+3} é controlada pela solubilidade do hidróxido ²⁸.

Outras expressões foram desenvolvidas para relacionar tempo e grau de tratamento para várias condições iniciais. Estas expressões estão representadas na figura 3 para uma $[\text{Cr}^{+6}]$ inicial de 60 ppm e várias doses de excesso de Fe^{+2} . Para concentrações altas e moderadas de Cr^{+6} a reação é rápida, com a $[\text{Cr}^{+6}]$ reduzida a menos de 5 ppm em 1 minuto para todas as adições (estequiométricas ou maiores) de Fe^{+2} . Para as doses estequiométricas de Fe^{+2} ($[\text{Fe}^{+2}]$ excesso = 0), a reação fica bem mais lenta em pequenas concentrações de Cr^{+6} . Uma hora é exigida para alcançar-se 0,65 ppm e 200 horas para 0,05 ppm (limite máximo da EPA). A taxa de reação pode ser aumentada pela adição de excesso de Fe^{+2} . A adição de 10 mg/l de excesso de Fe^{+2} reduz o tempo de reação e alcança-se 0,05 mg/l em 14 minutos²⁸.

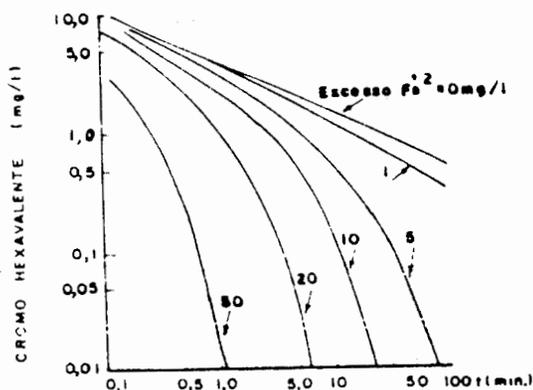
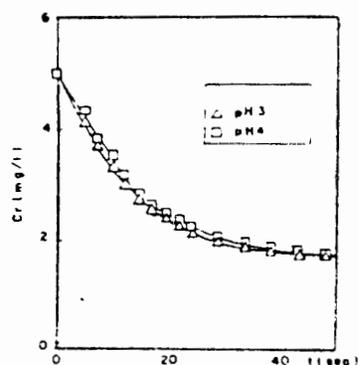


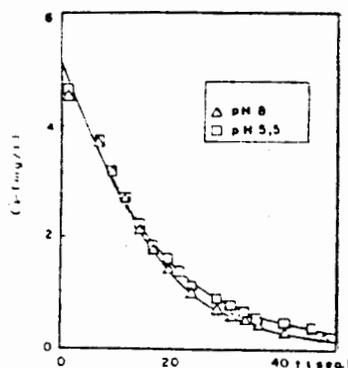
FIGURA 3 - Tempo para redução do Cr^{+6} pelo íon ferroso (Cr^{+6} inicial 60 mg/l) ²⁸

A expressão de Espenson (1.3) está baseado na reação do HCrO_4^- , pois esta é a espécie predominante de cromo hexavalente em meio ácido. Mas em meio-alcalino, como já foi indicado na figura 2, a espécie predominante é CrO_4^{2-} . Esta mudança de espécie predominante pode acarretar alterações na taxa de reação demonstrada na figura 3. Assim, Higgins ²⁸ realizou estudos para determinar os efeitos da dosagem do íon ferroso e do pH na taxa de redução do Cr^{+6} . Apesar da taxa de reação ser mais rápida em pH 3 e 4, os estudos mostraram que Cr^{+6} e Fe^{+2} não reagem estequiometricamente nessa faixa de pH. A reação foi de 5,0 mg/l a 1,7 mg/l de Cr^{+6} quando quantidades equivalentes de Fe^{+2} e Cr^{+6} foram utilizadas, e de 5,0 mg/l a 0,6 mg/l quando um excesso de 16 mg/l de Fe^{+2} foi usado. Em pH > 5, entretanto, a reação estava quase completa nas várias concentrações de Fe^{+2} utilizadas (entre estequiométrica e 2 vezes a estequiométrica), indo de 5 mg/l a 0,1 mg/l em todos os casos. A figura 4 apresenta alguns dos resultados. Esta figura mostra que a reação ocorre mais rapidamente do que prevê a expressão de Espenson.

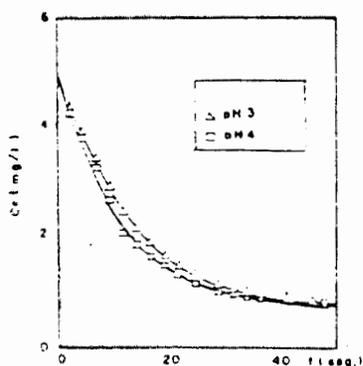
Todas as reações testadas estavam completas em 60 segundos, enquanto as curvas derivadas da expressão de Espenson indicavam de 5 a 30 minutos para doses estequiométricas de Fe^{+2} . A diferença deve, então, ser causada pela troca no mecanismo de reação devido à presença de CrO_4^{-2} em pH mais elevado ²⁸.



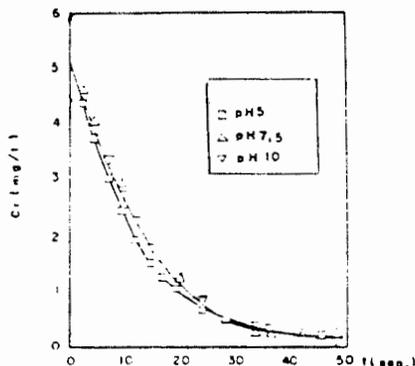
A) Redução estequiométrica de Cr^{+6} com Fe^{+2}



B) Redução estequiométrica de Cr^{+6} com Fe^{+2}



C) Redução de Cr^{+6} com Fe^{+2} [Fe^{+2}] = 2 x estequiométrica

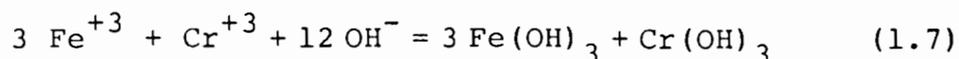
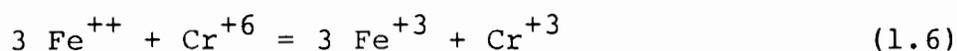


D) Redução de Cr^{+6} com Fe^{+2} [Fe^{+2}] = 2 x estequiométrica

FIGURA 4 - Estudos sobre o efeito da dosagem de Fe^{+2} e pH na taxa de redução de Cr^{+6} . ²⁸

Com estes experimentos os autores citados como Higgins et alii^{28,38,54} e Aldrich^{32,33} afirmaram que cromo hexavalente pode ser reduzido com eficiência por sulfato ferroso em pH alcalino. Ambos^{28,32,33} afirmam que a redução se completa com quantidades estequiométricas de FeSO_4 . Lanouette⁵¹ também refere-se à redução alcalina de Cr^{+6} e fez menção ao uso de 17 partes de FeSO_4 /parte de Cr^{+6} em pH igual a 8,5⁵¹.

Entretanto, a utilização de sulfato ferroso como agente redutor apresenta o inconveniente de grande produção de lodo. Para precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ teremos as seguintes reações^{32,33}:



Assim, para cada mol de cromo reduzido e precipitado, 3 moles de ferro são oxidados e precipitados. Então, mesmo sem considerar a água de hidratação, o lodo resultante da formação do hidróxido de ferro é 3 vezes maior do que o do hidróxido de cromo³³.

Uma substância alternativa, sulfeto, tem sido usada com diferentes graus de sucesso para evitar esse lodo de hidróxido férrico. Entretanto, existe o problema de que o cromo não forma prontamente um sulfeto^{32,33}.

A distribuição das espécies de sulfeto encontra-se na figura 5^{32,33}.

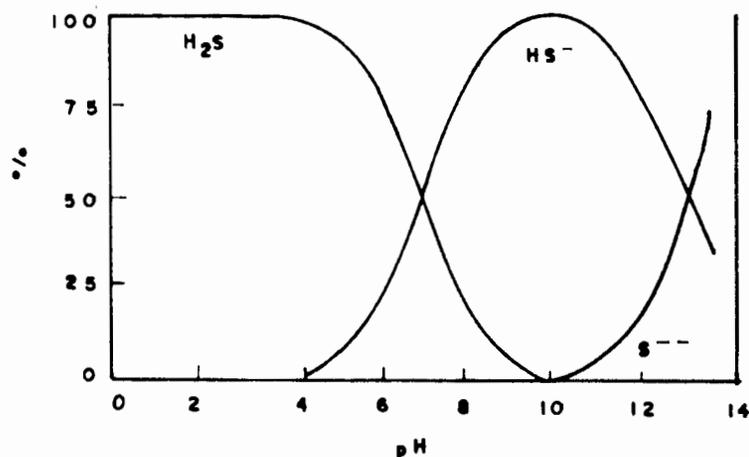
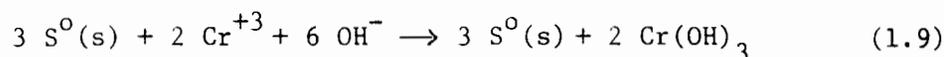
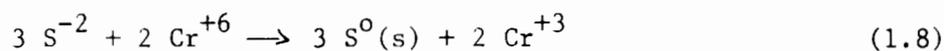


FIGURA 5 - Distribuição das espécies de sulfeto em função do pH^{32,33}.

Na faixa ácida ($\text{pH} < 4$), os sulfetos existem como sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás nocivo e tóxico. Apesar disso, métodos para redução com sulfeto em meio ácido foram desenvolvidos. Este método pode ser escrito como^{32,33}:

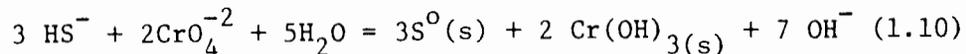


O volume teórico de lodo produzido nesta reação é de 2 moles de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (206 g) e 3 moles de S^0 (96 g).

Assim, os sulfetos contribuem com menos da metade do lodo produzido pelo hidróxido de cromo³³.

Uma redução alcalina de cromoiria formar HS^- ou S^{--} . Isso iria trazer benefícios de menos lodo e ainda o controle do gás sulfeto de hidrogênio^{32,33}.

Higgins²⁸ indica que a redução de Cr^{+6} com sulfeto em meio neutro ou alcalino seria:



Essa reação é muito lenta em meio alcalino. Estudos realizados por Higgins²⁸ indicaram que sulfeto era ineficaz na redução de Cr^{+6} , como indica a figura 6.

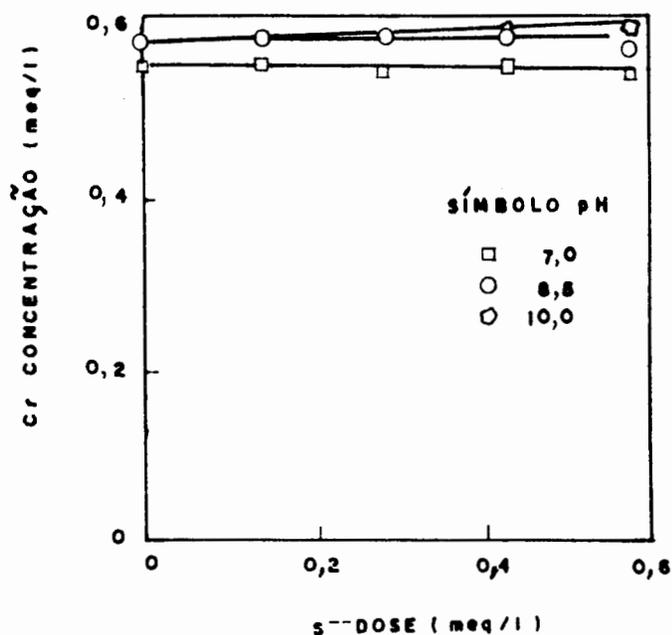
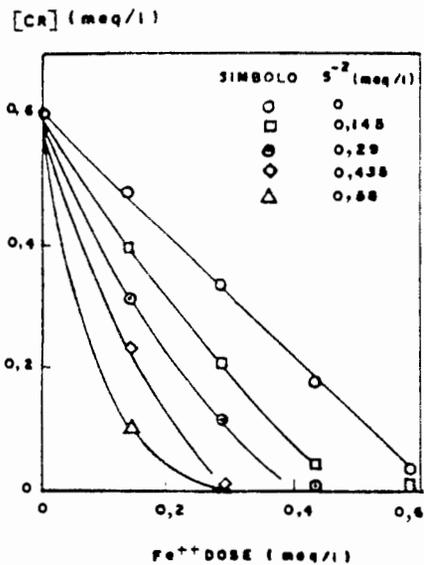
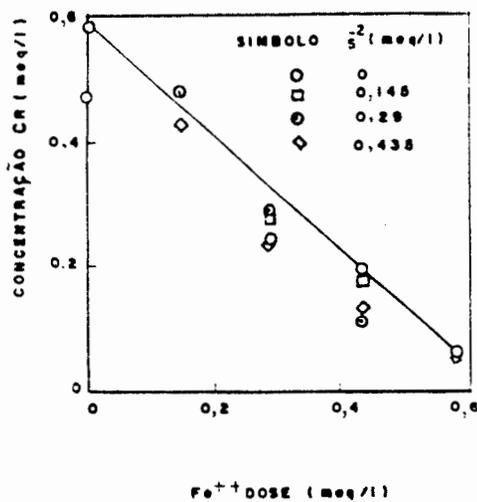


FIGURA 6 - Redução de Cr^{+6} por sulfeto.²⁸

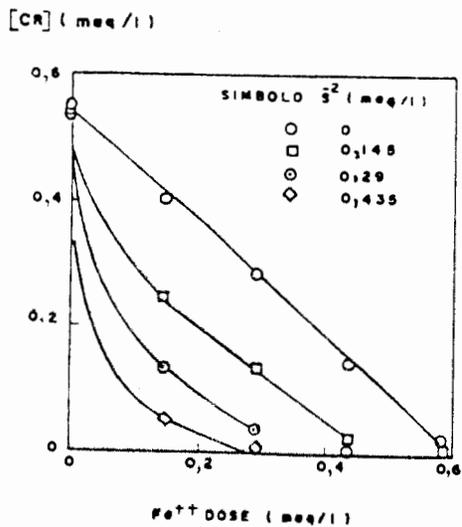
Entretanto, quando o íon ferroso é utilizado como coagulante junto com sulfeto, Cr^{+6} é reduzido. E também sulfeto ferroso recentemente precipitado efetivamente reduz Cr^{+6} em pH alcalino. Os estudos de Higgins²⁸ mostraram que o ferro III oxidado precipita como hidróxido e auxilia na floculação dos sólidos produzidos no processo. A figura 7 apresenta os trabalhos de Higgins²⁸ sobre a redução de cromo por sulfato ferroso e sulfeto de sódio.



A) pH = 7



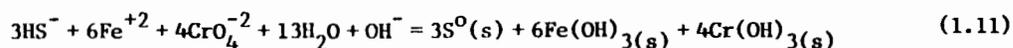
B) pH = 10



C) pH = 5,5

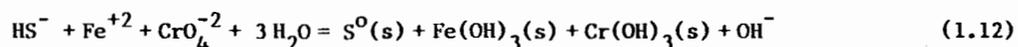
FIGURA 7 - Redução de Cr^{+6} por $FeSO_4$ e Na_2S em diferentes faixas de pH.²⁸

A reação assumida para doses equivalentes dos íons ferroso e sulfeto em pH neutro é:²⁸



Esta reação é favorecida pelo aumento da alcalinidade $(\text{OH})^-$.

Esta vantagem se perde para maiores relações de íons sulfeto para ferroso. Para uma reação onde 2 equivalentes de sulfeto são combinados com um equivalente de ferroso, a seguinte reação resulta em pH alcalino²⁸:



Esta reação é favorecida em pH ácido. Assim a combinação de íons sulfeto com ferroso é mais efetiva em pH neutro.

Então, de acordo com Higgins²⁸, o íon sulfeto complementa a ação do íon ferroso na redução de Cr^{+6} . O íon sulfeto é ineficaz sozinho e uma alta taxa de íon sulfeto/íon ferroso também não apresenta bom rendimento²⁹.

Higgins²⁸ afirma que FeSO_4 é exigido como catalisador e que controla os odores característicos do sulfeto pela precipitação do excesso deste reagente. O aumento na proporção de sulfeto resulta em menor formação de sólidos mas em maior tempo de reação e em grande odor de sulfeto.

Os precipitados de sulfeto se formam rapidamente mas são finamente divididos e mais difíceis de remover do que os lodos melhor flocculados de hidróxido ferroso. O ideal é utilizar-se uma combinação de FeSO_4 e Na_2S que produza um sólido facilmente removível e menor produção de lodo²⁸.

No processo de tratamento realizado por Higgins²⁸ o pH era controlado após a adição dos reagentes químicos.

O controle para o tratamento de Cr^{+6} pode ser realizado por análise colorimétrica²⁸.

Aldrich^{32,33} investigou a possibilidade de redução de Cr^{+6} com sulfeto tratando uma solução de 50 mg/l de Cr^{+6} em água destilada com várias dosagens de íons sulfeto e ferroso. Além disso, o pH foi variado para investigar o seu efeito na qualidade do precipitado e no volume de lodo resultante. A porcentagem de íon ferroso versus a porcentagem de íon sulfeto está baseado em 1 meq de agente redutor/meq de Cr^{+6} .

Aldrich³³ realizou diferentes experimentos com níveis iniciais de pH de 1,5; 3,5; 8,0 e 10,0. Esses níveis foram alcançados com a utilização de NaOH. Após a redução, qualquer ajuste adicional de pH foi realizado também com NaOH. Todas as precipitações foram realizadas com pH = 8,0.

Uma vez o pH ajustado, as substâncias redutoras eram adicionadas. Primeiro o sulfeto de sódio era adicionado em dosagens inteiras. Depois o sulfato ferroso era adicionado em doses de meio ml até que a cor amarela de Cr^{+6} mudasse para o azul característico de Cr^{+3} . A solução era então testada usando difenilcarbazida pelo método do "Standard Methods"³⁰. A adição de sulfato ferroso continuava até que nenhuma reação de DFC fosse observada. A solução prosseguia sendo agitada por 30 minutos após o final da redução. Depois cessava a agitação e os flocos sedimentavam³³.

Como reação padrão, Aldrich^{32,33} escolheu a redução ácida (pH = 1,5) com FeSO_4 e subsequente precipitação em pH =

8,0 como hidróxido. Mas o volume de lodo produzido nesta reação é enorme quando comparado ao volume de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. O lodo produzido pela redução com 100% de Na_2S é bem menor, mas neste caso (pH ácido) temos a produção de H_2S . O melhor resultado foi alcançado com dosagens de 10 a 20% de FeSO_4 e em pH entre 8 e 10. Deste modo temos uma produção de lodo 60 a 70% menor do que na redução com sulfato ferroso puro e o odor de H_2S é controlado.

Quando os íons ferrosos e sulfeto são misturados a seguinte reação paralela imediatamente ocorre^{32,33}:



O K_{ps} dessa reação é muito pequeno: 5×10^{-10} M; isso indica que uma pequena porção dos íons estaria em solução como sulfeto ferroso molecular e não como íons. Por outro lado, devido à grande concentração de sulfeto nas reações com 10 à 20% de íon ferroso (chamadas por Aldrich^{32,33} de reação 10%), esse não é o caso. O desbalanço iônico imposto força o equilíbrio na equação (1.13) para a direita e limita a concentração do íon ferroso livre. Esse fato torna a reação 10% única e diferente de outras reações de sulfeto, de acordo com o autor.

A fração de íon ferroso para sulfeto ferroso molecular é $1,3 \times 10^{-9}$. Portanto é a molécula FeS que conduz a reação 10%³³.

Como essa é uma reação alcalina, todos os outros metais pesados do efluente irão precipitar mesmo antes da redução ocorrer. Muitos precipitam como hidróxidos e outros, que formam

hidróxidos com grande solubilidade, precipitam como sulfetos. Além disso, de acordo com o autor, essa reação facilita a redução e precipitação num só passo ³².

Além desses agentes redutores, alguns autores ^{51,55} comentam a utilização de hidrosulfito de sódio para redução de Cr^{+6} . Roy ⁵⁵ cita que este produto reduz eficientemente Cr^{+6} numa faixa de pH de 8,0 a 9,0. Lanouette ⁵¹ afirma que em pH alcalino são necessários 5 mg/l de hidrosulfito de sódio para cada mg/l de Cr^{+6} além de 5 mg/l de hidrosulfito para cada mg/l de oxigênio dissolvido presente no efluente.

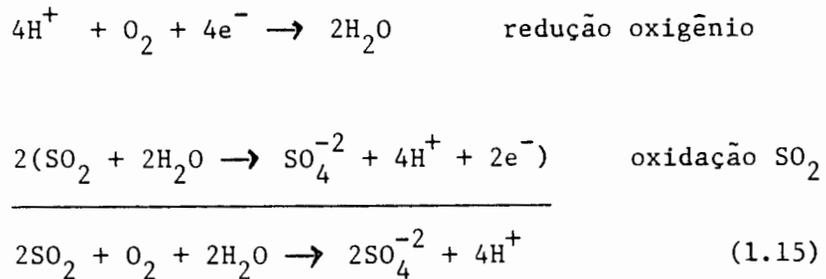
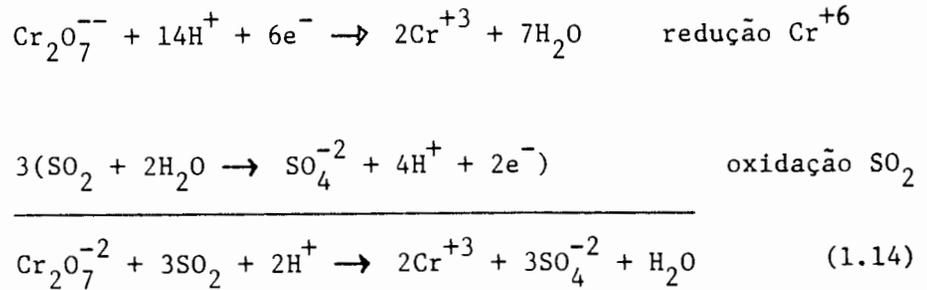
Soluções de hidrazina reduzem Cr^{+6} , mas seu uso tem declinado com o aumento do conhecimento dos perigos para a saúde que essas soluções apresentam. Não apenas a inalação e ingestão de hidrazina são perigosas, mas também a absorção química através da pele. Os efeitos da hidrazina são cumulativos ⁵⁵.

1.6.1.1 Influência do Oxigênio dissolvido na Redução de cromo hexavalente

Um grande excesso de agentes redutores é consumido pelo oxigênio dissolvido nos efluentes com cromo. ^{6,39, 42, 51, 56} Muitas vezes utiliza-se uma quantidade 5 vezes maior que a estequiométrica de agente redutor. O maior consumo de íon sulfeto, por exemplo, ocorre pela sua reação com o oxigênio dissolvido presente no efluente e oxigênio atmosférico que entra no tanque de reação durante a mistura ³⁹.

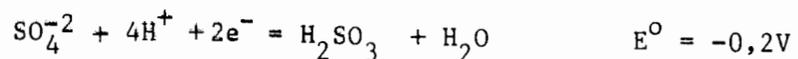
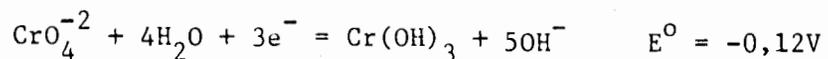
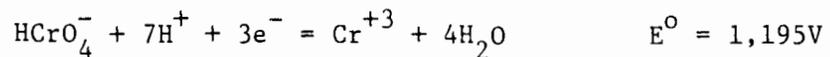
Quando Cr^{+6} é reduzido com SO_2 , as seguintes reações

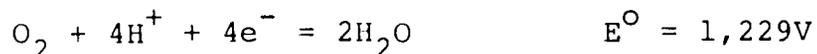
ocorrem: 42



Essas reações mostram o consumo de SO₂ pelo oxigênio dissolvido. As quantidades estequiométricas são 4 g de SO₂ por gramas de oxigênio dissolvido reduzido em oposição a 1,85 g de SO₂ por cada grama de Cr⁺⁶ reduzido. Então, para efluentes com baixa concentração de Cr⁺⁶ (<20 mg/l), o consumo de SO₂ pelo oxigênio dissolvido é maior do que por Cr⁺⁶. 42

Os potenciais de redução indicam que o oxigênio dissolvido no efluente contendo Cr⁺⁶ será reduzido a água antes do Cr⁺⁶ ser reduzido a Cr⁺³: 56





Das reações redox e dos potenciais de redução é óbvio que em condições ácidas o Cr^{+6} é mais suscetível a redução do que em meio alcalino, pois $+1,195\text{V}$ é muito mais positivo do que $-0,12\text{V}$. O sulfito de sódio tem um potencial de $-0,2\text{V}$, o que torna possível a redução do cromo sem ácido ($-0,12\text{V}$), mas a taxa de reação será muito maior na reação hidrogenada ($+1,195\text{V}$). O potencial de redução do oxigênio para água é $1,229\text{V}$, o qual é muito mais positivo que o potencial de redução do Cr^{+6} em meio ácido ($1,195\text{V}$). Isso indica que o sulfito de sódio irá reduzir o oxigênio antes de reduzir o Cr^{+6} .⁵⁶

Como o agente redutor reduz o oxigênio antes de reduzir o Cr^{+6} , o excesso de consumo desse agente será muito maior em baixas concentrações de cromo. Esse efeito é demonstrado no exemplo a seguir: um efluente de ácido crômico contendo 100 mg/l de Cr^{+6} irá, estequiometricamente, exigir $363,5\text{ mg/l}$ de sulfito de sódio para a redução; 9 mg/l de oxigênio dissolvido nesse efluente irão exigir aproximadamente 71 mg/l do redutor. Então o processo irá requerer $363,5\text{ mg/l}$ teóricos e 71 mg/l para o O_2 dissolvido, num total de $433,5\text{ mg/l}$ de sulfito de sódio para completar a reação. Isto representa um excesso de 19% . Na mesma situação, um efluente contendo 10 mg/l de Cr^{+6} irá exigir teoricamente $36,35\text{ mg/l}$ de sulfito de sódio. Como 71 mg/l de sulfito de sódio irão reagir primeiro com o oxigênio dissolvido, as $36,35\text{ mg/l}$ de sulfito adicionadas para reduzir o cromo serão consumidas pelo O_2 dissolvido e nenhum Cr^{+6} será reduzido. Considerando-se a quantidade necessária total de sulfito

temos: 71 mg/l para o O_2 dissolvido e 36,35 mg/l teóricos, num total de 106,35 mg/l. Isso representa 193% de excesso.⁵⁶

Esse exemplo está baseado numa reação instantânea que ocorre num sistema fechado. Na prática a reação de redução do cromo ocorre em atmosfera aberta com tempo de reação superior a poucas horas. Como a concentração de oxigênio em solução é diminuída pelo sulfito, a dissolução do oxigênio atmosférico na solução aumenta. As moléculas gasosas do oxigênio em fase gasosa são transferidas para a fase líquida proporcionalmente à diferença de concentração existente e à concentração de equilíbrio do gás em solução. Assim a difusão de O_2 no efluente irá continuamente consumir agente redutor. Maiores tempos de reação irão exigir maiores excessos de sulfito de sódio. Então não apenas 71 mg/l de sulfito de sódio serão consumidas pelo oxigênio dissolvido, mas também uma quantidade adicional será necessária devido a difusibilidade do O_2 na solução.⁵⁶

Taylor e Qasim³⁹ realizaram uma experiência para verificar o efeito do O_2 no consumo de sulfito de sódio. A redução do Cr^{+6} com Na_2SO_3 foi estudada em tanque aberto e fechado. O valor do pH foi mantido em 2,0 e o período de reação foi de 10,0 minutos. Os resultados desse trabalho encontram-se nas figuras 8, 9, 10 e 11.³⁹

A figura 8 apresenta a porcentagem de redução de diferentes concentrações de cromo usando quantidades estequiométricas de sulfito para reatores abertos e fechados.³⁹

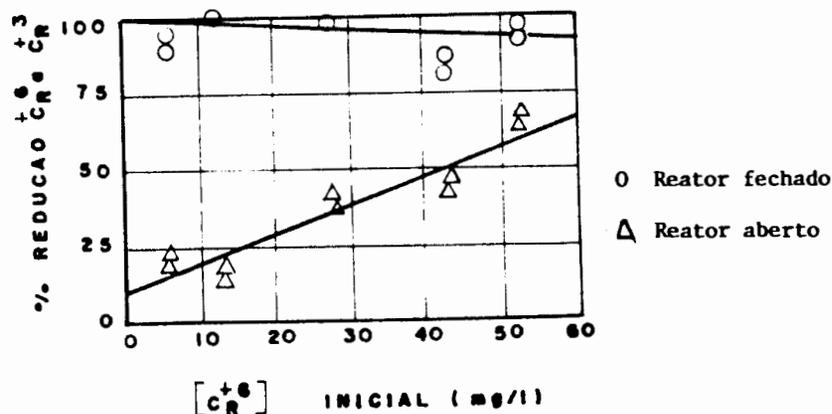


FIGURA 8 - Redução de Cr⁺⁶ a Cr⁺³ em reatores abertos e fechados.³⁹

Nesta figura observa-se que, em todas as concentrações iniciais de Cr⁺⁶ (de 0 a 60 mg/l), o sistema fechado mostra uma maior porcentagem de redução de Cr⁺⁶ com a adição estequiométrica de sulfito de sódio. No reator fechado, o sulfito de sódio foi consumido principalmente pela reação com Cr⁺⁶, enquanto, no reator aberto, o sulfito de sódio foi consumido tanto pelo Cr⁺⁶ como pelo oxigênio disponível.³⁹

Os resultados da redução de Cr⁺⁶ com diferentes consumos de sulfito de sódio para reatores abertos e fechados estão na figura 9. Essa figura também contém uma linha para ilustrar a demanda teórica de sulfito de sódio.³⁹

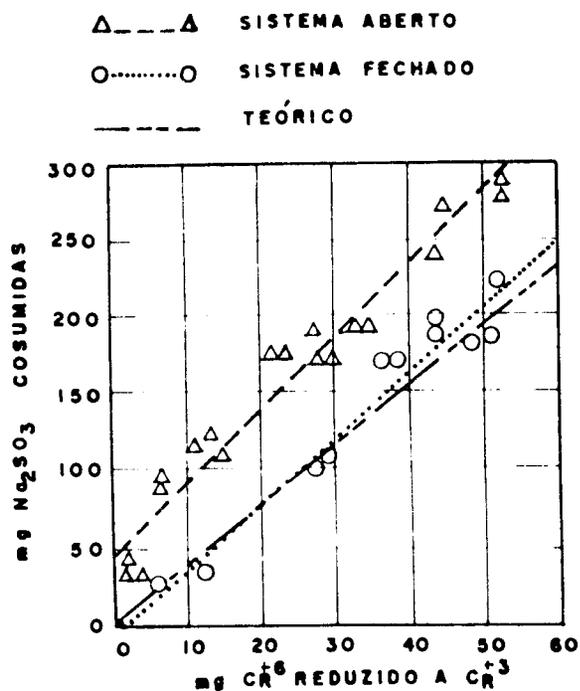


FIGURA 9 - Redução de Cr^{+6} com diferentes consumos de Na_2SO_3 em reatores abertos e fechados.³²

Nesse caso pode-se observar que as exigências estequiométricas de sulfito de sódio para a redução de Cr^{+6} são muito semelhantes às quantidades necessárias desse reagente para a reação em reatores fechados. Por outro lado, as exigências num reator aberto estão muito distantes das exigências estequiométricas indicando a competição de reações de oxigênio dissolvido e atmosférico com sulfito de sódio.³⁹

A figura 10 apresenta o efeito do oxigênio dissolvido e da reaeração num reator aberto. As linhas A e B representam o consumo de sulfito de sódio por reaeração e oxigênio dissolvido; as linhas C e D representam o consumo de sulfito em reatores fechados e abertos; e a linha E é o somatório de A, B, C.³⁹

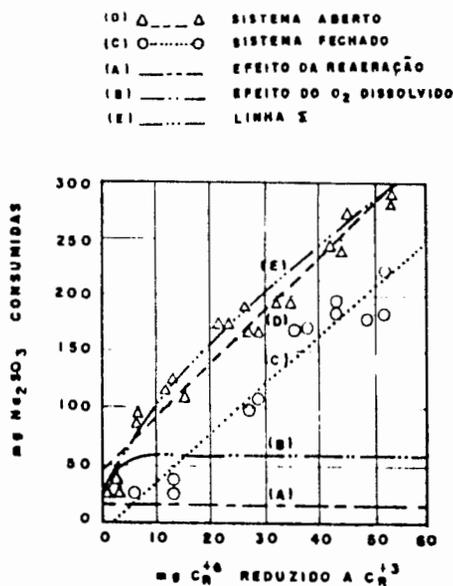


FIGURA 10 - Consumo de Na₂SO₃ versus Cr⁺⁶ reduzido³⁹

A quantidade total de sulfito consumido é representada pela soma de sua reação com o Cr⁺⁶, oxigênio dissolvido e oxigênio atmosférico (linha E da figura). Esta soma corresponde ao consumo de sulfito em um reator aberto (linha D).³⁹

A porcentagem de excesso de sulfito de sódio exigida para produzir uma redução completa de Cr⁺⁶ em diferentes concentrações iniciais de cromo num reator aberto está graficada na figura 11.³⁹

Observa-se que um grande excesso de agente redutor é necessário em um reator aberto devido a presença de oxigênio. Mais de 320% de excesso de Na₂SO₃ são necessários para reduzir completamente 6,4 mg/l de Cr⁺⁶.³⁹

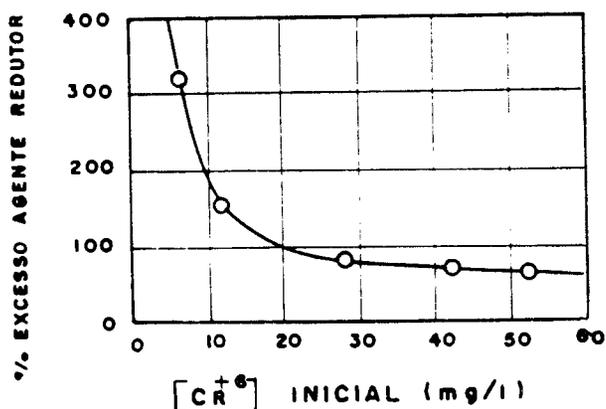


FIGURA 11 - Excesso de agente redutor necessário para a redução completa de Cr^{+6} em um reator aberto³⁹

1.6.1.2 Influência de outros íons presentes no efluente na redução de cromo hexavalente

Para investigar a interferência dos íons encontrados em efluentes de eletrodeposição na redução alcalina de Cr^{+6} com Fe^{+2} e Na_2S , Higgins⁵⁷ realizou estudos em efluentes sintéticos com 0,58 meq/l (10 mg/l) de cromo e em pH 8,5.

Uma alcalinidade maior do que 400 mg/l como CaCO_3 interferiu levemente na redução e remoção do Cr^{+6} . O tamanho do floco é reduzido com o aumento da alcalinidade. Mas apesar disso, a interferência da alcalinidade foi classificada como leve e seu efeito é eliminado por dosagens estequiométricas de FeSO_4 .

Uma dureza maior do que 400 mg/l como CaCO_3 não tem nenhum efeito na redução e remoção de Cr^{+6} com FeSO_4 . Uma dureza maior do que 400 mg/l em efluentes sintéticos com 200 mg/l

de alcalinidade ainda permite um tratamento com dosagens estequiométricas de FeSO_4 . A dureza também elimina a interferência devido a alcalinidade em tratamentos com FeSO_4 e Na_2S . A presença de dureza resulta em melhorias nas características do floco, eliminando parcialmente os efeitos adversos da alcalinidade.

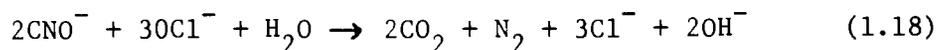
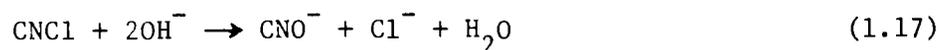
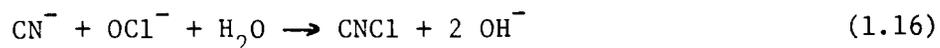
Agentes complexantes como cianeto estão comumente presentes nestes efluentes. Como os cianetos formam complexos muito estáveis com o íon ferroso, a presença de cianeto interfere na redução de Cr^{+6} com FeSO_4 .

A taxa molar de cianeto para o íon ferroso no complexo ferrocianeto é de 6 : 1. Portanto, uma concentração de cianeto maior do que 6 vezes a dosagem de FeSO_4 foi selecionada por Higgins⁵⁷ para determinar o efeito no processo. O autor observou que cianeto interfere na redução de Cr^{+6} por FeSO_4 em efluentes sintéticos preparados com água destilada. O efeito adverso foi proporcional à concentração de cianeto, mas, mesmo nas maiores concentrações, aproximadamente metade de concentração de Cr^{+6} foi removida quando comparado à remoção pela mesma dosagem de FeSO_4 sem a presença de cianeto. A presença de sulfeto reduziu significativamente a interferência do cianeto. Efluentes preparados com água potável (alcalinidade = 100 mg/l CaCO_3 e dureza total = 165 mg/l CaCO_3) apresentaram os melhores resultados. Neste caso Higgins⁵⁷ observou menor interferência do cianeto. O autor demonstrou novamente, os efeitos benéficos da dureza. Deste modo Higgins⁵⁷ afirma ser preferível usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para ajuste de pH.

1.6.2 Oxidação de Cianeto

Em geral, a destruição de cianetos é realizada pela oxidação de cianetos a cianatos através de uma cloração alcalina. Normalmente emprega-se hipoclorito como reagente e esse método pode ser adaptado às necessidades de pequenas plantas industriais devido à sua simplicidade e a seu custo moderado.

A oxidação de cianeto pelo íon hipoclorito processa-se em 3 estágios^{5,11,15,21,34,36,37,45,58,59}:



A reação (1.16) é muito rápida^{11,34}. O cloreto cianogênico é um gás muito tóxico, mas de acordo com ajustes de pH este composto pode ser rapidamente hidrolisado a cianato [reação (1.17)]^{5,11,15,45}. Em $\text{pH} > 10$, CNCl hidrolisa em menos de 2 minutos. Em $\text{pH} > 9$ e com um pequeno excesso (1 a 2%) de hipoclorito, CNCl irá hidrolisar em menos de 5 minutos. Com a diminuição do pH, a taxa de hidrólise também diminui. Entretanto, mesmo em $\text{pH} < 9$ é possível hidrolisar CNCl em menos de 5 minutos pelo uso de grande excesso de hipoclorito^{11,15,21,34,40,45,59,60}.

▼
O íon cianato é bem menos tóxico que o íon cianeto⁵. Em pH neutro ou ácido o íon cianato é instável^{31,40}. Em $\text{pH} < 11$ pode formar-se HCN⁴⁰.

A figura 12 apresenta as espécies de cianeto como função de pH e potencial.⁶¹

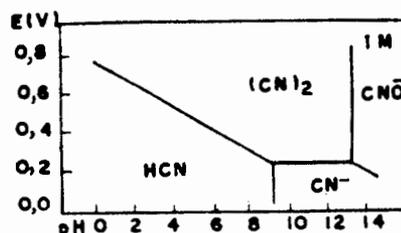


FIGURA 12 - Diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto.⁶¹

A reação (1.18) é muito lenta em $\text{pH} > 9$, exigindo no mínimo 1 hora, e muitas horas em $\text{pH} > 11$ 11,15,21,34,59. A taxa de reação aumenta com a diminuição de pH.⁵ Entretanto, se hipoclorito suficiente é adicionado inicialmente para completar a reação (1.18), o grande excesso que está presente com relação à reação (1.17) a completa em poucos minutos mesmo num pH entre 8 e 9. E neste pH a reação (1.18) é mais rápida 11,15,21,34,40.

Se a reação (1.18) ocorrer em $\text{pH} < 7$, ela será mais rápida, mas poderá haver formação de nitrato 5,15.

As melhores práticas ajustam o pH em 8,5 5,11,15,34,36 e permitem 1 hora de tempo de reação 5,11,15,34. Aproximadamente 10% de excesso de hipoclorito deve ser usado ou a destruição dos cianatos será incompleta 11,15,34,48,59.

A figura 13 apresenta o efeito do pH na taxa de oxidação dos cianetos, em solução aquosa, a CO_2 e N_2 . O valor do pH foi regulado por um tampão H_3BO_3 -NaOH. Observa-se que é pos-

sível oxidar completamente cianeto e cianato com hipoclorito em aproximadamente 1 hora em pH 8,5. Na realidade, a maior parte da oxidação irá ocorrer durante a 1ª meia hora.¹⁵

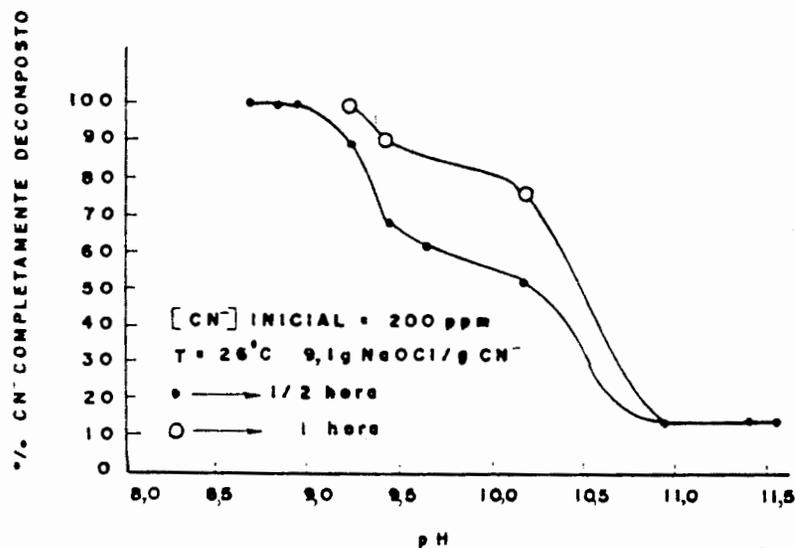


FIGURA 13 - Oxidação de CN^- a $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ¹⁵

O efeito do excesso de hipoclorito na taxa de oxidação de cianetos em solução aquosa a CO_2 e N_2 , à temperatura ambiente e pH entre 8,7 e 8,85, está representado na figura 14.⁵⁸

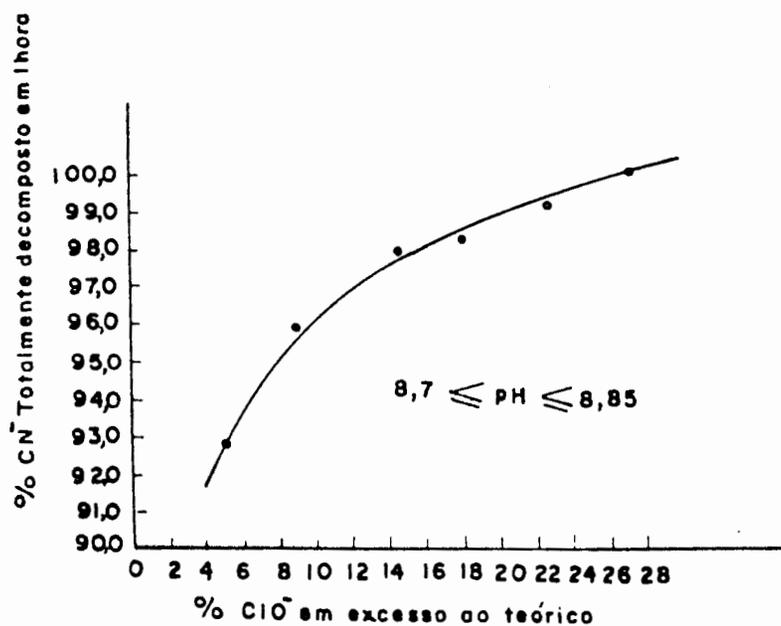
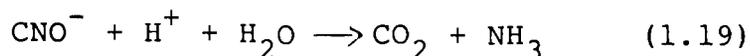


FIGURA 14 - Efeito do excesso de ClO^- na oxidação de CN^- a $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ⁵⁸

Dodge e Zabban¹⁵ citam que na presença de um pequeno excesso (5%) de hipoclorito e num pH > 10 todo cianeto é primeiro oxidado a cianato e nenhuma oxidação apreciável do cianato irá ocorrer até que todo cianeto tenha sido oxidado.

O valor do pH das soluções de cianeto tratadas com hipoclorito de sódio permanece aproximadamente constante durante o tratamento. Entretanto, quando cloro ou hipoclorito de cálcio é usado, o pH da solução tratada pode diminuir consideravelmente. Esse fato pode ser facilmente explicado no caso do cloro por que HCl é liberado como resultado da oxidação. Para manter o pH constante é necessário adicionar 3,08 kg NaOH/kg CN⁻ que será oxidado. Esta é a quantidade estequiométrica que irá neutralizar o HCl formado. Quando Ca(OCl)₂ é usado, o conteúdo de Ca(OH)₂ não é suficiente para neutralizar o H⁺ liberado pela hidrólise do CaCl₂ formado durante a reação. Portanto é necessário adicionar pequenas quantidades de NaOH para manter o pH da solução aproximadamente constante acima de 10.¹⁵

Pinkerton³¹ refere-se à oxidação completa de CN⁻ em duas etapas e cita que o método para destruição do cianeto seria a cloração com hipoclorito suficiente para a oxidação a cianato e, então, a destruição do cianato por acidificação a um pH entre 2 e 3:^{11,34}



Neste caso o pH é conseguido com a adição de H₂SO₄. Durante a cloração o pH deve ser superior a 10 para evitar que cloro seja perdido na oxidação de cianato antes de todo cianeto ser destruído. A destruição do cianato em 2 < pH < 3 está completa

em 5 minutos³¹.

Em geral, para as duas primeiras reações, que ocorrem quase simultaneamente, de transformação de CN^- a CNO^- , são necessários 20 minutos. E para a oxidação de CNO^- a CO_2 e N_2 40 minutos.

De acordo com Brown⁵, um controlador de potencial redox pode regular automaticamente a adição de cloro para manter o potencial mais positivo do que $+300 \text{ mv}_{\text{Ag/AgCl}}$ na 1ª etapa. Um controlador de pH mantém o pH em 10,5. Na 2ª etapa o controlador de pH mantém o pH em 8 para permitir a oxidação de CNO^- a CO_2 e N_2 ⁵. Um controlador de potencial controla a adição de cloro para manter um potencial típico $+700 \text{ mv}_{\text{Ag/AgCl}}$ ^{5,21}. O salto no potencial indica excesso de cloro ativo no processo (oxidação completa)⁶². Tanihara et alii⁶³ indicam um potencial maior do que $150 \text{ mv}_{\text{Ag/AgCl}}$ e pH entre 11,0 e 11,5 para a primeira etapa, potencial maior do que $800 \text{ mv}_{\text{Ag/AgCl}}$ e pH entre 7,8 e 8,2 para a 2ª etapa e potencial maior do que 600 mv e pH entre 7 e 8 para remoção do cloro residual⁶³.

Dodge e Zabban¹⁵ desenvolveram um método de análise pelo qual é possível determinar as quantidades corretas do íon hipoclorito ou cloro disponível a serem usadas para a oxidação do cianeto a cianato sem analisar o conteúdo de cianeto da solução. Este método consiste na titulação da solução com pH > 11 com solução de hipoclorito de sódio até que um excesso de cloro tenha sido adicionado, o que indica um papel impregnado com amido e iodeto de potássio. O excesso de cloro é, então, titulado iodometricamente com solução padrão de tiosulfato de sódio usando amido e KI como indicador. O conhecimento do conteúdo

total de CN^- pode não ser suficiente para o cálculo da quantidade total de hipoclorito exigida para a oxidação completa porque outros produtos oxidáveis podem estar presentes, principalmente numa solução residual.

Dodge e Zabban¹⁵ também estudaram a oxidação dos cianatos por hipocloritos determinando o volume de gases liberados durante a reação. Esses gases consistiam principalmente em nitrogênio. Os autores não encontraram quantidades mensuráveis de amônia ou dióxido de carbono. Apesar de CO_2 se formar, ele não escapa devido a alcalinidade da solução. Esses experimentos estão representados na figura 15. Observa-se nestes dados que a taxa de oxidação do cianato é muito baixa em relação a do cianeto. E que mais de um mol de hipoclorito é necessário para oxidar completamente 1 mol de cianato. As reações foram iniciadas em $\text{pH} > 11$ ¹⁵.

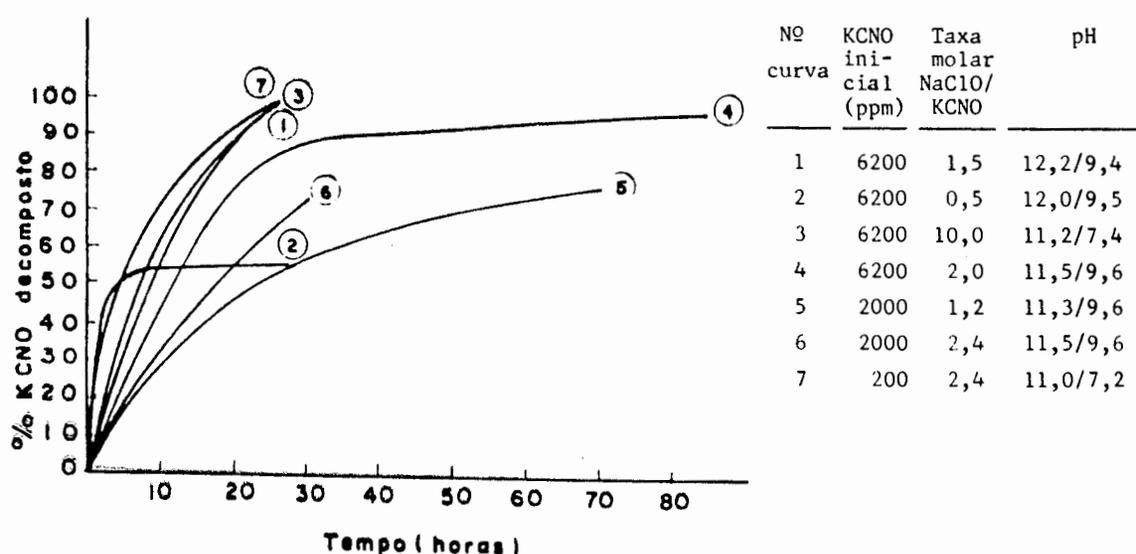


FIGURA 15 - Oxidação de KCNO em solução aquosa por NaOCl medida pelo volume de N_2 liberado a 1 atm e 25°C .¹⁵

Um estudo sobre a quantidade de hipoclorito necessária para oxidar completamente 1 mol de cianato está ilustrado na figura 16. Essa figura mostra que mais de 1,5 mol de hipoclorito são necessários. A quantidade estequiométrica de NaClO, de acordo com a reação (1.18), é de 1,5 mol NaClO/mol CNO^- .¹⁵

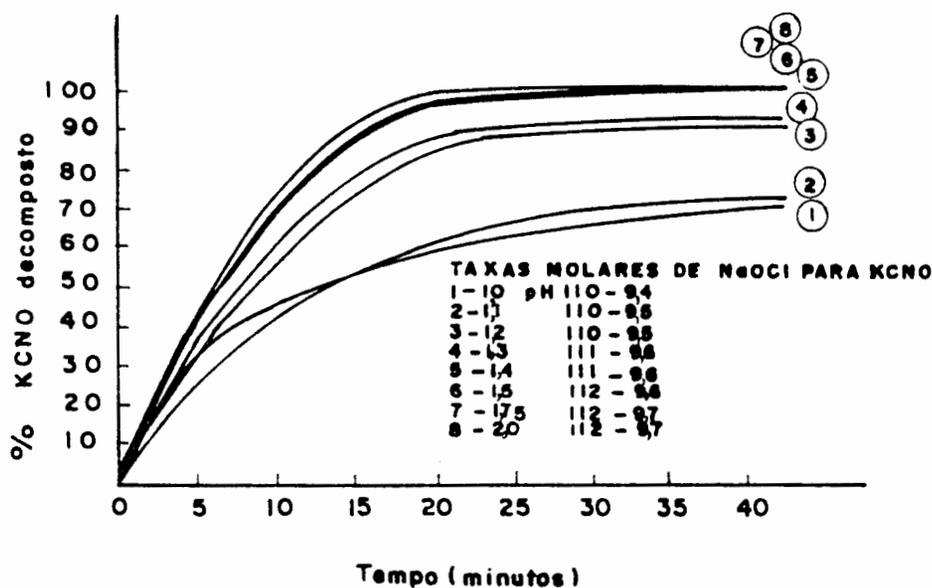


FIGURA 16 - NaOCl necessário para oxidar 1 mol de CNO^- ¹⁵

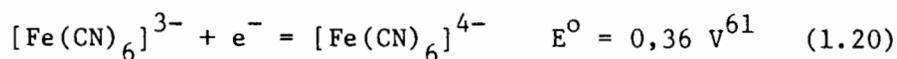
Dodge e Zabban¹⁵ afirmam que a presença de metais no efluente não tem nenhum efeito na oxidação completa de cianetos. Já Gierzalowicz et alii⁵⁹ afirmam que a presença de metais pode diminuir a taxa de oxidação pela formação de cianetos complexos.

Uma menor taxa no processo de oxidação^{21,59} pode ser explicada porque o agente oxidante terá de retirar os íons CN^- do complexo e então oxidá-los.⁵⁹ A reação prossegue até que todos os ligantes sejam oxidados e o metal precipita como hidróxido ou carbonato.^{15,59}

Em geral cianetos de zinco são oxidados com a mesma velocidade que cianetos de metais alcalinos.^{58,64} Mas cianetos complexos de ferro não se decompõem nessas condições.⁵⁹ Cianetos complexos de ferro não são destruídos por cloração e, após tratamento, pode aparecer cianeto residual. Dodge e Zabban⁵⁸ acreditam que pequenas quantidades de ferro complexados não são danosas. Já Roy⁵⁵ indica que cianetos complexos de ferro são muito estáveis e podem nunca se oxidar completamente. Assim encontraremos níveis detectáveis de cianeto no efluente. Portanto, de acordo com Roy⁵⁵, é importante evitar-se combinações de cianeto com ferro.

Tanihara et alii⁶⁵ citam que os complexos de ferrocianeto e ferricianeto podem ser removidos como ferrocianetos de zinco insolúveis.

Para isso o ferricianeto deve ser reduzido a ferrocianeto.⁶⁶



Ferricianeto = Ferrocianeto
 (amarelo) (azul) ↓

A figura 17 apresenta o equilíbrio entre os cianetos complexos de ferro em função do pH e do potencial.⁶¹

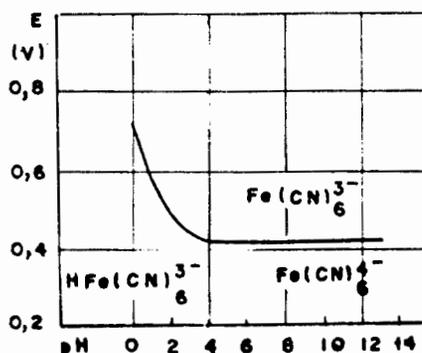


FIGURA 17 - Equilíbrio entre as espécies de cianetos complexos de ferro.⁶¹

Com base nessa redução, Tanihara et alii⁶⁵ trataram um efluente contendo complexos de cianeto de ferro e o íon zinco, após a cloração alcalina, com sulfito de sódio como agente redutor. A redução e precipitação foram realizadas em pH alcalino e ferricianetos e metais pesados (principalmente zinco) foram removidos simultaneamente como ferrocianetos de zinco insolúveis e hidróxidos metálicos.⁶⁵ A redução do íon ferricianeto a temperatura ambiente com sulfito de sódio é bastante acelerada pela presença do íon Zn^{+2} e o pH ideal está em torno de 6,5.^{6,35,63}

Em pH superior a redução é dificultada.⁶³

No processo realizado pelos autores⁶⁵ foram utilizados 1,2 vezes a quantidade estequiométrica de hipoclorito de sódio para a conversão completa de cianetos em N_2 e CO_2 . Após a cloração alcalina, o agente redutor (sulfito de sódio) foi utilizado para a remoção de cloro residual.

Então o pH foi ajustado em aproximadamente 6 e os precipitados filtrados.

Os autores observaram que todo o conteúdo de cianetos foi removido dos efluentes sintéticos a um nível de menos de 0,1 ppm, mesmo na presença de cromo. Nos efluentes que só continham ferro e zinco, os resultados foram:⁶⁵

a) O precipitado de hidróxido de zinco formado durante a cloração alcalina foi completamente dissolvido em pH 6 devido à liberação do íon hidrogênio na decomposição do cloro residual com o agente redutor. Como resultado, soluções transparentes, contendo cianeto total de 69,0 e 30,2 ppm foram tingidas com o amarelo do ferricianeto e não continham precipitado;

b) as análises indicaram que a quantidade de cianeto total presente após a cloração alcalina era quase a mesma que do íon ferrocianeto adicionado inicialmente. Desses resultados os autores⁶⁵ encontraram que por cloração alcalina os cianetos disponíveis podem ser quase totalmente destruídos e o íon ferrocianeto quantitativamente oxidado a ferricianeto sem a destruição do radical cianeto;

c) o tratamento de redução foi realizado utilizando sulfeto de sódio, hidrogênio-sulfeto de sódio, bissulfito de sódio ou tiosulfato de sódio como agentes redutores. O tiosulfato de sódio não teve perdas devido à oxidação ao ar, mas a redução do íon ferricianeto com ele foi relativamente lenta em comparação com os outros agentes redutores utilizados;

d) quando o tratamento de redução foi realizado, a cor amarela da solução desapareceu e precipitados brancos formaram-se. A concentração residual de cianeto no filtrado ficou menor do que 0,1 ppm. O precipitado era provavelmente $Zn_2Fe(CN)_6$. Os componentes com zinco (a exceção de ferrocianeto de zinco) permaneceram em solução.

Um esquema proposto, então, para o tratamento de efluentes com cianeto da zincagem está representado na figura 18.⁶⁵

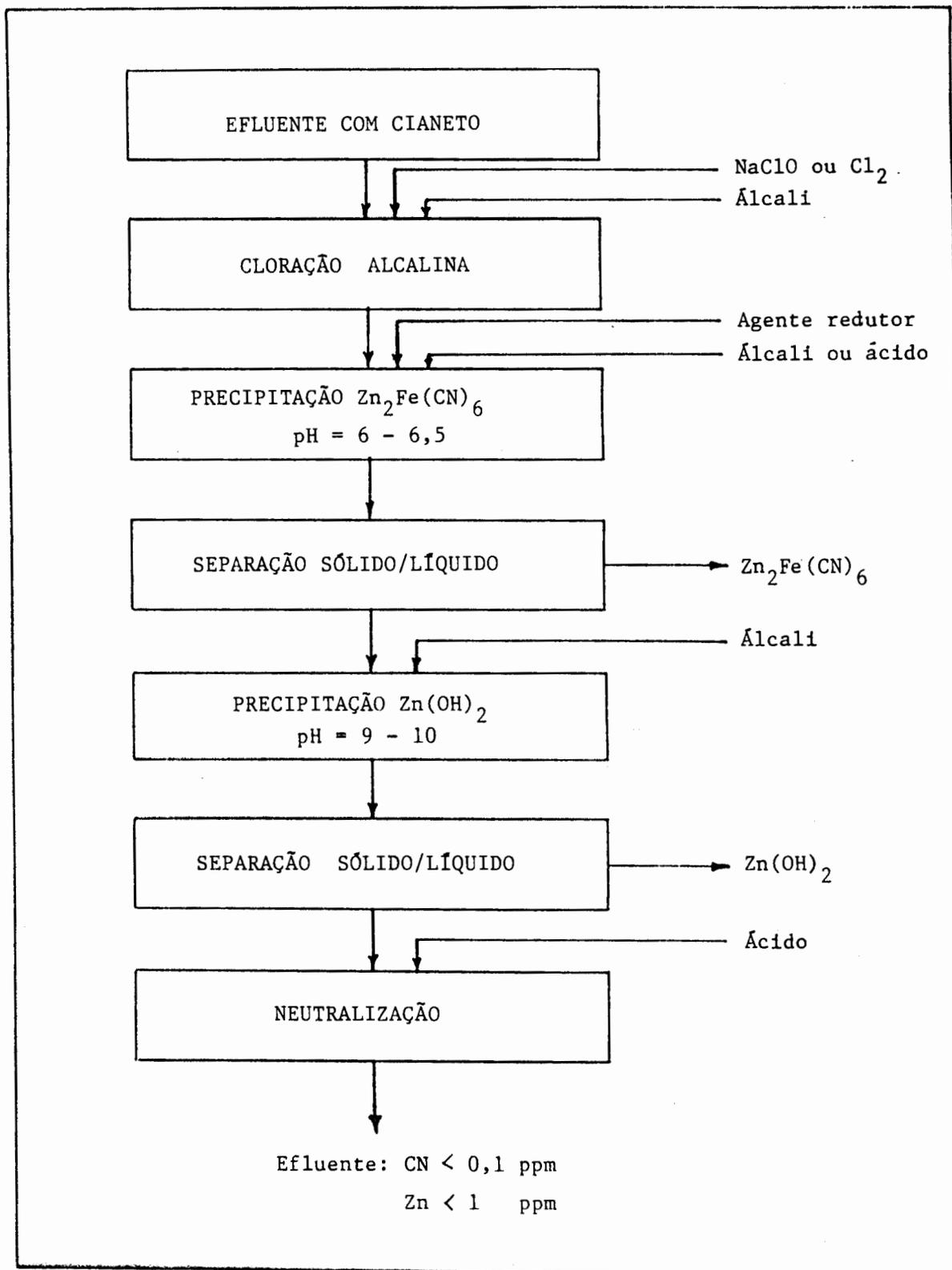


FIGURA 18 - Processo de tratamento de efluentes com CN^- da zincagem.⁶⁵

Devuyt et alii⁶⁶ citam que a cloração alcalina tem alguns inconvenientes como alto custo de reagentes devido a oxidação do cianato antes do cianeto, formação de CNCl muito tóxico como reação intermediária, contaminação do efluente com cloro e oxidação incompleta de cianeto complexado com ferro, o qual permanece em solução como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$.

Esses autores relatam um novo método para remoção de cianeto em solução envolvendo SO_2/ar como oxidante e pequenas quantidades de cobre dissolvido como catalisador⁶⁶.

Alguns autores^{34,66} mencionam a redução de CN^- com sulfato ferroso. Mas esse tratamento não é muito eficaz porque a reação entre FeSO_4 e CN^- é muito complexa e se processa com incertezas, dependendo, entre outros fatores, da quantidade de ar fornecida e do pH. De 5 a 20 ppm de CN^- podem ser encontrados no efluente deste processo^{34,66}.

A destruição de cianetos também pode ser realizada pela oxidação com peróxido de hidrogênio^{15,59,62,67}. A vantagem em se usar H_2O_2 é que a reação não produz nenhum subproduto tóxico^{59,67}. A desvantagem desse processo é o longo tempo de reação, quando o comparamos com a oxidação de CN^- por OCl^- ^{59,62}.

O tratamento de efluentes concentrados com CN^- com H_2O_2 é mais interessante. Efluentes diluídos de eletrodeposição, os quais são muito alcalinos, são preferencialmente tratados com NaOCl ⁶⁷.

1.6.3 Neutralização e Clarificação dos Efluentes

No tratamento mais convencional dos efluentes da zincagem eletrolítica alcalina, estes são reunidos (águas ácidas e alcalinas que não contêm Cr^{+6} e CN^- , e águas tratadas da redução de Cr^{+6} e oxidação de CN^-) e o pH é ajustado para neutralização⁵.

Após a neutralização, os efluentes são clarificados.

A clarificação é uma separação sólido/líquido que consiste de floculação e sedimentação dos flocos^{69,76}. De acordo com Brown⁷⁰, sedimentação é a separação de uma suspensão em um fluido claro sobrenadante e um lodo denso contendo uma concentração maior de sólidos⁷⁰. Depois do lodo estar sedimentado, a água tratada sobrenadante é separada e descartada. Muitas vezes uma filtração é realizada para melhorar a qualidade desta água⁷⁶.

O ajuste do pH para neutralização e clarificação pode ser realizado com NaOH ou Ca(OH)_2 se o efluente estiver ácido (caso mais comum) ou com H_2SO_4 ou HCl se o efluente estiver alcalino^{5,51,71,72}.

No caso de efluentes ácidos, a utilização de NaOH é mais adequada (apesar deste ser um composto mais caro). A neutralização com Ca(OH)_2 produz mais lodo porque é necessário um excesso de 10 a 25% e porque Ca(OH)_2 reage com ácido sulfúrico, quando o pH do efluente é menor do que 2, e produz CaSO_4 ⁵.

Os metais reagem com NaOH ou Ca(OH)_2 e a reação produz hidróxidos metálicos insolúveis. Para que a reação possa ocorrer os metais devem estar disponíveis na forma de íons li-

vres, os quais poderão se combinar com os ânions precipitadores. Metais ligados a complexos de cianeto solúveis e formas metálicas solúveis como CrO_4^{-2} não precipitam^{5,21,28,36}.

A precipitação de cromo é afetada pela idade do efluente. Um efluente antigo tem uma precipitação bem menor de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Isso ocorre devido à baixa taxa de formação e dissociação de complexos metálicos⁷³.

Karra et alii⁷³ observaram que a concentração de cromo solúvel aumenta de 0,26 a 18,48 mg/l quando a idade do efluente aumenta de 3 horas a 20 dias. Após 20 dias não há mais alterações. Isto ocorre devido a lenta formação de complexos solúveis. Assim, efluentes tratados logo após a sua geração têm uma maior sedimentação de metais⁷³.

Os metais precipitam em diferentes pHs. Quando 2 ou mais metais pesados se encontram na mesma corrente, o pH ótimo para precipitação pode ser diferente para cada um deles. Deve ser determinado se um pH satisfatório, apesar de não ideal, pode ser encontrado para a precipitação de todos os íons metálicos presentes na água residual^{5,10,21,40,73}.

Em alguns casos pode ser necessário precipitar um ou mais metais separadamente a um pH e então tratar o fluxo remanescente em outro pH. Isso irá necessitar duplo sistema de tratamento^{5,10,73}.

A figura 19 apresenta a solubilidade de alguns metais como função do pH^{5,51,72}.

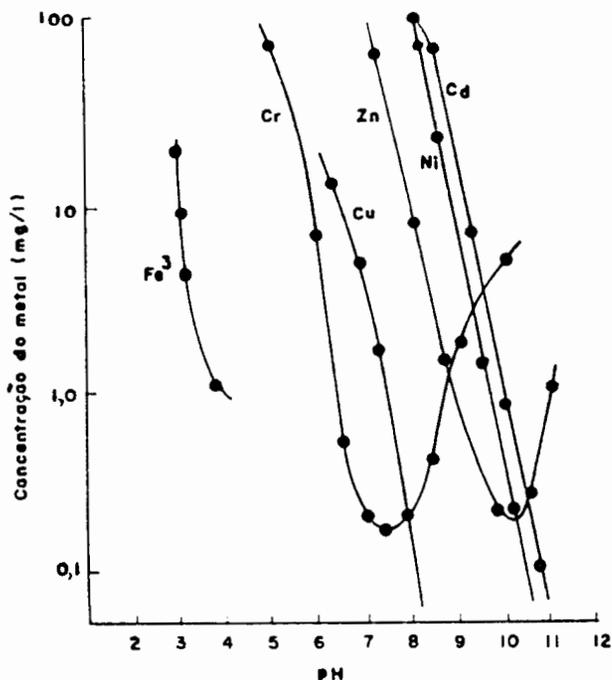


FIGURA 19 - Solubilidade teórica como função do pH 5,51,72.

Em geral o pH de sedimentação conjunta está entre 7,5 e 8,5^{5,21,37,40,43}. Bencke⁷⁴ cita que Cr^{+3} pode ser precipitado num pH entre 7 e 10, e que o intervalo ótimo está entre 8 e 9. Já Hugemeyer¹¹ cita que Cr^{+3} é precipitado pelo ajuste do pH entre 7,8 e 8,2. Com pH mais elevado há o risco do cromo se redissolver formando cromitos¹¹.

O diagrama de Pourbaix⁷⁵ mostra a influência do pH na solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hidratado a 25°C. Neste diagrama vemos que em pH entre 8,0 e 9,0 temos o ponto isoelétrico e a solubilidade mínima do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Figura 20)¹⁵.

Aragão¹⁰ mostrou que, quando utilizou NaOH, a maior remoção de cromo total se situou entre os valores de pH 8,7 e 9,7. Quando o ajuste de pH foi realizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a melhor remoção ficou em um pH entre 9,3 e 9,6. Apesar do pH ótimo estar próximo do pH no qual a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é mínima (de acordo com Pourbaix⁷⁵ - solubilidade mínima - pH entre 8 e

9), ocorreu um deslocamento dos valores de pH para o lado alcalino, o que pode ocorrer devido à presença de alguma impureza que desloca o ponto isoelétrico de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ¹⁰.

Para a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$, o diagrama de Pourbaix⁷⁵ indica que o pH ideal é $\text{pH} > 8$ e $\text{pH} \approx 9$ respectivamente. (Figuras 21 e 22)⁷⁵.

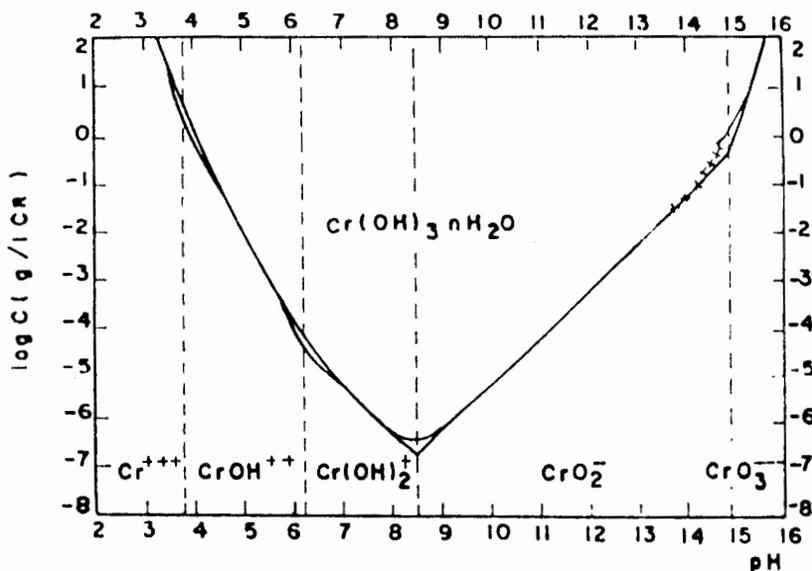


FIGURA 20 - Diagrama de Pourbaix
Influência do pH sobre a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hidratado a 25°C⁷⁵.

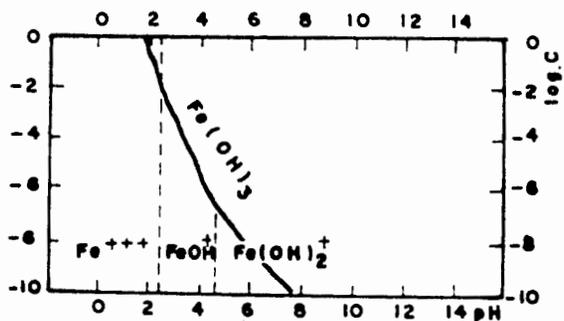


FIGURA 21 - Diagrama de Pourbaix
Influência do pH sobre a solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 25°C⁷⁵.

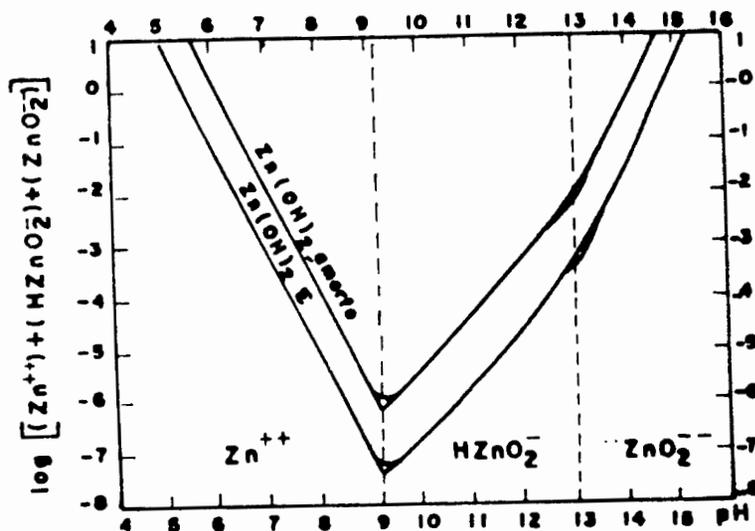


FIGURA 22 - Diagrama de Pourbaix
Influência do pH na solubilidade do $Zn(OH)_2$ a $25^\circ C$ ⁷⁵.

Voreh ⁴¹ realizou uma série de testes de Jarros* para identificar um pH ótimo de sedimentação conjunta de metais. A figura 23 apresenta as concentrações totais de metais sobrenadantes após o ajuste de pH e 1 hora de sedimentação ⁴¹.

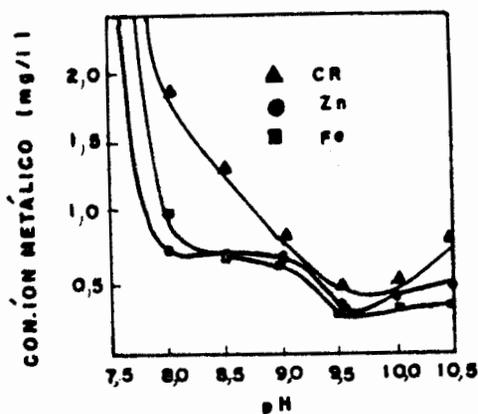


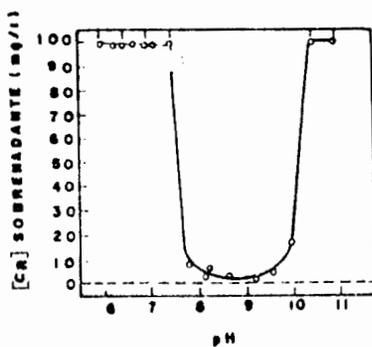
FIGURA 23 - Sedimentação conjunta de metais ⁴¹

* TESTE DE JARROS - Este teste indica as condições ótimas de pH e adição de reagentes químicos para a floculação dos sólidos dispersos na água. O aparelho para o teste de Jarros consiste de um misturador com 6 pás (de modo que se possa realizar 6 testes ao mesmo tempo), cujo gradiente de velocidade de agitação pode ser regulado para simular aquele o qual a água será submetida na estação de tratamento. Sob cada uma das pás é colocado um copo com a água a ser tratada. Então são adicionados os reagentes em diferentes concentrações, mas ao mesmo tempo nos diversos copos. Por comparação, determina-se o melhor dos 6 testes. Quando os resultados indicarem uma clarificação satisfatória com um mínimo de produtos químicos e tempo mínimo de reação, o pH está dentro da zona ótima e a adição de reagentes químicos está sendo adequada. ⁷⁶

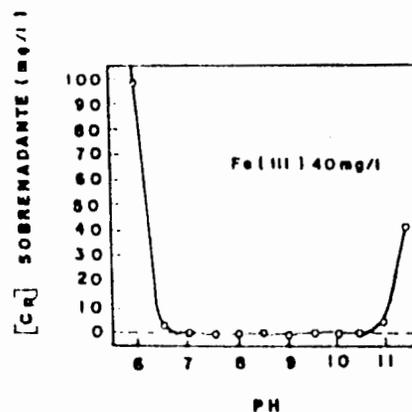
Thomas e Theis⁴⁴ realizaram também testes de Jarros para determinar o pH de precipitação de Cr^{+3} , $\text{Cr}^{+3} + \text{Zn}^{+2}$ e $\text{Cr}^{+3} + \text{Fe}^{+3}$. A concentração inicial no efluente era de 100 mg/l de Cr^{+3} e 40 mg/l do outro íon metálico. Os resultados desses testes encontram-se na figura 24.

Pode-se observar nessa figura que Cr^{+3} puro mostra estabilidade completa em pH = 10,5, enquanto a presença de 40 mg/l de outro íon metálico resulta em coagulação e sedimentação em pH = 10,5.

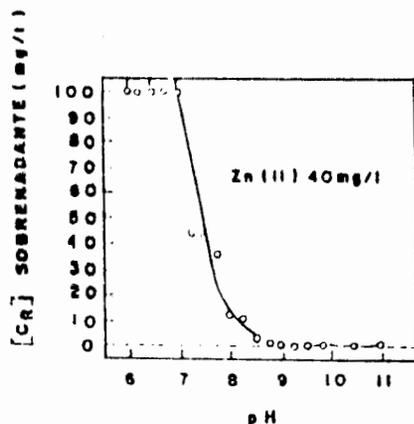
Para determinar os níveis críticos que causam esta coagulação foram realizados experimentos com o pH ajustado em 10,5 e com diferentes concentrações metálicas presentes. As concentrações críticas para coagulação foram de 5 ppm de Fe^{+3} e 1 ppm de Zn^{+2} ⁴⁴.



A) Efluente: 100 mg/l Cr^{+3}



B) Efluente: 100 mg/l Cr^{+3}
40 mg/l Fe^{+3}



C) Efluente: 100 mg/l Cr^{+3}
40 mg/l Zn^{+2}

FIGURA 24 - Determinação do melhor pH para precipitação de metais por Teste de Jarros ⁴⁴.

As causas da modificação das características de estabilidade do Cr(OH)_3 estão, provavelmente, associadas ao ponto isoelétrico dos outros hidróxidos formados. Íons metálicos que mantêm a não estabilização do Cr(OH)_3 devem ter um ponto isoelétrico maior do que o do Cr(OH)_3 ⁴⁴.

E, de acordo com Thomas e Theis⁴⁴, os pontos isoelétricos dos hidróxidos Fe(OH)_3 e Zn(OH)_2 são, respectivamente, $\text{pH} = 8,5$ e $\text{pH} = 10,3$, enquanto o do Cr(OH)_3 varia de $\text{pH} = 7,0$ a $\text{pH} = 7,8$.

Na figura 24 (B) observamos que Fe^{+3} apresenta um efeito apreciável em níveis mais baixos de pH . De acordo com os autores⁴⁴, Fe^{+3} demonstra um efeito de desestabilização em toda a faixa de pH por eles investigada. O mecanismo responsável, nesse caso, é a ação do grande volume de flocos de Fe(OH)_3 formado. Quando esses flocos se formam, outras partículas coloidais são envolvidas e arrastadas no sistema⁴⁴. O mesmo fenômeno ocorre com outros hidróxidos metálicos sendo co-precipitados com Cr(OH)_3 . Quando a precipitação é feita em separado de outros efluentes são necessárias várias horas para a sedimentação de Cr(OH)_3 ^{11,44}. A sedimentação conjunta é bem mais acelerada^{11,44,74}.

Em alguns casos, o uso de Ca(OH)_2 na neutralização também é favorável para uma melhor sedimentação e clarificação (mais lodo)^{37,45}.

Além disso, quanto maior a concentração metálica (ou maior concentração de Cr^{+3}), menor o tempo para sedimentação²⁸.

Sidwick e Barnard⁴³ realizaram alguns experimentos de

precipitação de metais e constataram que a maior sedimentação ocorre em até 90 minutos. Um tempo maior de sedimentação (até 960 minutos) e uma filtração posterior não reduzem a concentração de metais significativamente.⁴³

Aragão¹⁰ conseguiu diminuir o conteúdo de metais dos efluentes após sedimentação por 30 minutos. Já Brown⁵ indica que são necessárias de 2 a 4 horas para uma sedimentação eficaz.

Para a neutralização é necessário uma grande agitação. Para a coagulação, uma agitação lenta é importante. E para a sedimentação, deve cessar a agitação. Observa-se, em geral, que o tempo de agitação lenta influi na formação dos agregados e, conseqüentemente, na clarificação de soluções. Bencke⁷⁴ realizou testes com soluções de Cr^{+3} variando o período de agitação lenta de 2 a 20 minutos. Observou que a turbidez residual dessas soluções foi independente do tempo de agitação lenta e que, portanto, a formação dos precipitados de hidróxido de cromo ocorre rapidamente.⁷⁴

Parte da matéria insolúvel na água sedimenta com relativa facilidade quando esta água não é agitada; porém a matéria mais finamente dividida é mantida em suspensão, conferindo-lhe turbidez.^{5,37,76} Isso ocorre devido ao tamanho diminuto das partículas e à repulsão que existe entre elas em função da dupla camada elétrica de mesmo sinal.^{76,100}

A energia potencial total entre duas partículas coloidais é proporcional à soma de uma força atrativa e uma repulsiva. A atrativa ocorre devido às forças de London - van der Waals causadas por dipolos entre o núcleo e elétrons em torno

deste. Estas forças atrativas diminuem com uma distância proporcional a $1/z^2$. As forças repulsivas são causadas por repulsão Coulômbica das partículas carregadas e diminuem com uma distância proporcional a e^{-z} . A curva de energia potencial total " E_t " exigida para a separação dos colóides é caracterizada pela energia potencial máxima " E_m " que funciona como uma energia de ativação. Se E_m é muito maior do que a energia térmica, poucas partículas terão energia suficiente para cruzar a barreira do potencial e nenhuma coagulação irá ocorrer. O propósito dos reagentes de coagulação é baixar a barreira de energia de modo que as partículas possam se aproximar o suficiente para que as forças atrativas passem a ser dominantes¹⁰¹.

Os coagulantes mais efetivos utilizados em tratamento d'água no Brasil são: sulfato de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico, aluminato de sódio e os agentes floculantes⁷⁶.

Há três tipos de polieletrólitos que podem ser usados em tratamento d'água: catiônico, aniônico, não iônico. O catiônico é aquele que quando dissolvido em água se ioniza, adquire carga positiva e atua como um autêntico cátion. O aniônico, de maneira semelhante, adquire carga negativa e atua como ânion. O não iônico é aquele que não se ioniza em água. Os polímeros não iônicos não são polieletrólitos, mas são incluídos nessa categoria devido à semelhança de suas aplicações⁷⁶.

A massa molecular dos polieletrólitos é geralmente muito alta. Esses têm cadeias muito longas e por isso são capazes de estabelecer ligações entre partículas diminutas dispersas na água⁷⁶.

Bencke⁷⁴ observou que o emprego de qualquer agente

floculante diminui a turbidez residual de soluções com Cr^{+3} .⁷⁴

A adição dos floculantes ao sistema deve ocorrer após 5 minutos de agitação lenta, quando já existem precipitados de hidróxido de cromo formados. Caso contrário, ao serem adicionados aos precipitados ainda incipientes, ocorre não só uma diminuição de floculação do sólido como um atraso na formação de novos núcleos.⁷⁴

Apesar da precipitação de hidróxidos metálicos ser o processo mais comum de remoção de metais pesados, este apresenta duas desvantagens, de acordo com Scott⁷²:

a) sua atuação é pequena quando agentes quelantes estão presentes no efluente⁷²; e

b) hidróxidos metálicos são anfóteros.⁷² A maior parte dos hidróxidos metálicos são solúveis em grandes faixas de pH e a formação de complexos metálicos aumenta essa solubilidade e evita a ótima remoção de vários metais em um pH comum.²⁸ A presença de cianetos, por exemplo, faz com que a precipitação de hidróxidos metálicos não seja suficiente para obter-se níveis adequados.⁵¹

A figura 19, que mostra a solubilidade teórica de vários metais como função do pH, indica as propriedades anfotéricas desses metais. O gráfico sugere que um sistema operando em $8,0 < \text{pH} < 9,0$ deve satisfazer todos os metais, mas a experiência indica que as solubilidades teóricas não são reais quando aplicadas a efluentes.⁷² Então, de acordo com o autor⁷², alcançar padrões para efluentes com precipitação de hidróxidos não é um processo fácil. E, assim, muitas vezes a mínima solubilidade de vários metais não é conseguida e os padrões para água potável

da EPA não são alcançados²⁸. Os sulfetos metálicos não apresentam essa característica, como indica a figura 25 onde as solubilidades de sulfetos e hidróxidos metálicos é comparada⁷².

Além dos sulfetos terem menor solubilidades que hidróxidos e não serem anfóteros, os sulfetos tendem a ter menor solubilidade em faixas de pH menores do que 7⁵¹.

Dados de solubilidade para sulfeto de Cr^{+3} não são encontrados na literatura e, então, é assumido que a solubilidade desse metal é controlada pelo hidróxido²⁸.

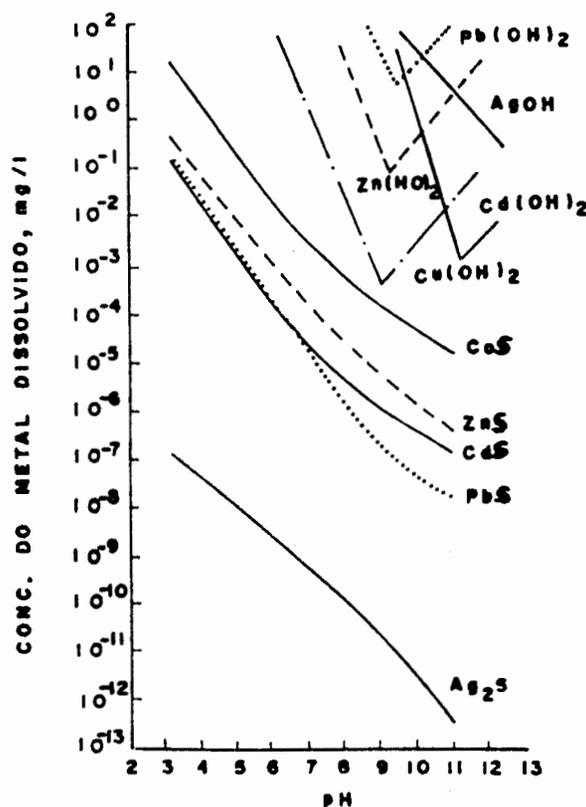
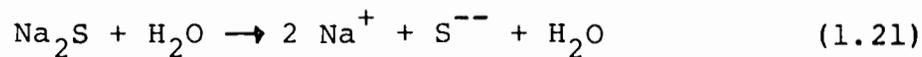


FIGURA 25 - Solubilidades teóricas de hidróxidos e sulfetos metálicos como função do pH⁷².

Apesar da precipitação de sulfetos parecer um método

ideal de remoção de metais pesados de efluentes, existe um problema pois um excesso de sulfeto pode ocasionar a formação de H_2S de acordo com as reações:^{51,72}



Robinson⁷¹ refere-se ao tratamento de metais pesados pela ação conjunta de cal e sulfeto. O autor⁷¹ realizou diferentes experimentos em 16 efluentes e concluiu que a adição de sulfeto contribui para uma melhor qualidade do efluente e que uma filtração posterior é importante.⁷¹

II PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais Utilizados

2.1.1 Poluentes encontrados no processo de Zincagem Eletrolítica Alcalina

Uma peça a ser zincada passa por sucessivas etapas, citadas no item 1.2. Neste trabalho consideramos um processo de zincagem com alto cianeto e as composições típicas dos diferentes banhos encontram-se no apêndice I. Ao banho de decapagem adicionamos 5 g/l de Ferro, simulando assim uma concentração média aproximada. Com estas condições, os principais poluentes que serão tratados são Cr^{+6} , Cr^{+3} , CN^- , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , OH^- e H^+ . Além desses, encontramos no efluente outros poluentes como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , F^- . Para cloretos e sulfatos, a SEMA não propõe padrões para lançamento de efluentes em corpos d'água. Para fluoretos e nitratos existem parâmetros para despejo de águas residuárias, mas as concentrações desses poluentes no efluente bruto já são menores do que as concentrações máximas permitidas pela SEMA.

2.1.2 Preparação dos Efluentes

Neste trabalho utilizamos efluentes sintéticos, preparados por diluição dos banhos, para posterior tratamento. Os experimentos de Tanihara et alii⁶³ foram realizados do mesmo modo. Para determinar qual a concentração de poluentes arrastada pela peça para as águas de lavagem - as águas de lavagem

constituem o volume principal de efluentes a ser tratado diariamente - realizou-se uma experiência de pesagem. Pesou-se uma peça de aço de área conhecida, antes e após imersão em água. A diferença na massa indicou a quantidade de líquido arrastada pela peça. E deste modo preparou-se em laboratório as águas de lavagem para tratamento subsequente.

2.1.3 Reagentes Químicos Utilizados

Os banhos para o processo de zincagem eletrolítica alcalina foram preparados com reagentes químicos comerciais e com a composição indicada no apêndice I.

Para o tratamento dos efluentes foram utilizadas soluções comerciais de hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e sulfato ferroso, além de hidrosulfito de sódio* P.A. da marca Merck. Como floculante foi utilizado SEPARAN AP 273 Premium da Dow Chemical, um polímero sintético, derivado da acrilamida e fortemente aniônico.

Para a análise química da composição dos efluentes brutos e tratados utilizou-se produtos P. A. e procedeu-se de acordo com o que indica o apêndice II.

2.1.4 Equipamentos Empregados

Os equipamentos utilizados para o tratamento dos efluentes e análise química desses foram:

- Milivoltímetro digital de 3 1/2 dígitos, impedância de entrada de 10^{12} ohms e resolução de 1 mV.
- Medidor de pH digital de 3 1/2 dígitos, impedância

* No início do trabalho não era comum encontrar-se hidrosulfito de sódio comercial.

de entrada de 10^{12} ohms, resolução de 0,01 pH.

Estes aparelhos foram construídos no Setor de Eletrônica do Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais da UFRGS.

- Eletrodo combinado Ingold U455 para medição de pH.
- Eletrodo combinado Ingold Pt 4805-BK7 para medição de potencial redox. Esse eletrodo possui um sistema de referência Ag/AgCl, um eletrodo de medição de platina e eletrólito de KCl 3M saturado com AgCl.
- Agitador magnético Fisatom.
- Balança analítica Sartorius, modelo 2842, leitura 0,1 mg, carga máxima 160 g.
- Espectrofotômetro Coleman-Modelo Jr. III-Perkin-Elmer.

2.2 Métodos Empregados

Inicialmente estudou-se separadamente o efluente contendo Cr^{+6} (proveniente das águas de lavagem após a cromatização azul e amarela) e o efluente contendo CN^- (proveniente das águas de lavagem após a zincagem). Na etapa seguinte, procedeu-se o estudo da mistura dos efluentes e o efeito dessa mistura no tratamento estudado anteriormente. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e repetidos no mínimo duas vezes, e como os resultados mostraram-se reprodutíveis, apenas uma curva de cada experimento é apresentada.

2.2.1 Estudo do Efluente com Cr^{+6}

A fim de determinar-se o tempo de estabilização para leitura do potencial redox (tempo de resposta do eletrodo) nas

águas de lavagem da cromatização azul e amarela, foram traçadas curvas E_R x t. Para isso medimos o potencial redox com eletrodo combinado durante 50 minutos, lendo-se valores de E_R de 2 em 2 minutos e mantendo-se pH constante em 8,0. Todos os experimentos de leitura de E_R a seguir respeitaram este tempo entre as medições.

Realizamos também estudos da variação de E_R da solução com o pH. Para isso adicionamos, aos efluentes da cromatização azul e amarela, NaOH 1% gota a gota e registramos pH e E_R . Após o experimento executamos uma regressão linear com os pontos obtidos.

Determinamos então a relação entre potencial redox e concentração de Cr^{+6} nos efluentes. Partimos de um efluente da cromatização amarela e outro da azul. Determinada a $[Cr^{+6}]$ nestas águas, pelo método apresentado no Standard Methods³⁰ e citado no apêndice II, estas foram diluídas e fizemos leituras de potencial redox nas várias soluções com diferentes concentrações de Cr^{+6} . Após este experimento executamos uma regressão monolog dos pontos conseguidos. Todas as leituras de E_R foram realizadas em pH = 8,0.

Estudamos a redução de Cr^{+6} a Cr^{+3} em meio alcalino utilizando sulfeto de sódio e sulfato ferroso, hidrosulfito de sódio e sulfato ferroso, e o neutralizante Tecpro CR (produto comercial) como agentes redutores. Após o tratamento de redução, sedimentação e filtração com papel filtro comum, analisou-se a concentração de Cr^{+6} do filtrado pelo método de análise de cromo hexavalente em meio alcalino e pelo método apresentado no Standard Methods³⁰, ambos citados no apêndice II.

Realizamos alguns experimentos de medição de E_R em função da adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Para isso preparamos uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10% peso/volume e fomos adicionando de 0,1 em 0,1 ml desta solução em 200 ml do efluente da cromatização amarela e registrando E_R . O pH foi mantido em 8,0. Experiências para determinar a variação do potencial redox com o volume total de agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{FeSO}_4$) também foram feitas. Aí adicionamos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10% de 0,1 em 0,1 ml até a quantidade necessária prevista desse redutor e depois adicionamos FeSO_4 1% de ml em ml.

Por fim traçamos curvas E_R x t. Para tal, ajustamos o pH dos efluentes em 8,0 e adicionamos os agentes redutores. Observamos a variação de E_R com o tempo e determinamos a cinética de redução de Cr^{+6} .

2.2.2 Estudo do Efluente com CN^-

Neste efluente também realizamos experiências para determinar o tempo de estabilização da leitura do potencial redox. O pH foi mantido constante em 8,5 e E_R lido de 1 em 1 minuto durante 20 minutos.

Foram traçadas curvas E_R x pH. Para isso fomos adicionando H_2SO_4 10% gota a gota e registrando E_R e pH. Depois fizemos uma regressão linear com os pontos obtidos.

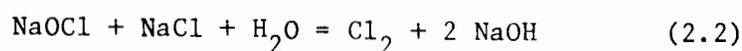
Para a curva E_R x $[\text{CN}^-]$ realizamos experimentos com solução de NaCN P. A. 1 g/l e com o efluente. Determinamos a concentração de CN^- pelo método descrito no Standard Methods³⁰ e apresentado no apêndice II e diluímos as amostras para dife-

rentes concentrações de cianeto. Nas diferentes soluções, medimos o potencial redox em pH mantido constante em 8,5. Com os dados obtidos realizamos uma regressão monolog. Para melhor compreensão das curvas obtidas nesse passo, traçamos uma curva E_R x pH para zincato. Para isso preparamos uma solução $7,4 \times 10^{-4}$ M de Zn e fomos adicionando H_2SO_4 10% gota a gota. Procedemos então a leitura de potencial redox e pH e a regressão linear dos pontos obtidos.

O tratamento do efluente com cianeto foi realizado com solução de hipoclorito de sódio. A concentração dessa solução foi dosada todas as semanas pelo método indicado no apêndice II. Para a determinação aproximada da quantidade de NaOCl que seria necessária para a oxidação de cianeto a cianato utilizamos o método indicado por Dodge e Zabban¹⁵, ou seja, realizamos uma titulação do efluente e da solução de NaCN P. A. (1 g/l) adicionando iodeto de potássio e amido e usando NaOCl como titulante. O ponto de viragem da titulação ocorre quando alcançamos um certo excesso de cloro. Esse excesso foi então titulado iodometricamente com tiosulfato de sódio padrão. Assim, a massa de cloro em excesso foi calculada por:

$$M_{Cl_2} (g) = \frac{[N \cdot f \cdot V (ml)] Na_2S_2O_5 \cdot [35,5]}{1000} \quad (2.1)$$

E sabemos que:



Deste modo calculamos a massa em excesso de NaOCl. E,

diminuindo, do volume gasto de NaOCl na titulação inicial, o volume em excesso, obtivemos o volume necessário de NaOCl para a oxidação do volume titulado de CN^- a CNO^- .

Foram traçadas, então, curvas E_R x ml NaOCl em pH 8,5 para o efluente e para solução de NaCN P.A. Para isso fomos adicionando NaOCl de 0,1 em 0,1 ml à solução e determinando o potencial redox. Depois realizamos no efluente experimentos de adição de uma quantidade determinada de NaOCl e observação da variação do potencial redox e do pH com o tempo. Executamos também no efluente e na solução de NaCN P.A. experimentos de adição de volumes determinados de NaOCl, adição de NaOH e/ou H_2SO_4 para a conservação de pH constante e igual a 8,5 e observação da variação de E_R com o tempo. Com isso determinamos a cinética da reação.

Por fim traçamos para o efluente curvas de E_R x ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Para isso tratamos a água residual com NaOCl e então adicionamos à água tratada - mantendo o pH desta aproximadamente 8 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ de 0,1 em 0,1 ml. Executamos também curvas de E_R x t após a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Assim determinamos a cinética da reação de redução do cloro em excesso. Analisamos a concentração de cloro, através do método do Standard Methods³⁰ indicado no apêndice II, antes e após este tratamento.

A adição de Negro de Erio Cromo T a uma água que contenha zinco produz complexos fracos entre as duas espécies. Quando esta solução é titulada com EDTA, rompe-se a ligação com o negro de Erio Cromo T e formam-se complexos mais estáveis entre o Zn e o EDTA. Esse mecanismo libera aos poucos o corante negro de Erio Cromo T e, no fim da reação, verifica-se a troca total de vermelho vinho para azul. Mas os outros íons que cau-

sam dureza na água passam pelo mesmo processo^{30,91,96}. Assim constatamos que a dureza da água interfere na determinação de [Zn] por titulação com EDTA. Então, para a determinação aproximada de [Zn] no efluente bruto e após tratamento com NaOCl, sedimentação em pH 8,5 e filtração com papel filtro comum, realizamos análises de dureza da água com e sem a interferência de metais, como indica o apêndice II. Utilizamos $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para precipitar os metais em uma das titulações. A diferença entre essas duas titulações define aproximadamente a concentração de zinco nos efluentes.

2.2.3 Estudo da Mistura de Efluentes

A partir dos dados obtidos no estudo do efluente com Cr^{+6} e do efluente com CN^- estudamos a mistura das diferentes águas residuais.

Numa 1ª etapa juntamos volumes iguais dos efluentes provenientes da lavagem das peças após a decapagem e após a zincagem. Assim observamos o efeito da mistura de CN^- com Fe^{+2} e Fe^{+3} . Determinamos, nesta água residual, as concentrações de ferro, zinco e cianeto pelos métodos indicados no apêndice II.

Para determinarmos a cinética de oxidação de CN^- nesse efluente, realizamos experimentos de medição de E_R em função da adição de NaClO, e E_R em função do tempo após a adição de NaClO. No 1º caso juntamos 100 ml de cada um dos dois efluentes, ajustamos o pH em 8,5 com NaOH e fomos adicionando NaOCl de 0,1 em 0,1 ml e lendo E_R . No 2º experimento adicionamos 10% de excesso à quantidade estequiométrica de NaOCl à mistura de 100 ml de cada efluente em pH 8,5 e fomos lendo E_R como função do tempo.

Realizamos o tratamento desse efluente como foi previsto por Tanihara et alii⁶⁵ e apresentado na figura 18, e uma variação dessa proposta sem alteração de pH (pH constante entre 8,0 e 8,5).

Determinamos então o tempo para estabilização do potencial após adição de NaOCl (oxidação de CN^-) e adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (redução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Assim determinamos a cinética desta redução.

Após o tratamento desse efluente analisamos novamente as concentrações de ferro, zinco e cianeto pelos métodos indicados no apêndice II.

Depois juntamos volumes iguais de 6 diferentes águas residuais: águas provenientes da lavagem das peças após o desengraxe alcalino, decapagem, zincagem, cromatização azul, cromatização amarela e da troca do banho de neutralização. Estes efluentes são os que apresentam descarte mais freqüente no processo. Definidas as concentrações de ferro, cromo hexavalente, cianeto e zinco, realizamos o tratamento conjunto desses efluentes. Testamos duas ordens diferentes de adição de reagentes químicos:

1º) Adição de NaOCl para oxidação de CN^- , seguida da adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ para redução de ferricianeto e Cr^{+6} e adição de FeSO_4 para o tratamento de Cr^{+6} ;

2º) tratamento de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 seguido de tratamento de CN^- com NaOCl.

Após sedimentação e filtração com papel filtro comum realizamos a análise química dos poluentes e determinamos o me-

lhor método de tratamento para a mistura de efluentes. A concentração de zinco foi determinada com maior precisão por Absorção Atômica.

III RESULTADOS

3.1 Preparação dos Efluentes

A experiência de pesagem realizada na peça antes e após imersão em água revelou um arraste de $100 \text{ cm}^3/\text{m}^2$.

Uma lavagem dupla e em contra-corrente utiliza aproximadamente 10 litros de água por m^2 de peça. Deste modo preparamos os efluentes diluindo 10 ml de banho em 1 litro de água.

3.2 Estudo do Efluente com Cr^{+6}

3.2.1 Variação do Potencial Redox com o Tempo

As curvas obtidas na leitura de potencial redox como função do tempo para os efluentes da cromatização amarela e azul em $\text{pH} = 8,0$ encontram-se na figura 26. Essa figura indica que não há variação apreciável de potencial redox com o tempo e que o eletrodo apresenta uma resposta rápida nesses efluentes. Para maior confiabilidade dos dados, estabelecemos um tempo de 5 minutos entre as leituras de E_R nos experimentos a seguir descritos.

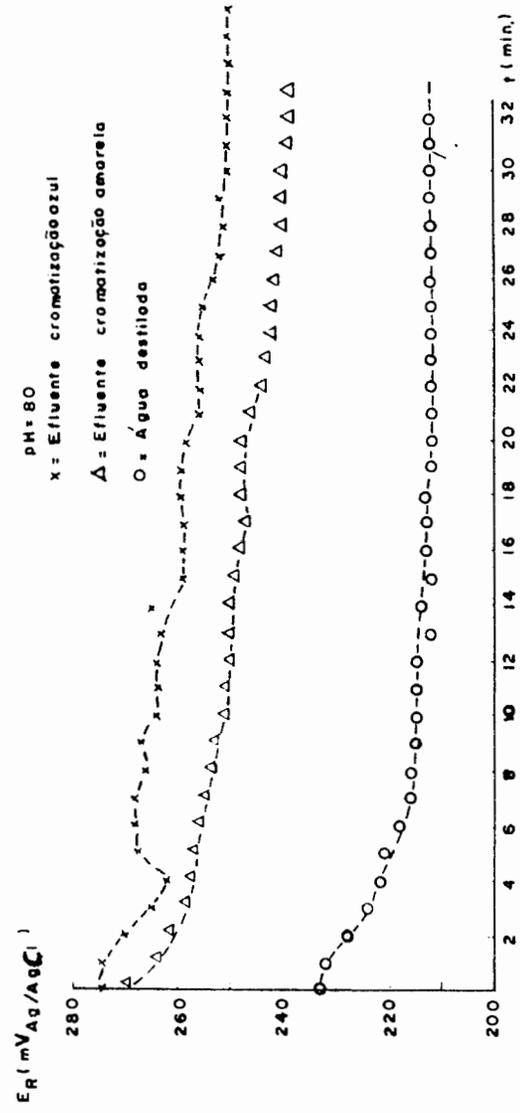


FIGURA 26 - Curva E_R x t
Determinação do tempo de resposta do potencial
nos efluentes provenientes de cromatização.

3.2.2 Potencial Redox como Função do pH

Os resultados dessas experiências encontram-se na figura 27. Aí observamos a regressão linear dos pontos obtidos e as curvas conseguidas.

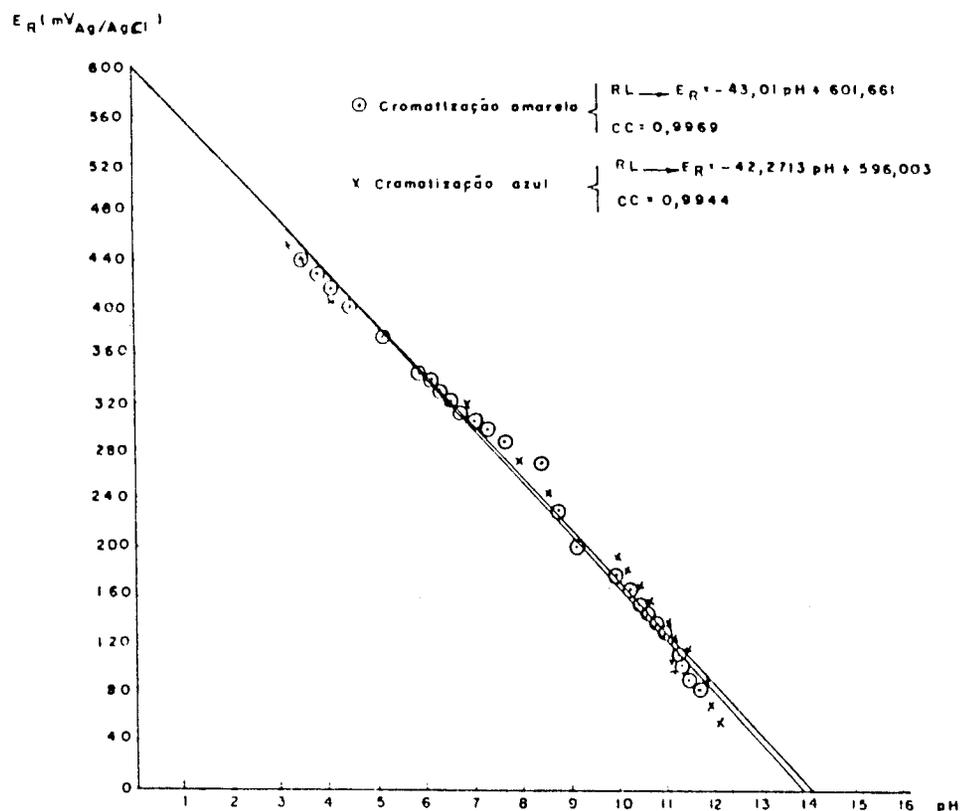


FIGURA 27 - Variação do E_R com o pH nos efluentes da cromatização. Alteração do pH realizada pela adição de NaOH 1%.

3.2.3 Variação do Potencial Redox com a Concentração de Cr^{+6}

A concentração de cromo hexavalente nos efluentes da cromatização amarela e azul foi determinada e é de, respectivamente, 20 mg/l e 3,2 mg/l. O resultado da leitura de potencial nas soluções preparadas por diluição dos efluentes e a regressão monolog realizada nestes pontos encontram-se na figura 28.

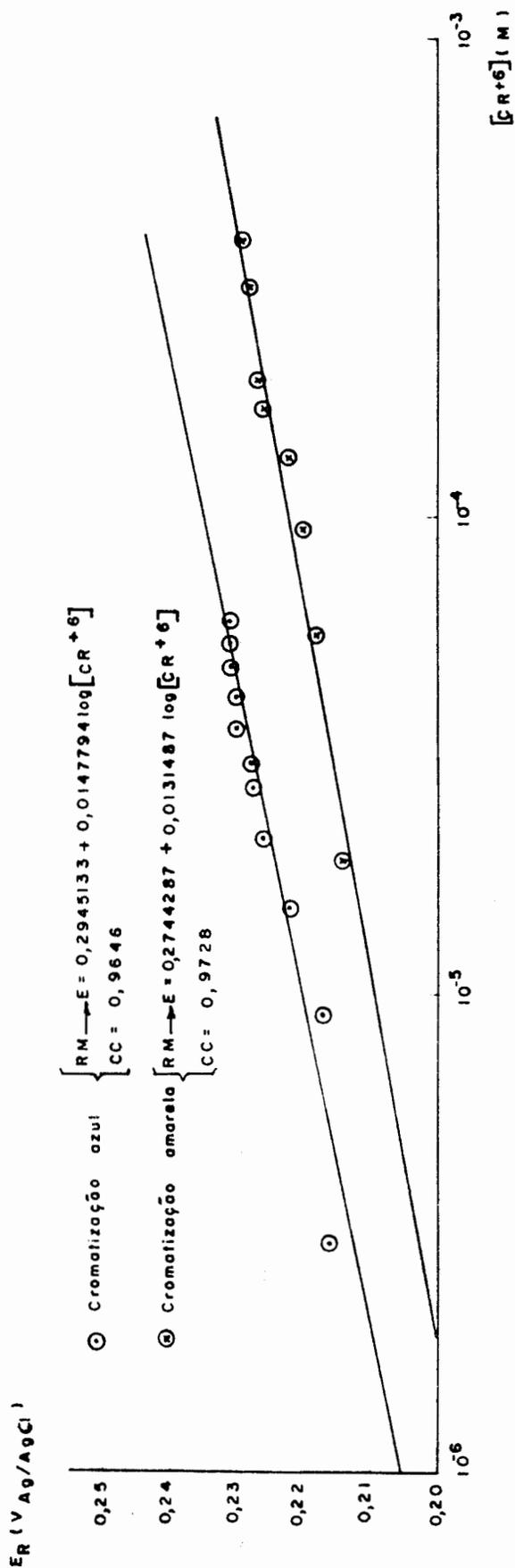


FIGURA 28 - Curva $E_R \times [Cr^{+6}]$ nos efluentes da cromatização azul e amarela.

3.2.4 Redução de Cr⁺⁶ em Meio Alcalino

Realizamos o processo de redução de Cr⁺⁶ com sulfeto de sódio e sulfato ferroso como agentes redutores em pH = 8,0. Foram testadas as quantidades indicadas por Aldrich³³ (0,1 meq Fe⁺⁺ + 0,9 meq S⁻² por meq de Cr⁺⁶), as quantidades indicadas por Higgins²⁸ (1 meq Fe⁺⁺ + 1 meq S⁻² por meq de Cr⁺⁶) e excessos nessas proporções. O odor de sulfeto esteve sempre muito presente e a redução e precipitação de Cr(OH)₃ só ocorreram na presença de grande excesso de Fe⁺⁺. Isso acarreta um volume grande de resíduos sólidos.

O tratamento da solução com o produto comercial neutralizante Tecpro CR apresentou resultados satisfatórios. Determinamos que houve redução do Cr⁺⁶ (solução ficou esverdeada e o potencial redox cai bruscamente), mas formaram-se flocos muito pequenos que só precipitaram com a adição de excessos (até 15 mg/l) de agente-floculante - Separan A.P. 273 Premium.

Testamos, então, a redução de Cr⁺⁶ em pH = 8,0 com hidrosulfito de sódio como agente redutor. A reação de redução ocorreu (solução esverdeada e E_R << 0), mas não houve precipitação de sólidos. Com a adição de sulfato ferroso houve uma redução satisfatória e uma boa precipitação.

Para tratarmos o efluente da cromatização amarela procedemos da seguinte maneira:

a) Para cada meq de Cr⁺⁶ presente no efluente foi necessário adicionarmos 2 meq de Na₂S₂O₄ e 2 meq de FeSO₄.

b) o pH foi, então, ajustado em 8,0.

c) Agitamos a solução por aproximadamente 5 minutos. Houve boa redução ($E_R \lll 0$), floculação e sedimentação de flocos.

d) Após 1 hora de sedimentação, filtramos o efluente e realizamos uma análise química de acordo com o método para análise de Cr^{+6} em meio alcalino citado no apêndice II. Não detectamos nenhuma concentração de cromo hexavalente.

Com relação ao efluente da cromatização azul, um grande excesso de reagentes foi necessário. Para o mesmo processo de tratamento foram necessários 10 meq $Na_2S_2O_4$ + 10 meq $FeSO_4$ por meq de Cr^{+6} presente no efluente. O pH foi ajustado em 8,0. Com isso conseguimos boa redução ($E_R \lll 0$) e floculação. Os flocos que se formam são muito pequenos e a adição de 10 mg/l de Separan 0,02% ajuda bastante a sedimentação. Após 1 hora de sedimentação e filtração, analisamos quimicamente o efluente e não detectamos Cr^{+6} .

3.2.5 Curvas E_R x Adição de Agentes Redutores

O poder redutor do hidrosulfito de sódio foi comprovado através da curva apresentada na figura 29 para o efluente da cromatização amarela. Observamos que em torno de 4 ml de $Na_2S_2O_4$ 10% ocorre uma redução brusca no potencial, indicando a redução do Cr^{+6} . Em torno desse volume gasto de $Na_2S_2O_4$ 10% percebemos que o efluente torna-se esverdeado (cor característica de Cr^{+3}). Esses 4 ml correspondem a um grande excesso de agente redutor. Estequiometricamente necessitamos de 3,8 g de $Na_2S_2O_4$ /g de Cr^{+6} . Em 200 ml do efluente da cromatização amare-

la temos 4 mg de Cr^{+6} . Assim necessitaríamos de 15,2 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ para a redução - o que corresponde a 0,152 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10%.

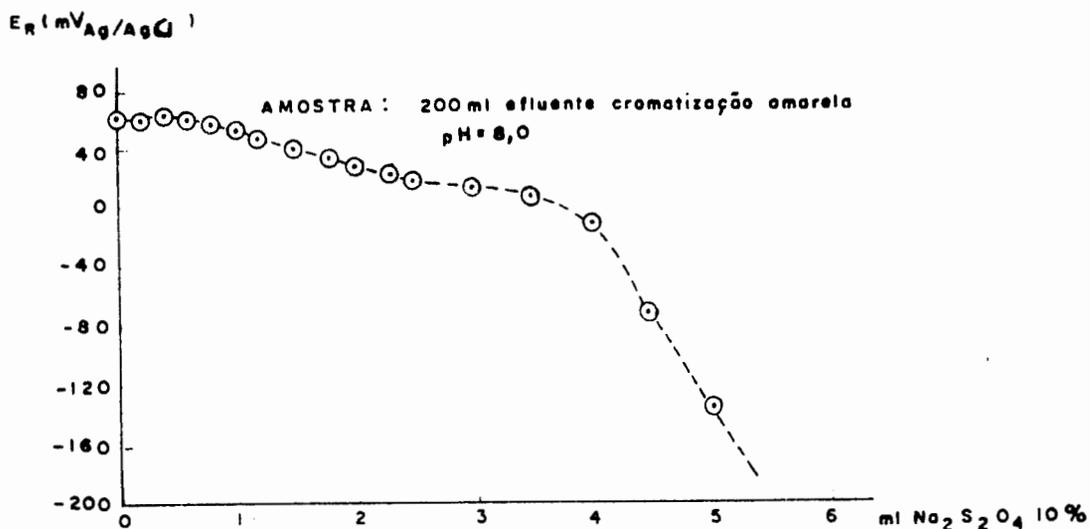


FIGURA 29 - Redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

A figura 30 mostra a variação de E_R com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10% e FeSO_4 1%. A quantidade total dos redutores adicionada foi a prevista no item 3.2.4, ou seja, para 200 ml do efluente da cromatização azul adicionamos 0,33 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10% e 2,9 ml de FeSO_4 1% (10 meq de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 10 meq FeSO_4 por meq de Cr^{+6}), e para 200 ml do efluente da cromatização amarela, 0,90 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10% e 8,0 ml de FeSO_4 1% (2 meq de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 2 meq de FeSO_4 por meq de Cr^{+6}). A adição de FeSO_4 diminui a quantidade necessária de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ para a redução.

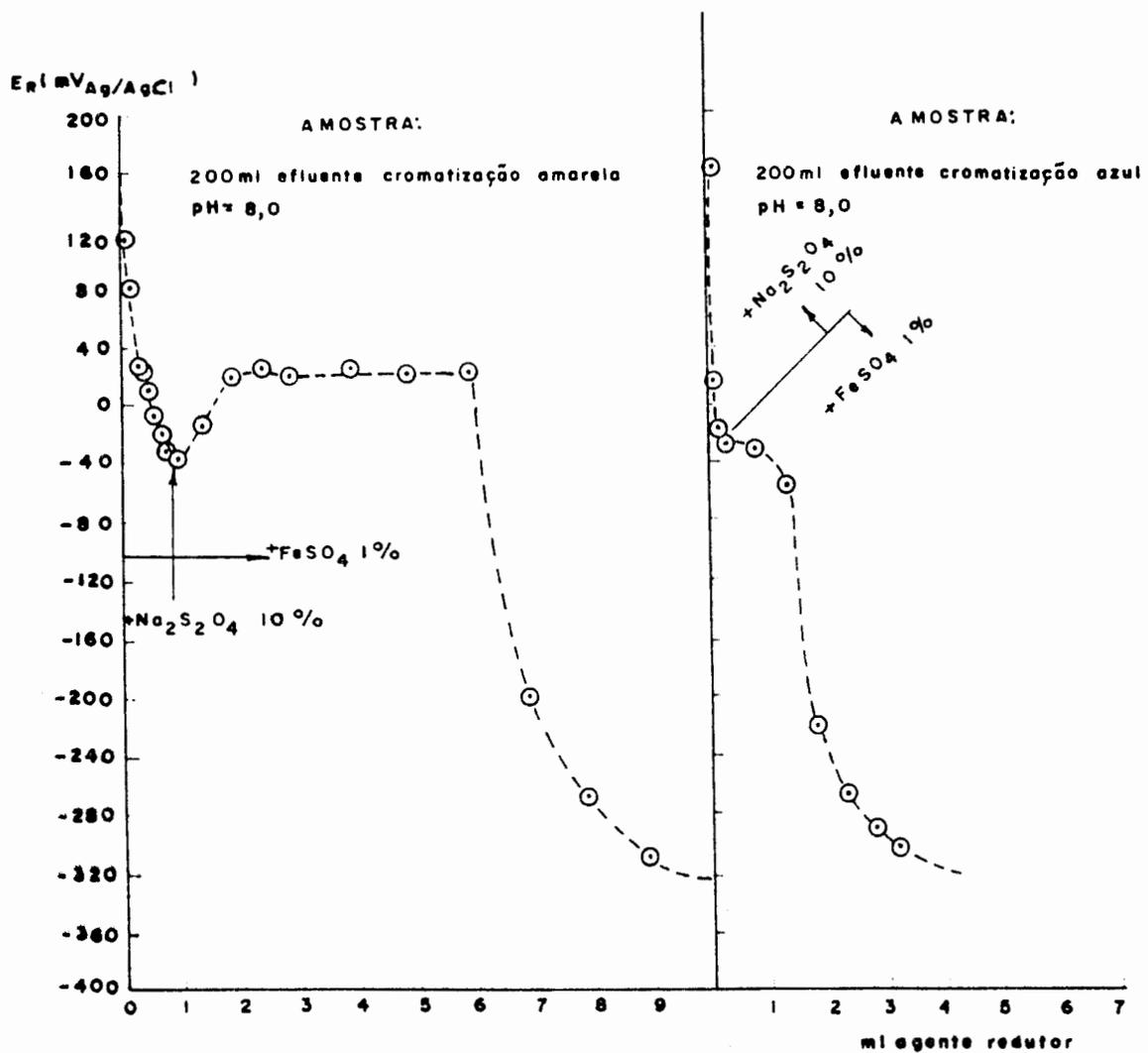


FIGURA 30 - Curva E_R x ml agente redutor
Redução de Cr^{+6} com $Na_2S_2O_4$ e $FeSO_4$

3.2.6 Estudo da Cinética de Redução de Cr⁺⁶

A figura 31 apresenta a variação do E_R com o tempo após a adição da quantidade prevista no item 3.2.4 de agentes redutores ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{FeSO}_4$). Observamos que a redução é muito rápida (em 5 minutos E_R já está estável).

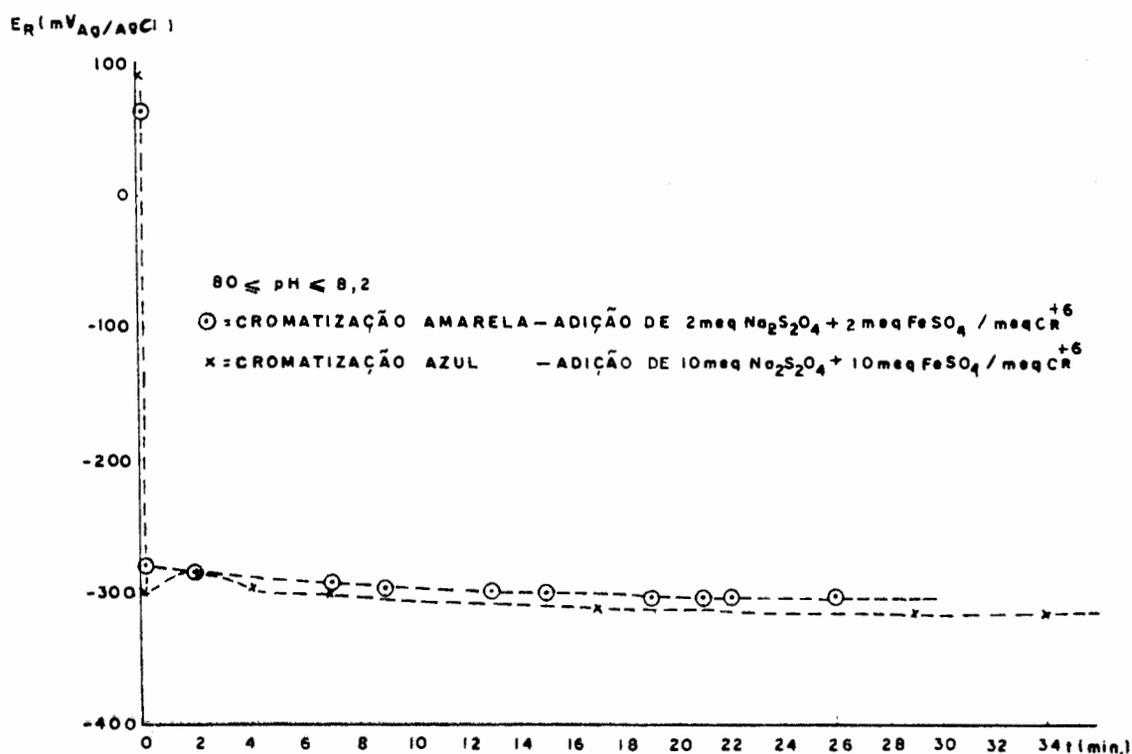


FIGURA 31 - Estudo da Cinética de Redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 através da observação da variação do E_R com o tempo após a adição dos agentes redutores.

3.3 Estudo do Efluente com CN^-

3.3.1 Variação do Potencial Redox com o Tempo

Determinamos o tempo em que podíamos considerar que a leitura do potencial redox estava estável. Os resultados desse experimento encontram-se na figura 32. Observou-se que neste efluente o pH é mais facilmente ajustado e mantido constante do que no efluente com Cr^{+6} . E, assim, o potencial estabiliza quase que instantaneamente. Estabelecemos um tempo de 2 minutos entre as leituras de potencial para os próximos experimentos.

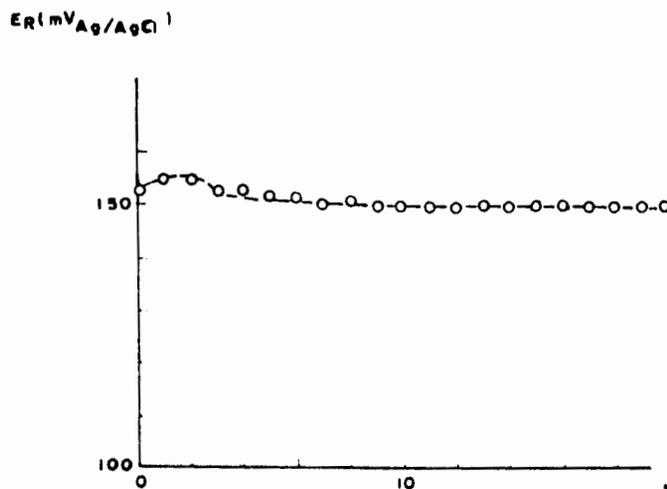


FIGURA 32 - Curva $E_R \times t$

Determinação do tempo de resposta do potencial no efluente proveniente da zincagem.

3.3.2 Potencial Redox como Função do pH

Os resultados desse procedimento encontram-se na figura 33.

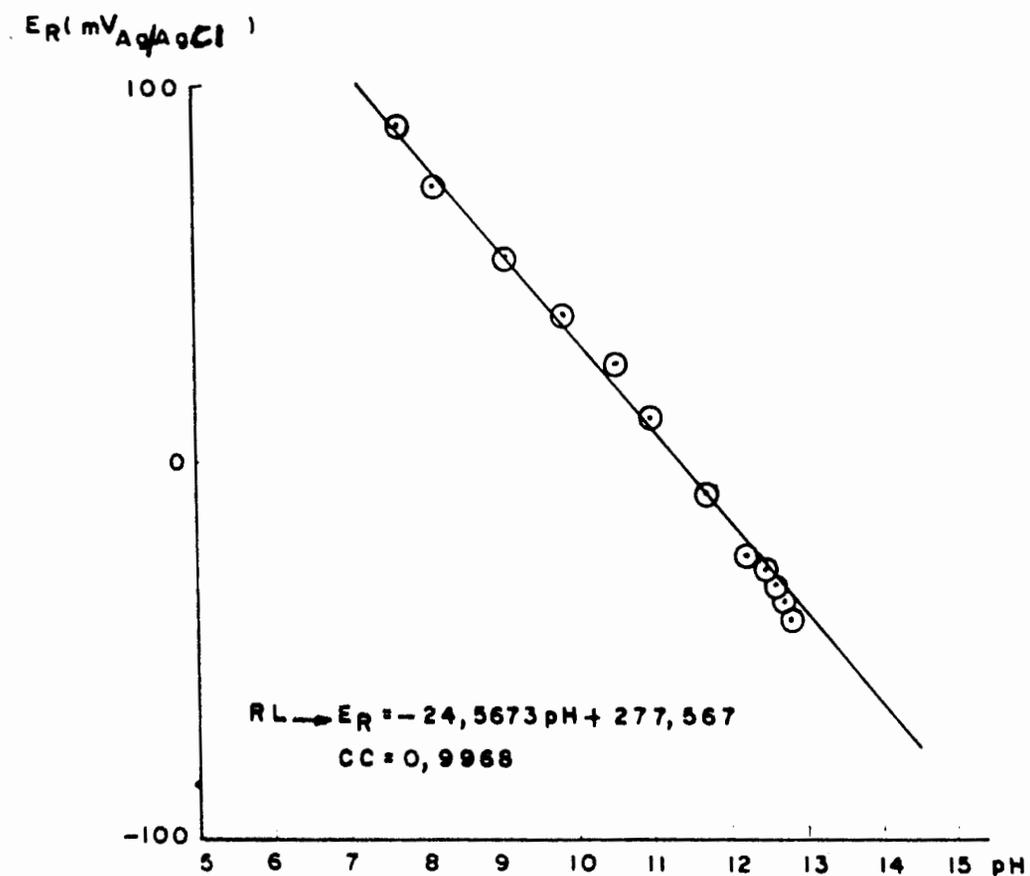


FIGURA 33 - Variação do E_R com pH no efluente da zincagem. Alteração do pH realizada pela adição de H_2SO_4 10%.

3.3.3 Variação do Potencial Redox com a Concentração de CN^-

A concentração de CN^- foi determinada na solução de NaCN P. A. e no efluente e é, respectivamente, 0,53 g/l CN^- e 0,48 g/l de CN^- . A figura 34 apresenta o resultado da leitura de potencial nas soluções preparadas por diluição da solução de NaCN e do efluente e a regressão monolog realizada nestes pontos.

Constatamos que as soluções, oriundas do efluente, muito diluídas ($[\text{CN}^-] < 2,8 \times 10^{-3}\text{M}$) não apresentam precipitação de flocos em $\text{pH} = 8,5$. As soluções mais concentradas apresentam turvação e neste ponto há uma mudança no comportamento do potencial redox. Já as soluções oriundas do NaCN não apresentam variações no comportamento de E_R .

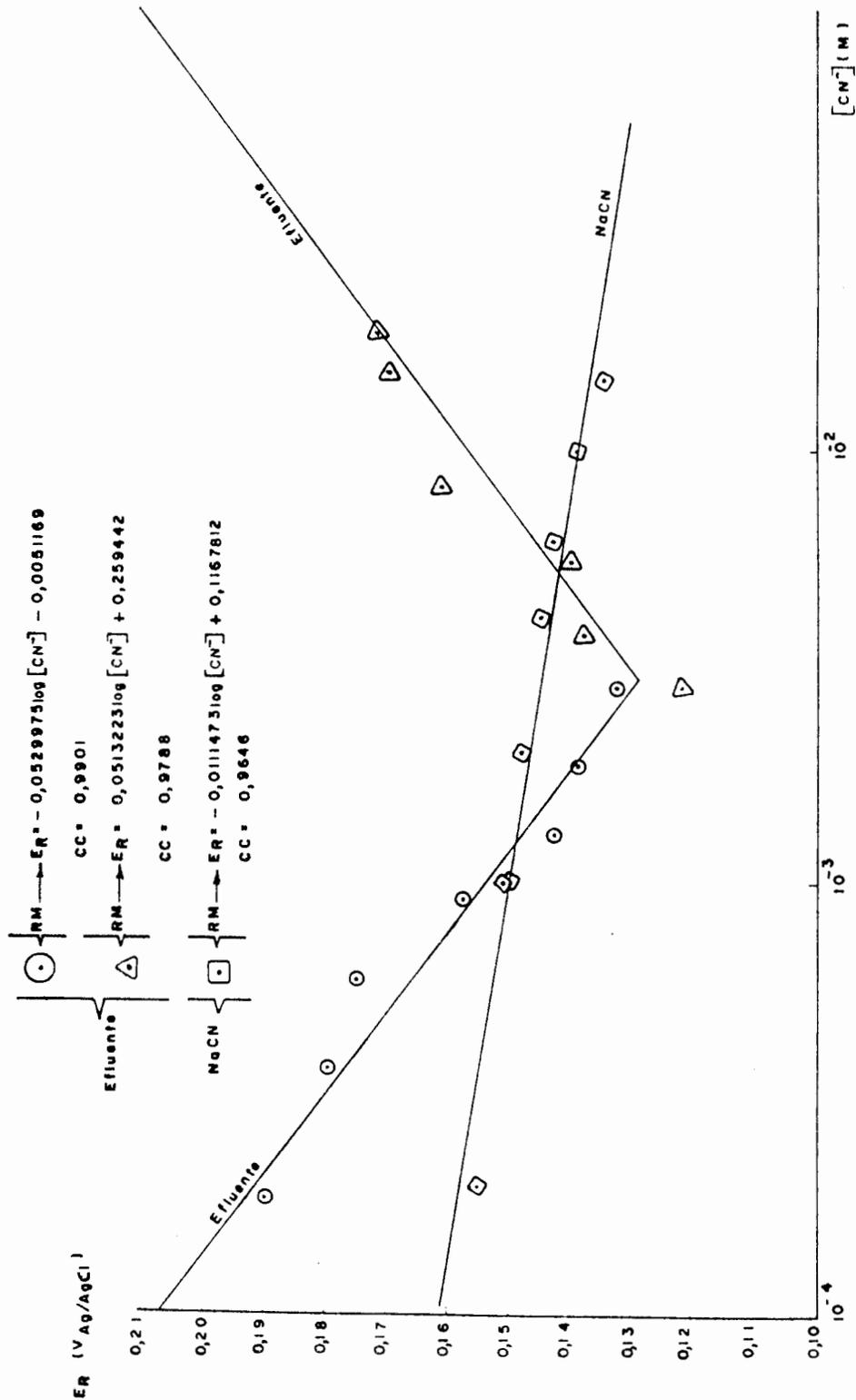


FIGURA 34 - Curvas ER x [CN⁻] no efluente da zincagem e em solução de NaCN P.A.

3.3.4 Variação do Potencial Redox com o pH em soluções com $7,4 \times 10^{-4}$ M Zn

No ponto onde encontramos mudança de comportamento no potencial redox nas curvas $E_R \times [CN^-]$ para o efluente, temos uma solução com $2,8 \times 10^{-3}$ M de CN^- e $7,4 \times 10^{-4}$ M de Zn.

As experiências realizadas em uma solução preparada a partir do efluente com as concentrações citadas acima e em uma solução de $7,4 \times 10^{-4}$ M de Zn em termos de variação de potencial redox em função de pH encontram-se demonstradas na figura 35. Em ambos os casos observamos que em $pH < 11$ começam a formar-se precipitados brancos. Mas essa precipitação é pequena e não chega a afetar o pH, sendo sempre necessária a adição de H_2SO_4 para diminuí-lo.

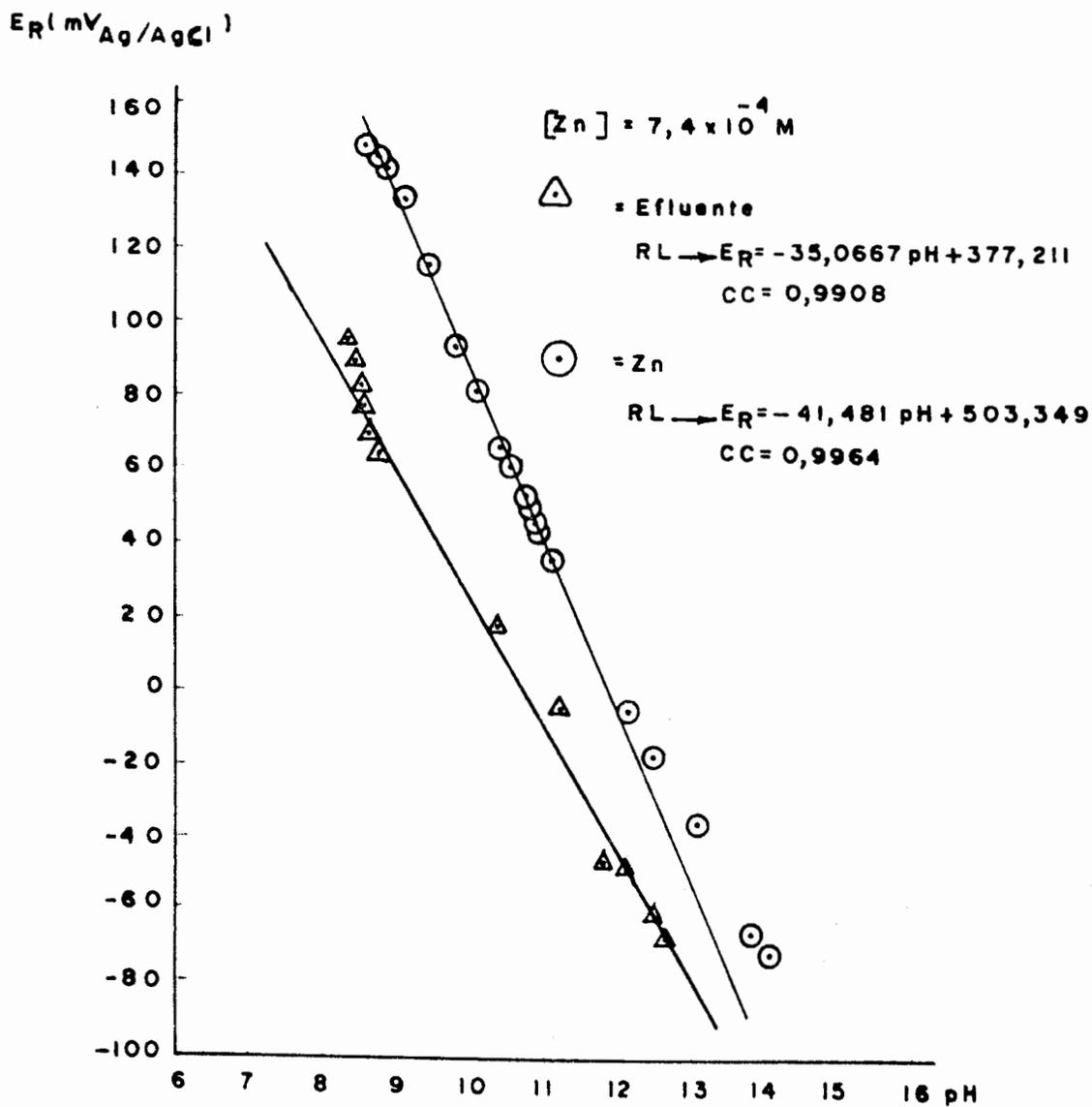


FIGURA 35 - Variação do E_R com o pH em uma solução de zinco e em uma solução preparada por diluição do efluente.

3.3.5 Determinação do volume necessário de NaOCl para a oxidação de CN^- a CNO^- .

Na titulação da solução de NaCN e do efluente obtivemos o volume necessário de solução de NaOCl para a oxidação de cianeto a cianato. O resultado demonstrou que este volume é 10% maior do que a quantidade estequiométrica de NaOCl necessária para a oxidação de CN^- a CNO^- .

3.3.6 Variação do Potencial Redox como Função da Adição de NaOCl

Os resultados desses experimentos encontram-se na figura 36.

Realizamos essa experiência com 100 ml de solução de NaCN P.A. 1 g/l. Observamos que a adição de até aproximadamente 1,1 ml de NaOCl (104,5 g/l) causa um aumento do pH (Zona A). Acrescentamos, então, H_2SO_4 10% para mantê-lo constante em 8,5. A partir de 1,1 ml até aproximadamente 1,5 ml (Zona B) observamos um grande consumo de NaOH. O pH baixa rapidamente e a zona é muito instável. De 1,5 ml a 1,9 ml (Zona C) continuamos adicionando NaOH 10%, mas o consumo diminui. Nessa faixa observamos liberação de gás. Então, na adição de até 4 ml (Zona D) de NaOCl observamos aumento de potencial e de pH. Juntamos, então à solução H_2SO_4 10%. A partir daí (Zona E) o potencial tende a ficar constante, o pH sobe bem mais devagar e diminui muito a produção de gás.

O mesmo ensaio foi realizado com 200 ml do efluente e nesse caso detectamos um comportamento semelhante ao citado

acima. A zona A estabeleceu-se até aproximadamente 1,5 ml, a zona B até 2,5 ml, a zona C até 6,0 ml, a zona D até 8 ml e a partir daí a zona E.

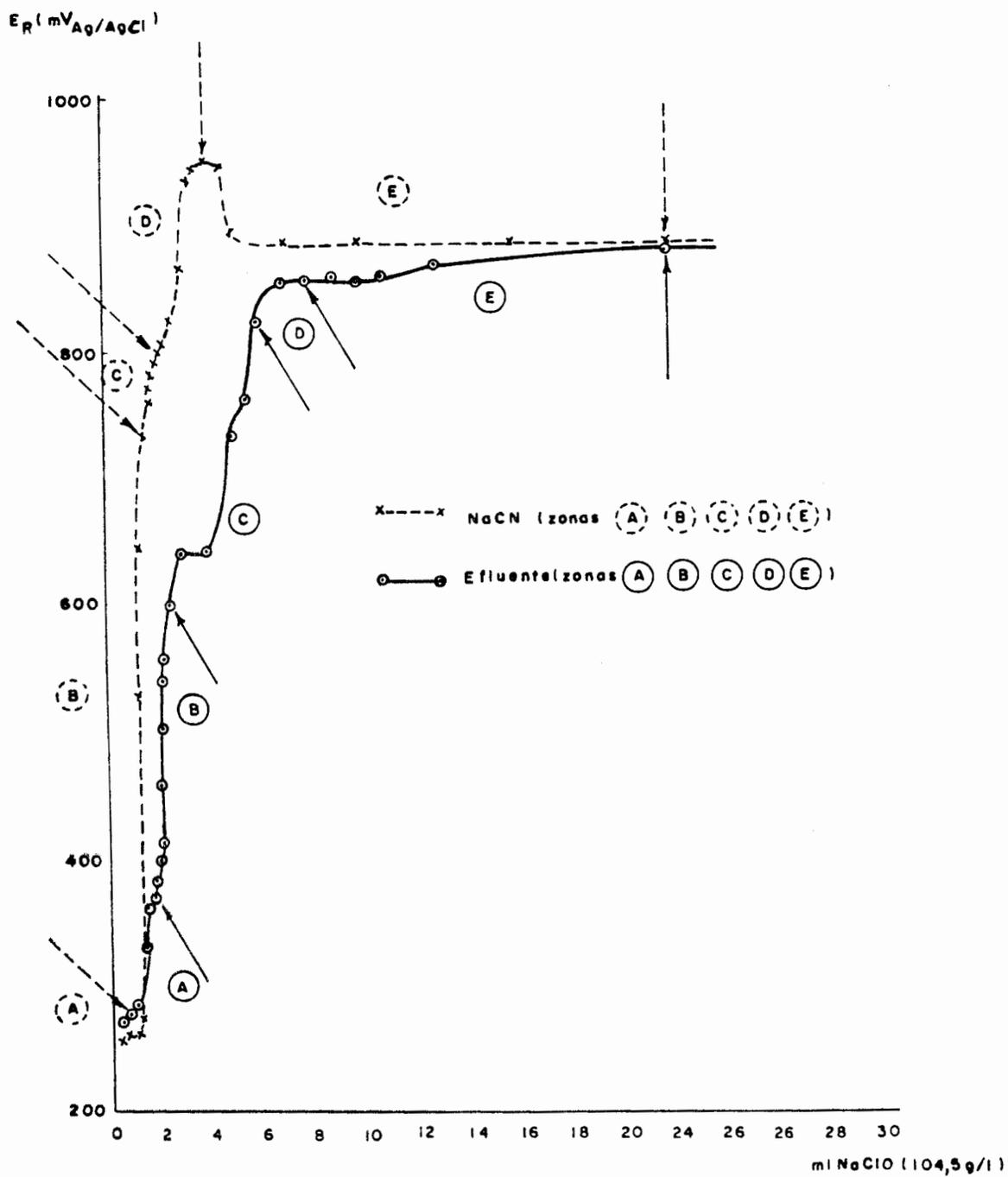


FIGURA 36 - Oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2 com $NaClO$

3.3.7 Estudo da Cinética da Oxidação do Cianeto

As figuras 37 e 38 apresentam a variação do potencial redox e do pH com o tempo após a adição de NaOCl 104,5 g/l em 200 ml do efluente. Nos dois primeiros experimentos ajustamos o pH do efluente em 8,5 antes da adição de NaOCl. No terceiro experimento esse ajuste ocorreu após o acréscimo do hipoclorito.

Para a solução NaCN 1 g/l realizamos experimentos de verificação do potencial redox como função da adição de NaOCl. Os resultados encontram-se na figura 39. As curvas A, B, C e D apresentam o comportamento do potencial redox quando adicionamos uma quantidade de NaOCl menor que a estequiométrica para a oxidação de CN^- a CNO^- . Na curva E acrescentamos, a 100 ml de solução de NaCN, 0,173 g de NaOCl, ou seja, 13% de excesso à quantidade estequiométrica para a oxidação citada acima. As curvas F, G, H e I apresentam diferentes excessos de NaOCl. A curva J mostra a variação do potencial redox com o tempo após a adição de 0,387 g de NaOCl (quantidade aproximadamente estequiométrica para a oxidação de CN^- a CO_2 e N_2) a 100 ml de NaCN. Nas curvas L, M e N temos excessos distintos para a oxidação completa do CN^- .

A tabela 2 apresenta os resultados observados nestes testes. Observa-se que quanto maior o volume adicionado de NaOCl maior o salto do potencial.

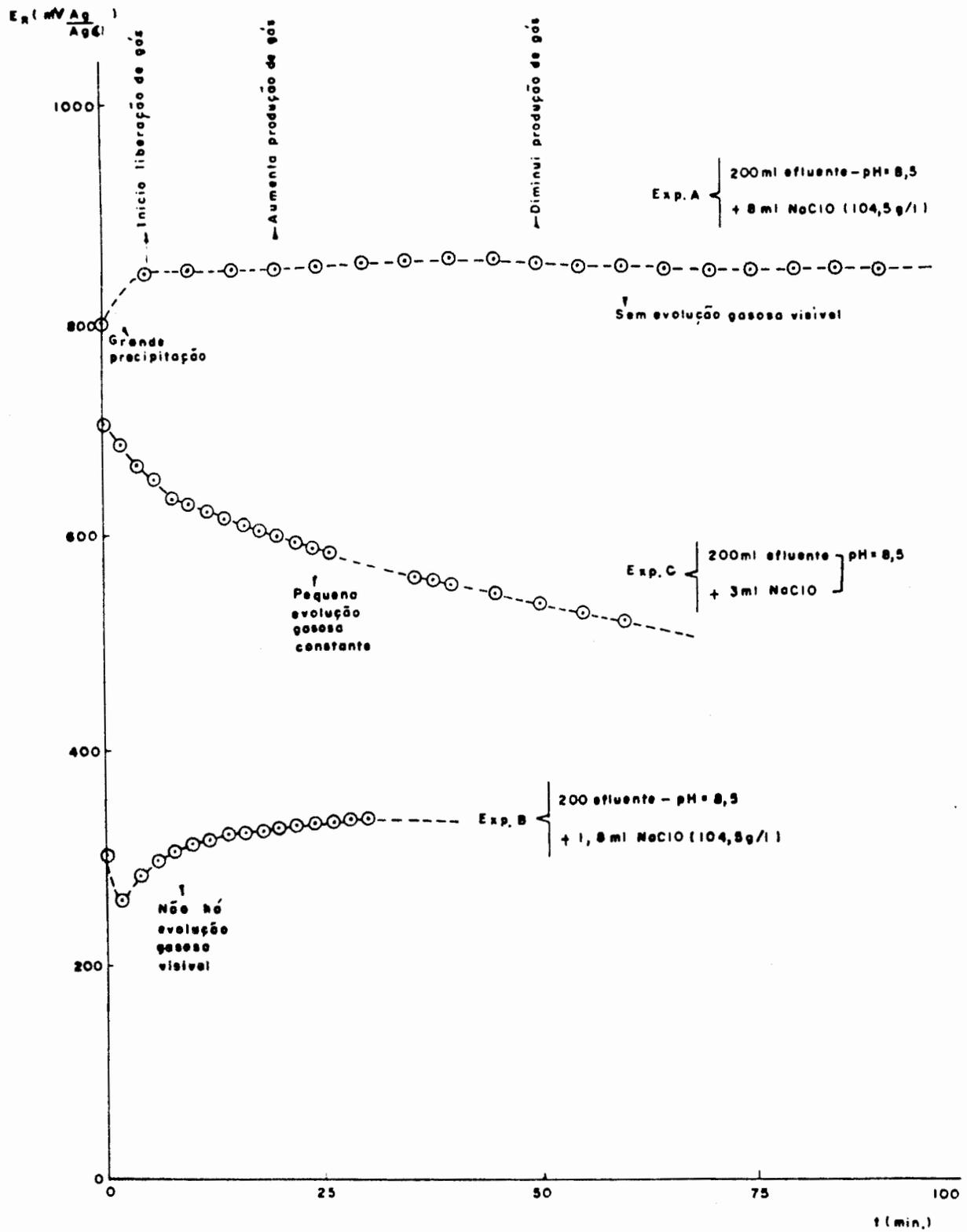


FIGURA 37 - Curva E_R x t - Após adição de NaOCl
 Estudo da Cinética de Oxidação de CN^-

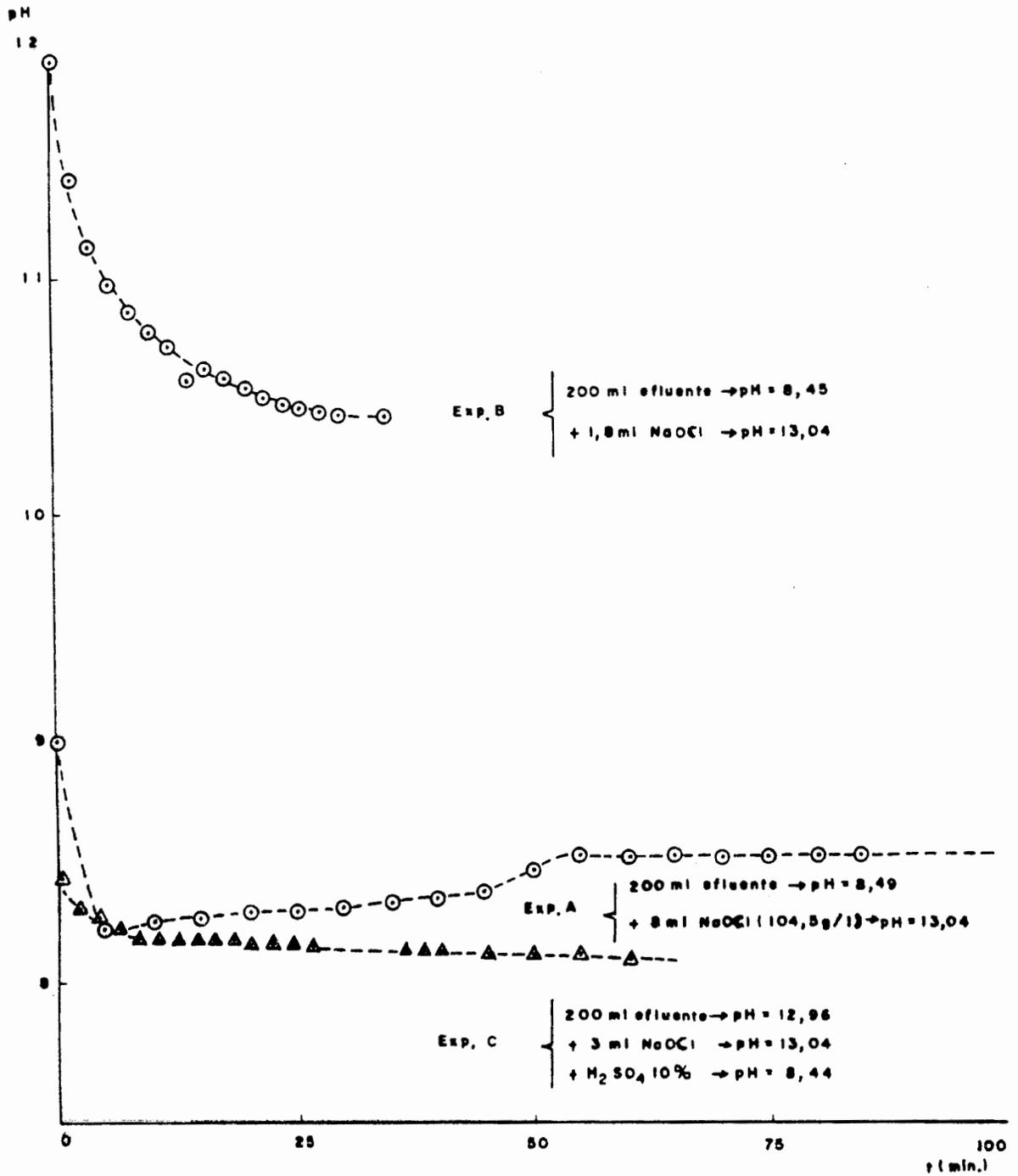


FIGURA 38 - Curva pH x t - Após adição de NaOCl

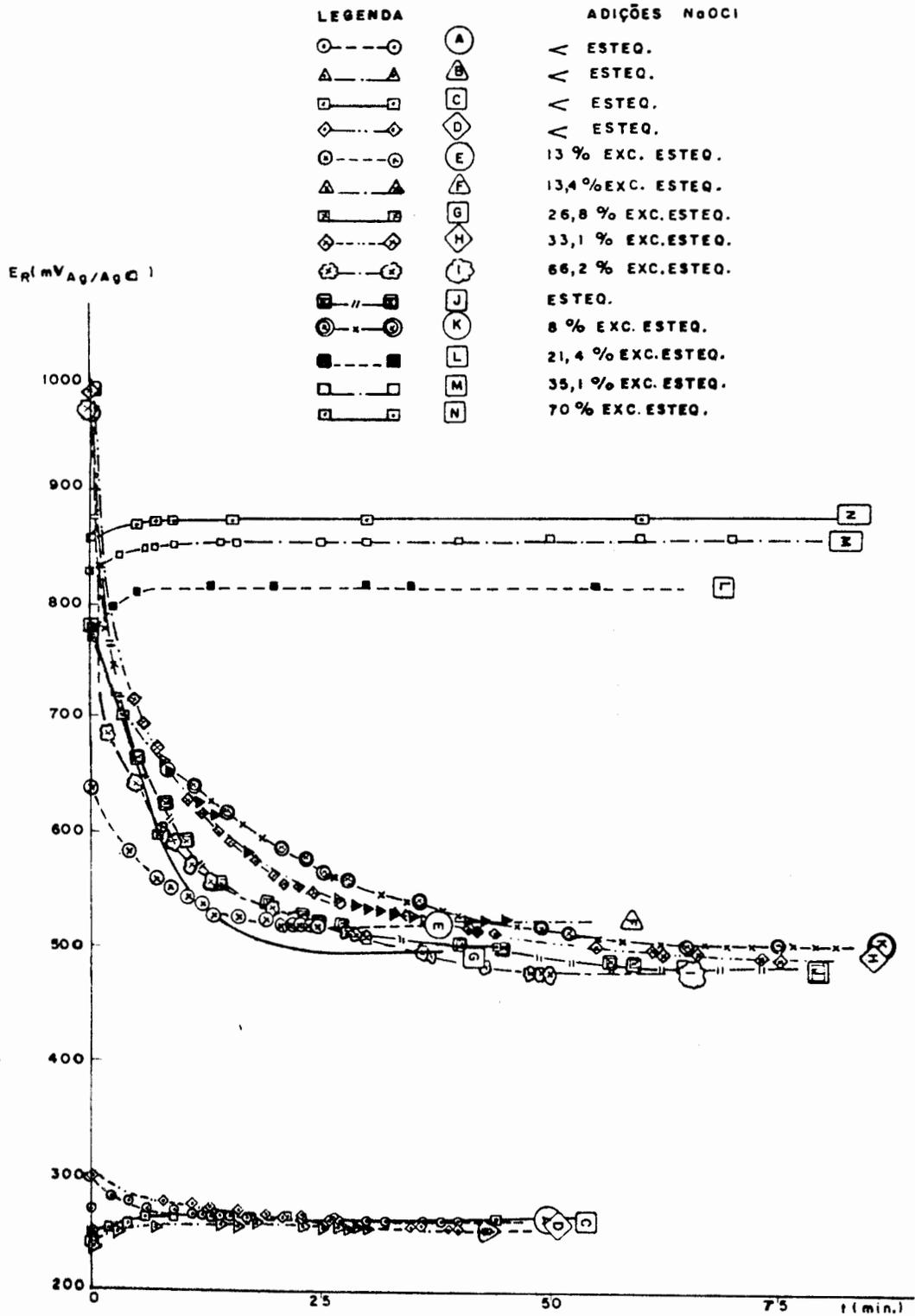


FIGURA 39 - Curvas $E_R \times t$ - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2 com NaOCl através da observação da variação do E_R com o tempo em uma solução de NaCN 1 g/l (após adição de NaOCl).

TABELA 2 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- em 100 ml NaCN (1 g/l) - figura 39.

Experi- mento	Quant. de NaOCl adicionado a 100 ml de NaCN (1 g/l)	Comportamento de E_R (mV _{Ag/AgCl})	Comportamento do pH	Evolução gasosa
A, B, C, D	<estequiométrica	Tende a estabilizar no va- lor inicial	Com adição NaOCl: sobe (+ H_2SO_4). Em 3 min: desce (+NaOH)	nenhuma
E	13% de excesso à estequiométrica para a oxidação de CN^- a CNO^-	Salto $\rightarrow E_R > 600$ Estabiliza - 25 min - $E_R \approx 520$	Cai bruscamente (+NaOH)	muito pequena
F	13,4% excesso \rightarrow oxidação CN^- a CNO^-	Salto $\rightarrow E_R > 700$ Estabiliza: 40 min $E_R \approx 520$	Cai bruscamente (+NaOH)	muito pequena
G	26,8% excesso \rightarrow oxidação CN^- a CNO^-	Salto $\rightarrow E_R > 700$ Estabiliza: 25 min - $E_R \approx 502$	Cai lentamente (+NaOH)	pequena
H	33,1% excesso \rightarrow oxidação CN^- a CNO^-	Salto $\rightarrow E_R > 800$ Estabiliza: 75 min $E_R \approx 490$	Cai lentamente (+NaOH)	pequena
I	66,2% excesso \rightarrow oxidação CN^- a CNO^-	Salto $\rightarrow E_R > 800$ Estabiliza: 45 min $E_R \approx 480$	Inicialmente cai (+NaOH) Depois sobe (+ H_2SO_4)	boa
J, K	Estequiométrica e 8% excesso \rightarrow oxi- dação CN^- a $\text{CO}_2 +$ N_2	Salto $\rightarrow E_R > 800$ Estabiliza: 60 min $E_R \approx 500$	Inicialmente cai (+NaOH) Depois sobe (+ H_2SO_4)	grande
L, M, N	21,4; 35,1 e 70% excesso \rightarrow oxidação CN^- a $\text{CO}_2 + \text{N}_2$	Salto $\rightarrow E_R > 800$ Maior excesso \rightarrow maior E_R	Praticamente constante	muito grande

Para observarmos melhor a cinética de oxidação de CN^- na solução de NaCN em suas diferentes etapas, realizamos testes de adições parciais de NaClO e controle da variação de potencial redox com o tempo. Estes estudos encontram-se nas figuras 40 e 41 e nas tabelas 3 e 4.

A tabela 3 apresenta os estudos realizados para a oxidação de cianeto a cianato e a 4 para oxidação do cianeto a CO_2 e N_2 .

Constatamos que para termos uma oxidação rápida do CN^- devemos ter um excesso de 20%. Excessos bem menores e até quantidades estequiométricas podem oxidar o cianeto, mas precisamos de muito tempo de reação e/ou adição de NaOCl em diferentes etapas. Na adição de 20% de excesso de NaOCl em uma única etapa (excesso que assegura a oxidação total) encontramos aproximadamente 40 minutos para a reação de oxidação de CN^- a CNO^- e 70 minutos de cianeto a CO_2 e N_2 .

Realizamos, então, para o efluente experimentos semelhantes de variação de potencial redox com o tempo de acordo com diferentes adições de NaOCl. Os resultados encontram-se nas figuras 42 e 43 e tabelas 5 e 6.

Os dados obtidos foram os mesmos encontrados para os testes com NaCN: 20% de excesso de NaOCl, 40 minutos para a oxidação de CN^- a CNO^- e 70 minutos para a oxidação completa. Observou-se durante os testes a formação de precipitados brancos em todos os experimentos.

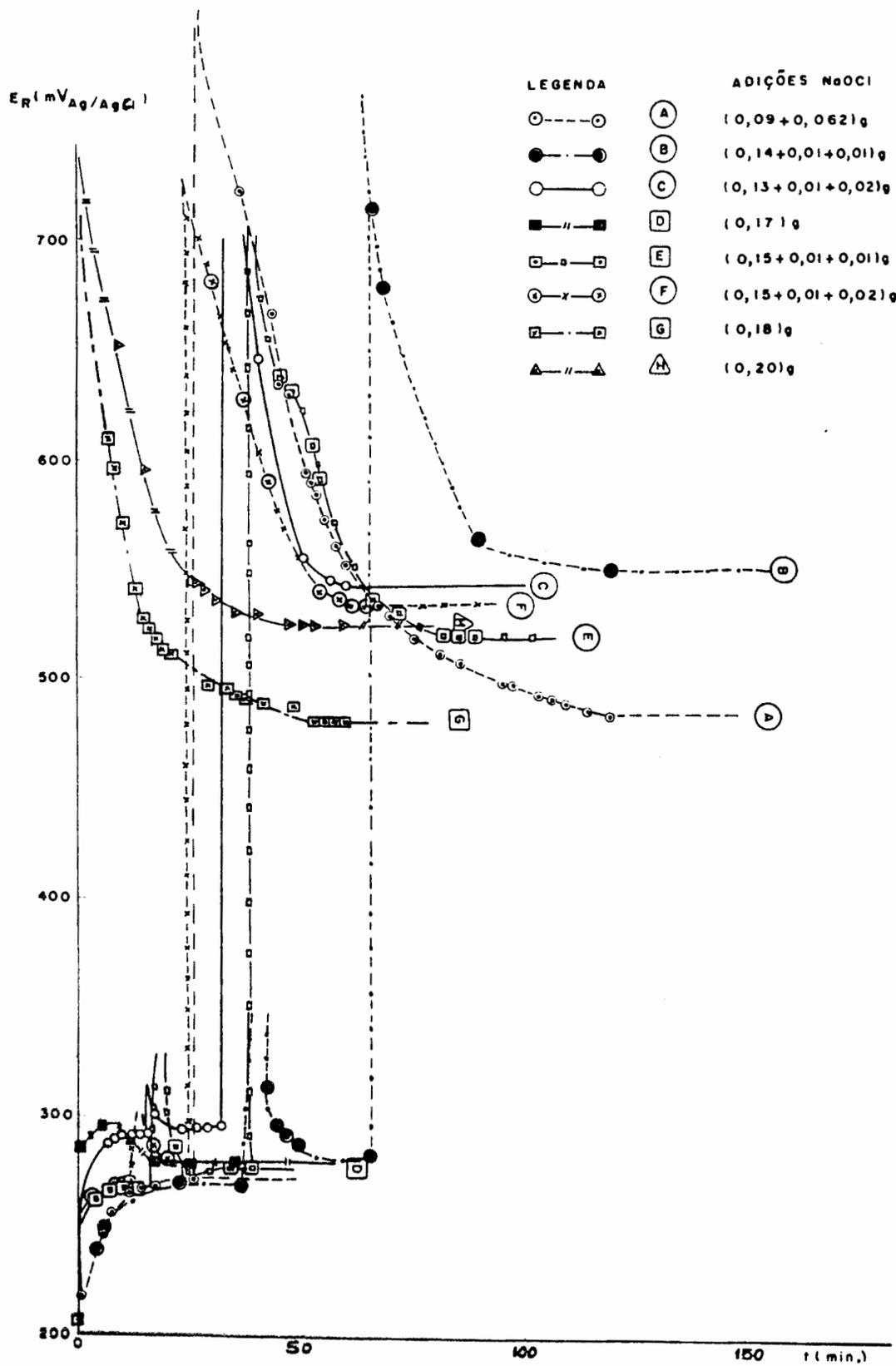


FIGURA 40 - Curva $E_R \times t$ - Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml de NaCN 1 g/l.

TABELA 3 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml NaCN (1 g/l) - (figura 40).

Experimento	Quantidade total de NaClO adicionada	Etapas* de adição	Comportamento do pH	Comportamento do E_R	Evolução gasosa
A	1,7 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,152 g ≅ qtde. esteq.	0,09 g	Inicialmente sobe (+H ₂ SO ₄) Depois cai lentamente (+NaOH)	estável → 10 min	nenhuma
		+0,062g	Cai bruscamente (+NaOH)	salto estável → 14 min	pouca
B	1,7 ml NaClO (93,8 g/l) ≅ 0,16 g ≅ 6% excesso	0,14 g	Inicialm. sobe (+H ₂ SO ₄) depois cai (+NaOH)	estável → 10 min	nenhuma
		+0,01 g	Cai (+NaOH)	estável → 13 min	nenhuma
		+0,01 g	Cai bruscamente (+NaOH)	salto estável → 24 min	pouca
C	1,8 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,16 g ≅ 6% excesso	0,13 g	Sobe (+H ₂ SO ₄) Cai (+NaOH)	estável → 7 min	nenhuma
		+0,01 g	Cai (+NaOH)	estável → 8 min	nenhuma
		+0,02 g	Cai bruscamente (+NaOH)	salto estável → 25 min	pouca
D	1,9 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,17 g ≅ 12% excesso	0,17 g	Sobe (+H ₂ SO ₄)	estável → 17 min	nenhuma
			Cai (+NaOH)		
E	1,9 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,17 g ≅ 12% excesso	0,15 g	Sobe (+H ₂ SO ₄) Cai (+NaOH)	estável → 7 min	nenhuma
		+0,01 g	Cai (+NaOH)	estável → 9 min	nenhuma
		+0,01 g	Cai bruscamente (+NaOH)	salto estável → 33 min	pouca
F	2,0 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,18 g ≅ 18% excesso	0,15 g	Sobe (+H ₂ SO ₄) Cai (+NaOH)	estável → 8 min	nenhuma
		+0,01 g	Cai (+NaOH)	estável → 5 min	nenhuma
		+0,02 g	Cai (+NaOH)	salto estável → 30 min	pouca
G	2,0 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,18 g ≅ 18% excesso	0,18 g	Cai bruscamente (+NaOH)	salto estável → 40 min	pouca
H	2,2 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,20 g ≅ 20% excesso	0,20 g	Cai bruscamente (+NaOH)	salto estável → 40 min	pouca

* cada adição de NaClO produz um salto no E_R

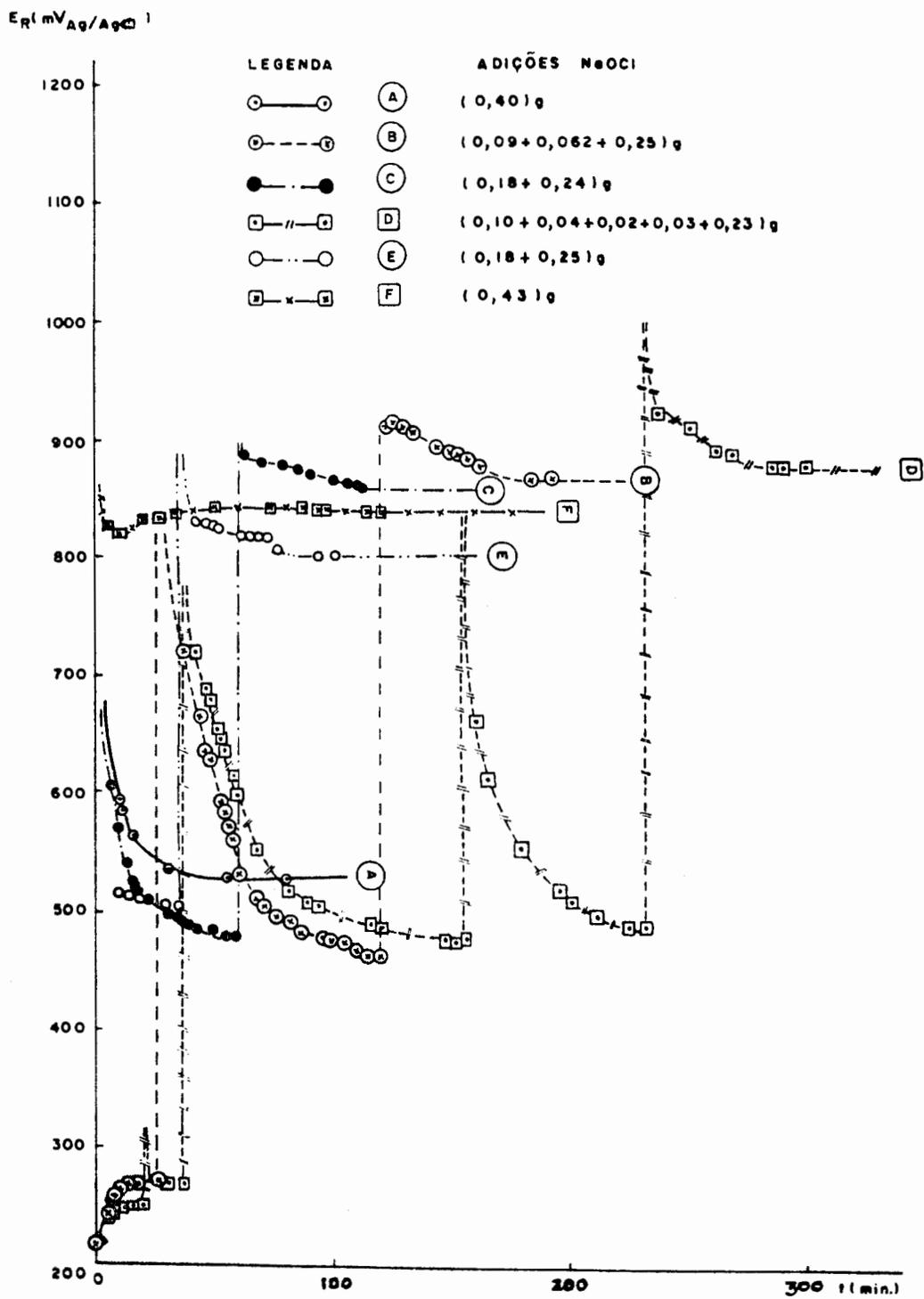


FIGURA 41 - Curvas E_R x t - Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml de NaCN 1 g/l.

TABELA 4 - Estudo da Cinética da Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml NaCN (1 g/l) - (figura 41)

Experi- mento	Quantidade total de NaClO adicionada	Etapas* de adição	Comportamento do pH	Comportamento do E_R (mV Ag/AgCl)	Evolu- ção gasosa
A	4,5 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,40 g ≅ 6% excesso	0,40 g	Cai (+NaOH)	sem salto	grande
B	4,5 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,402 g ≅ 6% excesso	0,09 g	sobe inicialmente (+ H_2SO_4) depois desce (+NaOH)	estável → 10 min	nenhuma
		+0,062 g	cai bruscamente (+NaOH)	salto $E_R > 500$ estável → 84 min	pouca
		+0,25 g	sobe (+ H_2SO_4)	salto $E_R > 800$ estável → 64 min	grande
C	4,7 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,42 g ≅ 10% excesso	0,18 g	cai bruscamente (+NaOH)	salto $E_R > 500$ estável → 40 min	pouca
		+0,24 g	sobe (+ H_2SO_4)	salto $E_R > 800$ estável → 26 min	grande
D	4,5 ml NaClO (93,8 g/l) ≅ 0,42 g ≅ 10% excesso	0,10 g	sobe (+ H_2SO_4) cai (+NaOH)	estável → 9 min	nenhuma
		+0,04 g	cai (+NaOH)	estável → 6 min	nenhuma
		+0,02 g	cai bruscamente (+NaOH)	salto $E_R > 500$ estável → 80 min	pouca
		+0,03 g	cai (+NaOH) 70 min — sobe (+ H_2SO_4)	estável → 70 min	aumenta
		+0,23 g	quase constante	salto $E_R > 800$ estável → 53 min	grande
E	4,8 ml NaClO (89,4 g/l) ≅ 0,43 g ≅ 13% excesso	0,18	cai bruscamente (+NaOH)	salto $E_R > 500$ estável → 34 min	pouca
		+0,25 g	sobe (+ H_2SO_4)	salto $E_R > 800$ estável → 57 min	grande
F	5,1 ml NaClO (83,5 g/l) ≅ 0,43 g ≅ 13% excesso	0,43 g	constante	salto $E_R > 800$ estável → 60 min	grande

* cada adição de NaClO produz um salto no E_R

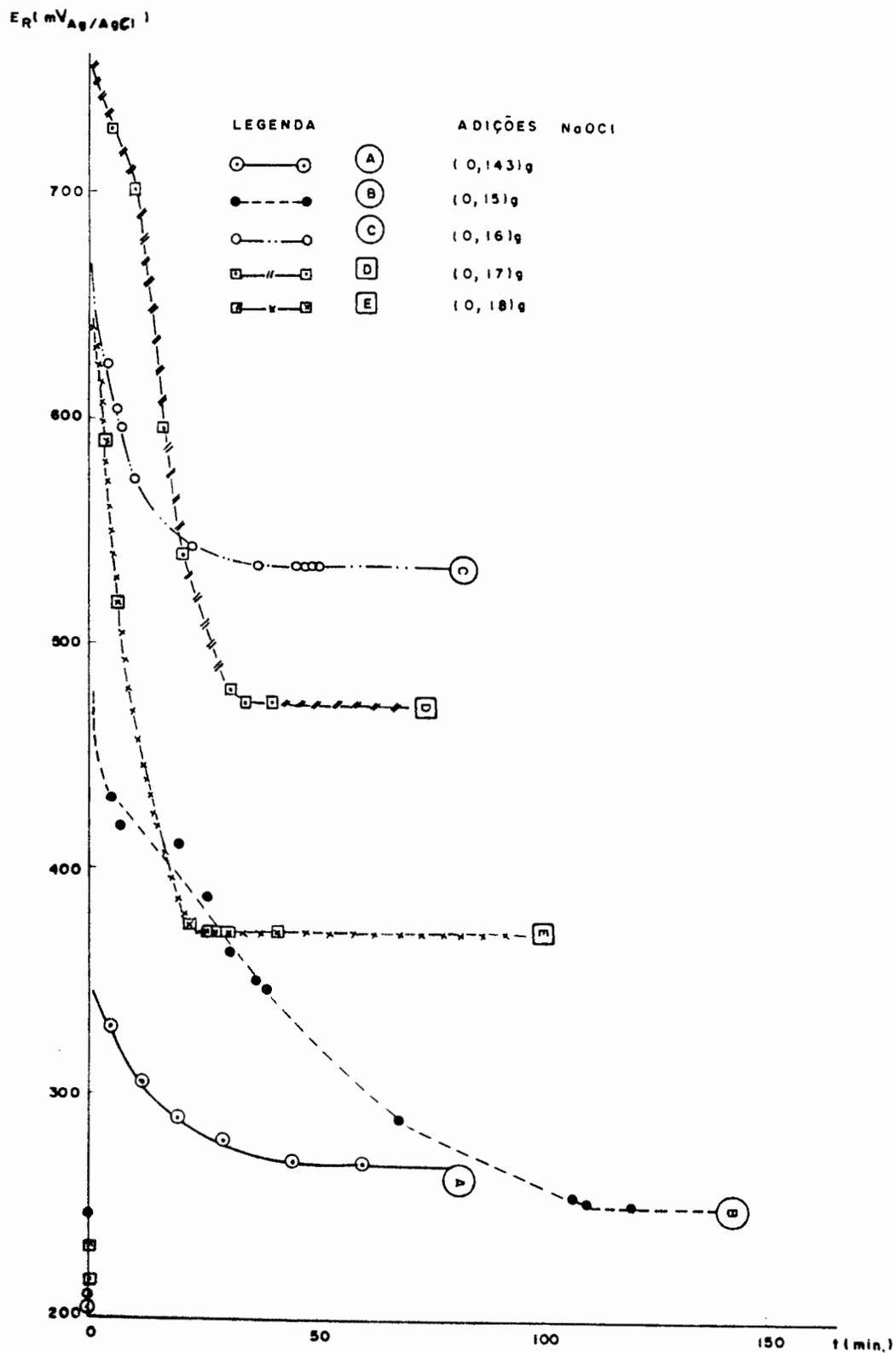


FIGURA 42 - Curvas E_R x t - Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml do Efluente.

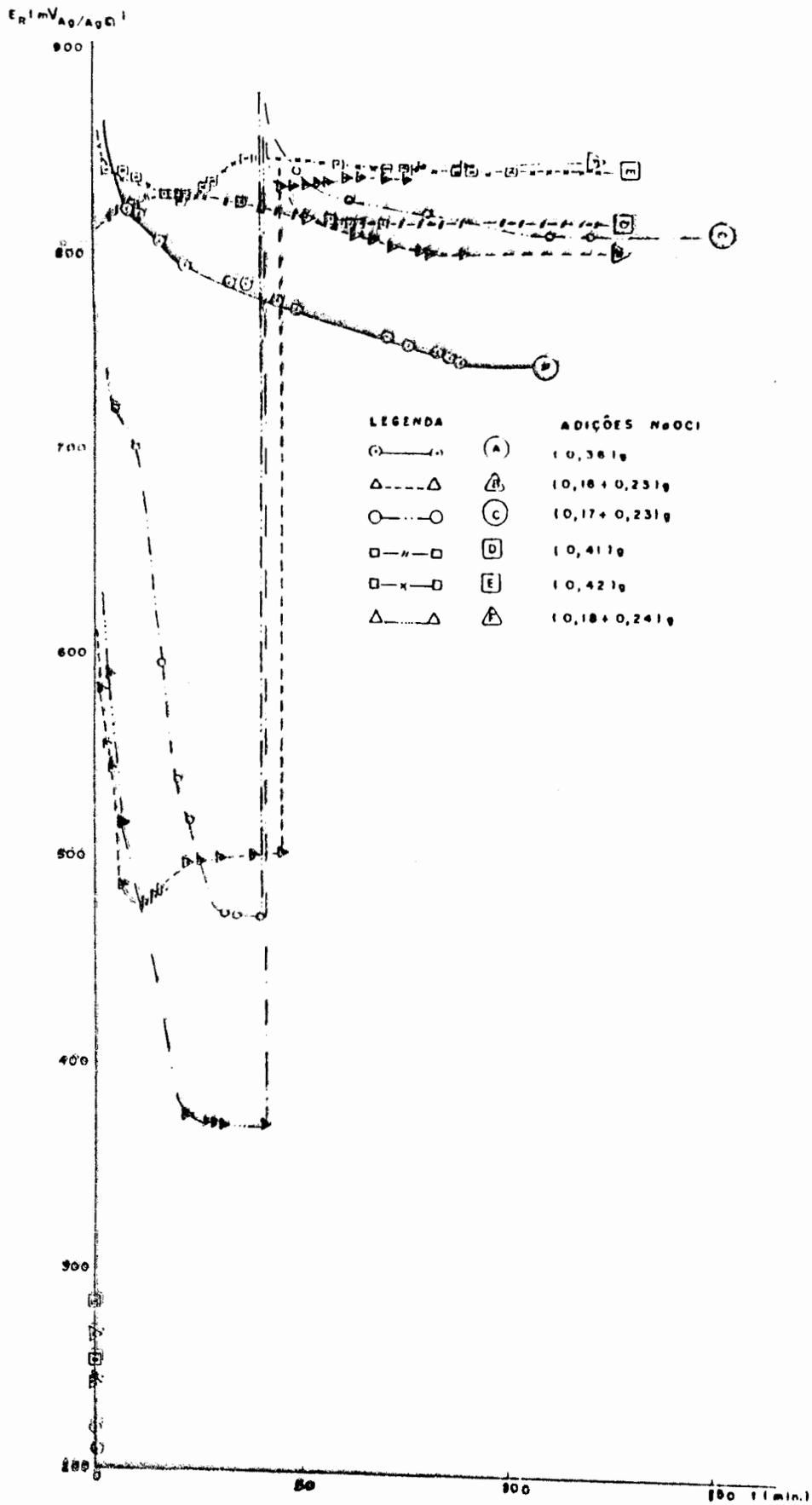


FIGURA 43 - Curvas $E_R \times t$
Oxidação de CN^- a CNO^- e CO_2
e N_2 em 100 ml do Efluente

TABELA 5 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CNO^- em 100 ml do Efluente (figura 42)

Experi- mento	Quantidade total de NaClO adicionada	Etapas de adição	Comportamen- to do pH	Comportamento do E_R (mv _{Ag/AgCl})	Evolução gasosa
A	1,9 ml NaClO(75,4 g/l) = 0,143 g = 4,6% excesso	0,143 g	cai (+NaOH)	não salta	nenhuma
B	2,0 ml NaClO(75,4 g/l) = 0,15 g = 10% excesso	0,15 g	cai (+NaOH)	salto - $E_R > 400$ tende ao valor inicial	muito pouca
C	1,9 ml NaClO(83,5 g/l) = 0,16 g = 16% excesso	0,16 g	cai (+NaOH) 30 min → constante	salto - $E_R > 400$ 37 min - constante	pouca
D	2,25 ml NaClO(75,4 g/l) = 0,17 g = 24% excesso	0,17 g	cai (+NaOH)	salto - $E_R > 400$ 31 min - estável	pouca
E	2,2 ml NaClO(83,5 g/l) = 0,184 g = 34% excesso	0,184 g	cai (+NaOH) 25 min → constante	salto - $E_R > 400$ 30 min - estável	pouca

TABELA 6 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml do Efluente (figura 43)

Experi- mento	Quantidade total de NaClO adicionada	Etapas de adição	Comportamento do pH	Comportamento do E_R (mv _{Ag/AgCl})	Evolução gasosa
A	4,8 ml NaClO (75,4 g/l) = 0,36 g = 4% excesso	0,36 g	sobe (+H ₂ SO ₄)	salto - $E_R > 400$ não estável	grande
B	4,7 ml NaClO(83,5 g/l) = 0,39 g = 13% excesso	0,16 g	cai (+NaOH)	salto - $E_R > 400$ 30 min - estável	pouca
		+0,23 g	constante	salto - $E_R > 800$ 50 min - estável	grande
C	5,25 ml NaClO(75,4 g/l) = 0,40 g = 14% excesso	0,17 g	cai (+NaOH)	salto - $E_R > 400$ 31 min - estável	pouca
		+0,23 g	constante	salto - $E_R > 800$ 40 min - estável	grande
D	5,4 ml NaClO(75,4 g/l) = 0,41 g = 17% excesso	0,41 g	sobe (+H ₂ SO ₄)	salto - $E_R > 800$ 60 min - estável	grande
E	5 ml NaClO (83,5 g/l) = 0,42 g = 20% excesso	0,42 g	cai (+H ₂ SO ₄) 22 min - sobe (+H ₂ SO ₄)	salto - $E_R > 800$ estável	grande
F	5 ml NaClO (83,5 g/l) = 0,42 g = 20% excesso	0,18 g	cai (+NaOH)	salto - $E_R > 400$ 27 min - estável	pouca
		+0,24 g	sobe (+H ₂ SO ₄)	salto - $E_R > 800$ estável	grande

3.3.8 Variação do Potencial Redox com a Adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Alguns autores^{58,63}, indicam que um agente redutor pode ser necessário para a remoção do cloro adicionado em excesso no processo de tratamento. Assim realizamos experimentos para determinar a variação do potencial redox com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ no efluente tratado com NaOCl . Os resultados encontram-se nas figuras 44 e 45.

Adicionamos 20% de excesso à quantidade estequiométrica necessária de NaOCl 65,5 g/l para a oxidação de CN^- a CNO^- e 32% de excesso da mesma solução para a oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 em 100 ml do efluente. Estes valores correspondem teoricamente a excessos de 0,0274 g e 0,0654 g de NaOCl , respectivamente para a 1ª etapa de oxidação e para a oxidação completa. Em termos de cloro teremos excessos de 0,064 g e 0,153 g para as etapas citadas acima. A cada 70,91 g de Cl_2 necessitamos estequiometricamente de 174 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ para a reação. Assim, para a redução do cloro residual do efluente tratado com oxidação de CN^- a CNO^- necessitamos de 0,64 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10%, e no efluente tratado com oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 , 1,6 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10%. Observamos, experimentalmente, que em torno desses valores temos um salto no potencial para $E_R < -300$ (mv_{Ag/AgCl}) em pH em torno de 8,0.

A figura 45 mostra que em torno de 5 minutos após a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ temos a estabilização do potencial redox.

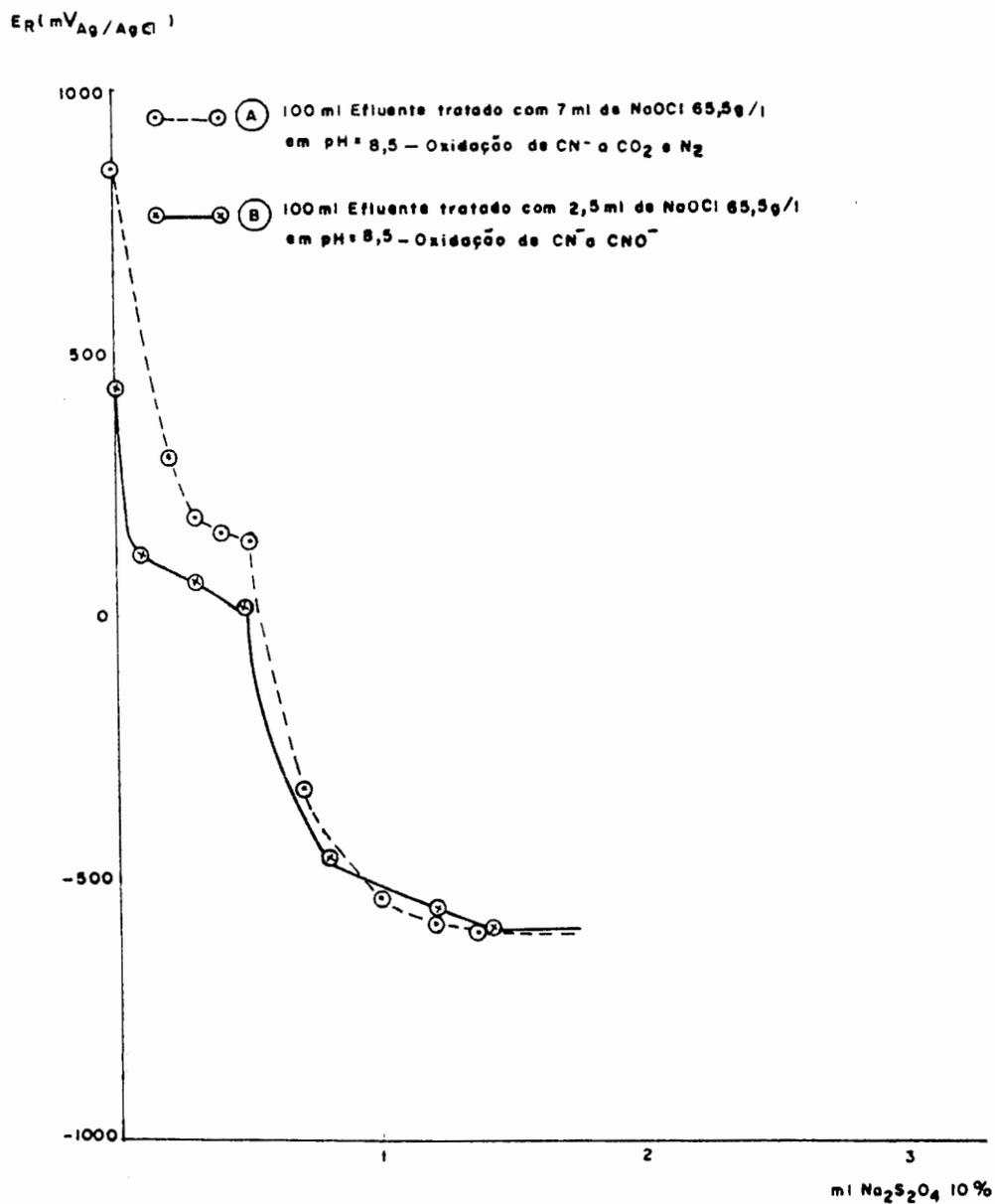


FIGURA 44 - E_R x ml Na₂S₂O₄ 10% - pH = 8,0
remoção Cl₂ em excesso

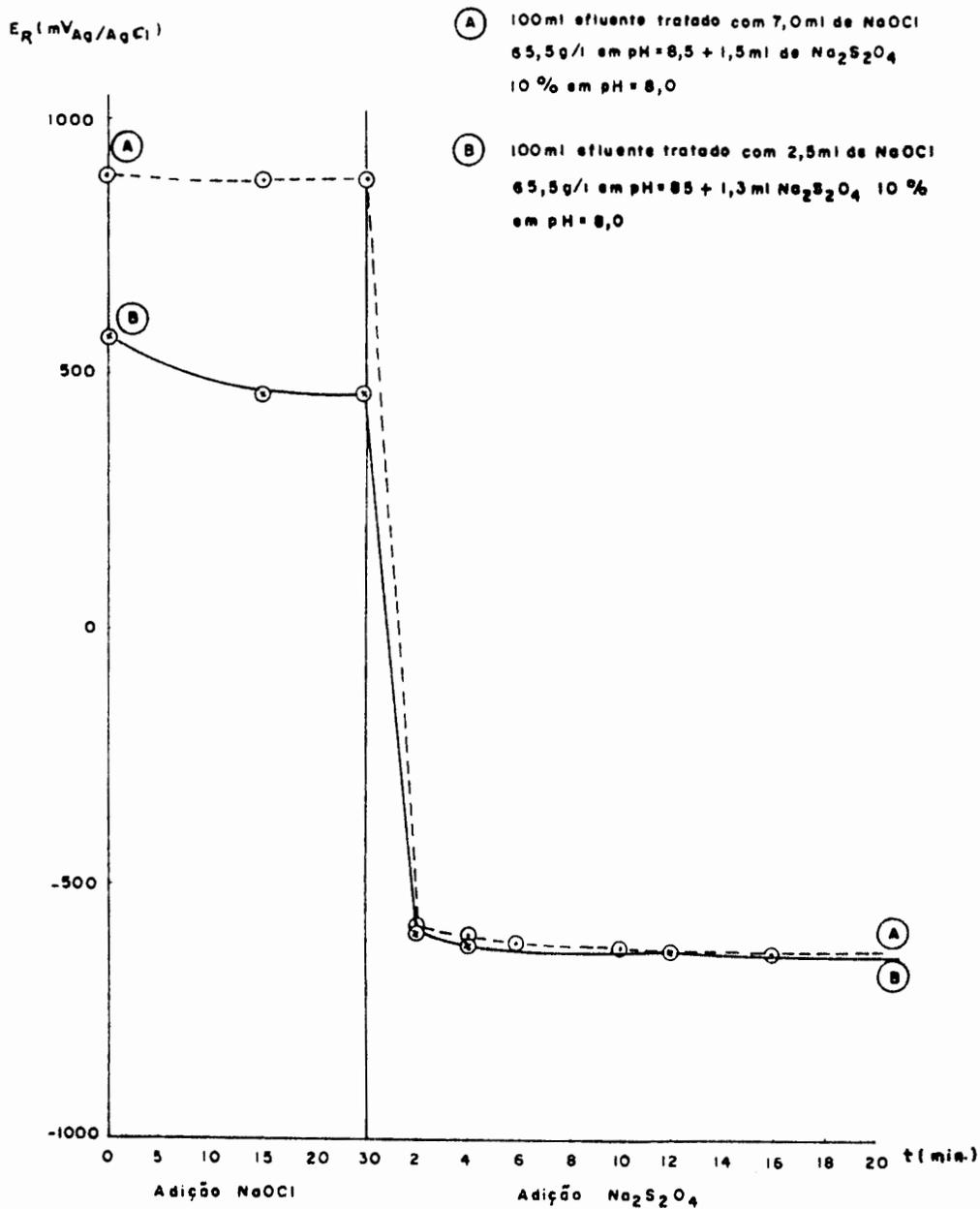


FIGURA 45 - $E_R \times t$ - Remoção Cl_2 Residual

3.3.9 Oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2

Com todos os experimentos citados anteriormente, determinamos que a adição de 10 a 20% de excesso de NaOCl em pH 8,5 reduz a concentração de cianeto para valores menores do que 0,1 mg/l. Realizamos então o tratamento apresentado na figura 46, onde as análises químicas das alíquotas (retiradas após cada etapa) foram feitas de acordo com o indicado no apêndice II.

Nesta figura podemos observar que o excesso de cloro não é representativo, e quase todo consumido na reação de oxidação de cianeto. Desse modo, a etapa de redução do cloro residual com $Na_2S_2O_4$ é desnecessária no tratamento.

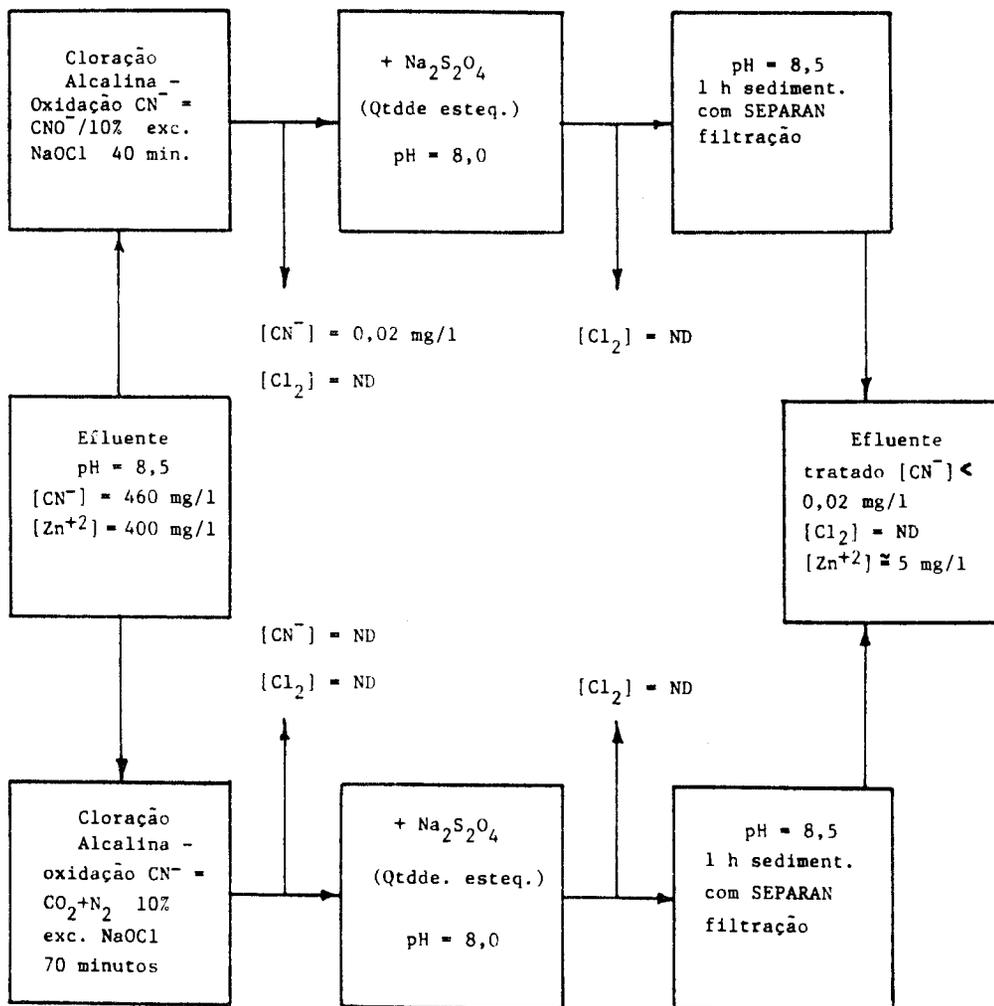


FIGURA 46 - Tratamento do Efluente com CN⁻

3.4 Estudo da Mistura de Efluentes

3.4.1 Variação de E_R com a adição de NaOCl em Efluentes contendo Ferro e Cianeto

Os resultados desse experimento encontram-se na figura 47. Observamos que com quantidades menores que a estequiométrica já temos um salto no E_R correspondente a oxidação de CN^- a CNO^- , e cloro livre no processo. Pudemos notar também que todas as adições de NaOCl corresponderam a um aumento no pH (foi necessário a adição de H_2SO_4 para mantê-lo constante em 8,5). As últimas adições, correspondentes ao salto no E_R , levaram a uma diminuição de pH (necessário adicionar NaOH).

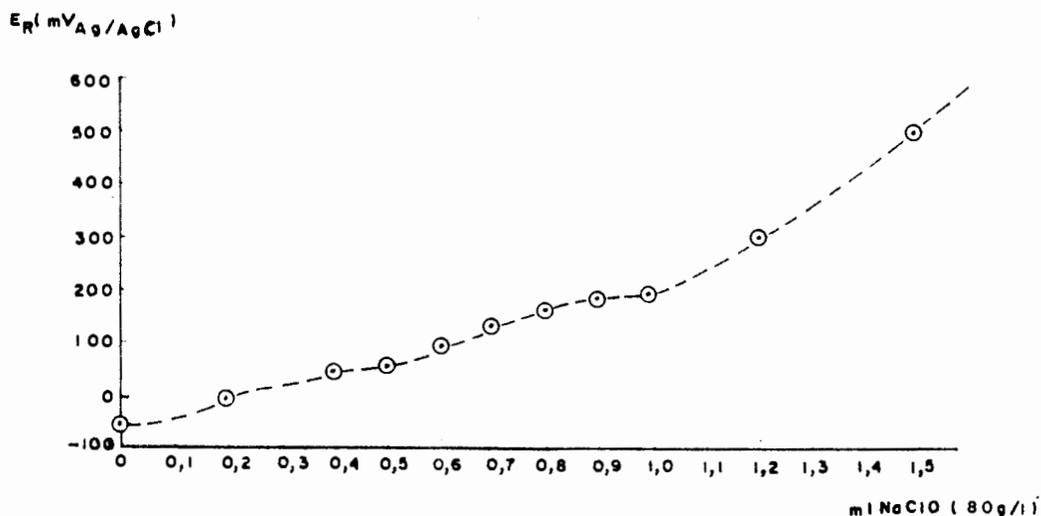


FIGURA 47 - Oxidação de CN^- a CNO^- com NaClO na mistura de 100 ml de efluente da decapagem + 100 ml do efluente da zincagem - pH = 8,5.

3.4.2 Estudo da Cinética de Oxidação de CN^-

Determinamos, neste experimento, que precisamos de 40 minutos para a oxidação de CN^- a CNO^- (como já foi indicado no item 3.3.8). Esta oxidação foi conseguida com adição da quantidade estequiométrica de NaOCl , e não foi necessário 20% de excesso como no efluente só com CN^- . Estes resultados encontram-se na figura 48. Observamos que após a adição de NaOCl o pH sobe para então descer rapidamente (necessária adição de NaOH para manter o pH em 8,5).

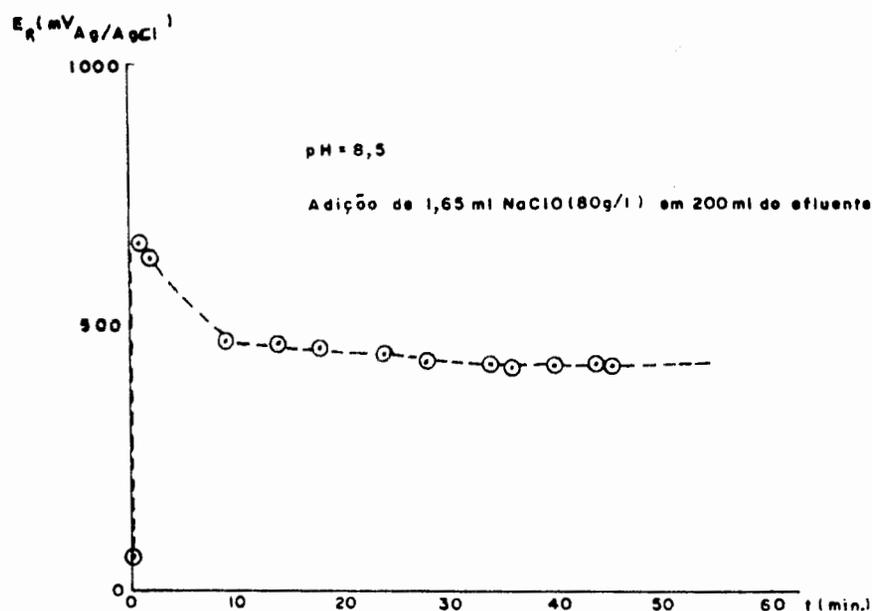


FIGURA 48 - Estudo da Cinética de Oxidação de CN^- a CNO^- com NaOCl

3.4.3 Tratamento do Efluente que contém Ferro e Cianeto

Realizamos os tratamentos apresentados na figura 49 e constatamos que a mudança de pH não afetou a concentração de CN^- do efluente final e que, portanto, ela é desnecessária (A e B). Já a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mostrou ter um papel importante na remoção de cianeto ($[\text{CN}^-]$ no efluente final do tratamento C é $> 1,0 \text{ mg/l}$).

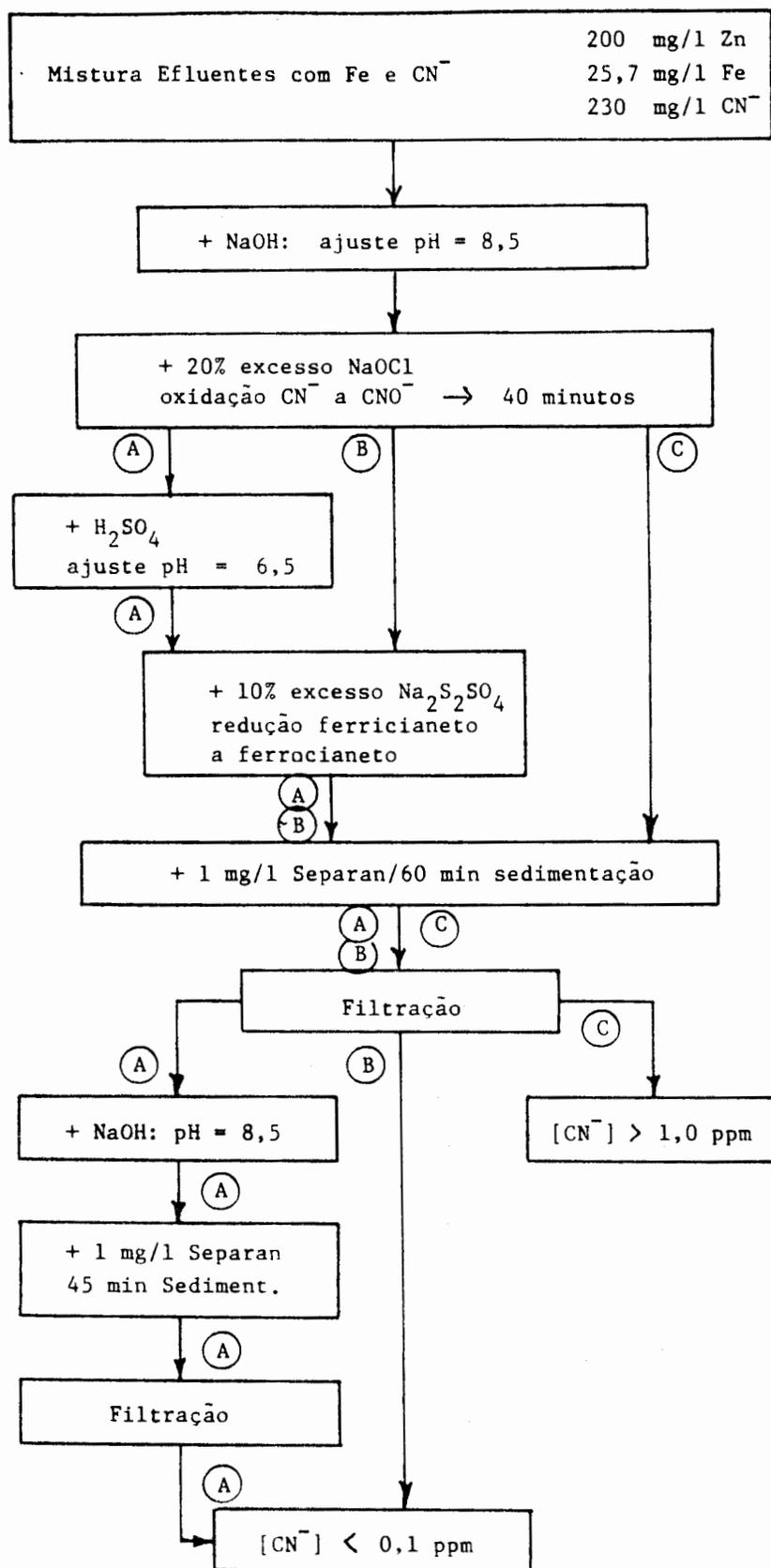


FIGURA 49 - Tratamento do Efluente com ferro e CN⁻

3.4.4 Estudo da Cinética da Redução de Ferricianeto

Determinamos o tempo necessário para a estabilização do E_R após a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (10% de excesso) através do experimento apresentado na figura 50. Constatamos que em 15 minutos temos E_R praticamente constante.

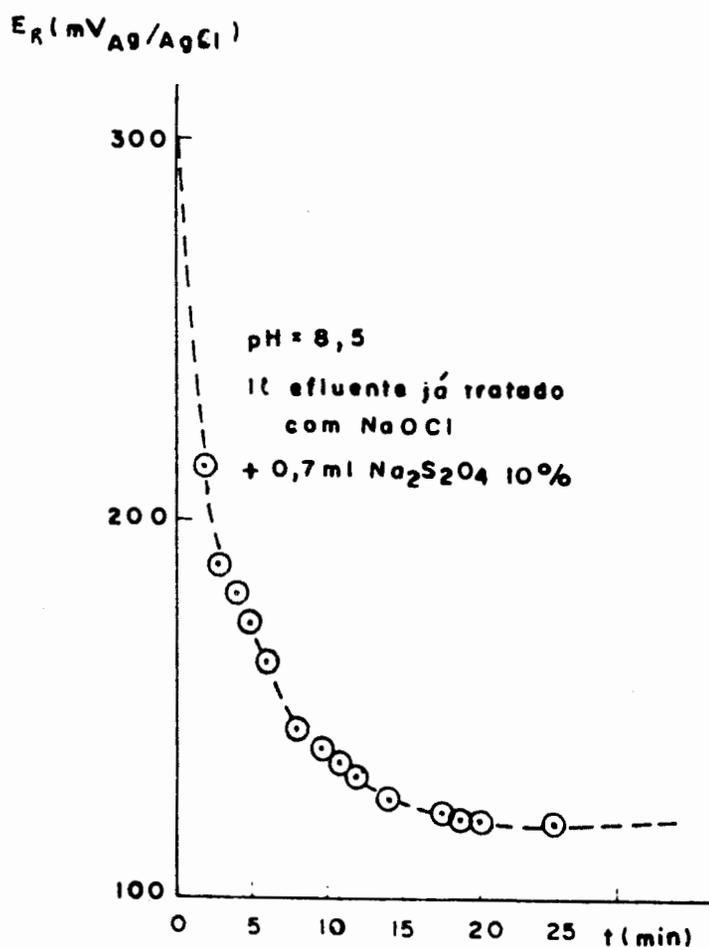


FIGURA 50 - E_R x t - Após adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Estudo da Cinética de Redução
de Ferricianeto

3.4.5 Tratamento da Mistura de Efluentes

O efluente misturado apresentou a seguinte concentração de poluentes: 66,7 ppm Zn; 8,6 ppm Fe; 76,7 ppm CN^- e 3,9 ppm Cr^{+6} . Esse efluente é muito ácido ($\text{pH} < 1,5$) e é necessário adicionar NaOH para elevar o pH para 8,5.

No tratamento desse efluente misturado tínhamos que estabelecer uma ordem para a remoção dos poluentes (CN^- , Cr^{+6} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Fe^{+2} e Fe^{+3}). Testamos duas ordens diferentes de adição de reagentes. Esse procedimento encontra-se na figura 51.

Como a $[\text{Cr}^{+6}]$ é pequena (menor do que 20 mg/l), realizamos o tratamento como foi indicado para o efluente de cromatização azul (10 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 10 meq FeSO_4 /meq Cr^{+6}).

Observamos, nos primeiros experimentos realizados, que após a filtração tínhamos um efluente final amarelo. Estávamos utilizando uma solução de FeSO_4 10% muito ácida ($\text{pH} < 0$) e necessitávamos de grande adição de NaOH após a adição de FeSO_4 . Preparamos uma solução de FeSO_4 10% menos ácida ($\text{pH} = 1,5$). Com isso a filtração passou a ser eficaz e obtivemos um efluente tratado transparente.

Quando realizamos o tratamento (B) da figura 51, constatamos ser necessário um grande excesso de NaOCl (500%) para alcançarmos o $E_R > 400$ ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) - o que indica a oxidação de CN^- a CNO^- . No tratamento (A) tivemos que adicionar um excesso de 30% de NaOCl.

A adição de NaOCl diminui o pH do efluente. Assim, no tratamento (A), ajustamos o pH da mistura de efluentes em apro-

ximadamente 10,0. Observamos que a adição de 4,5 ml de NaOH 10% por litro do efluente misturado eleva o pH de 1,5 para 10,0. E a posterior adição de NaOCl diminui o pH para 8,5 - pH determinado como eficaz para o tratamento do efluente.

Já no tratamento (B) tivemos que realizar duas adições de NaOH. Em 1º lugar elevamos o pH de 1,5 para 8,5 para a redução de Cr^{+6} . E, depois, quando adicionamos NaOCl, uma nova adição de NaOH foi necessária para a manutenção do pH em 8,5.

O cálculo da quantidade necessária de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ para a redução de ferricianeto a ferrocianeto foi baseado na suposição de que todo o ferro presente no efluente estava complexado. Utilizamos 20% de excesso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ao estequiométrico para esta redução.

Constatamos que devemos adicionar FeSO_4 logo após a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Isso faz com que o pH mantenha-se em torno de 8,0 e evita que os flocos já formados sejam desmanchados por excesso de agitação.

O uso de 1 mg/l de Separan 0,02% demonstrou novamente ter um efeito significativo para a floculação do efluente.

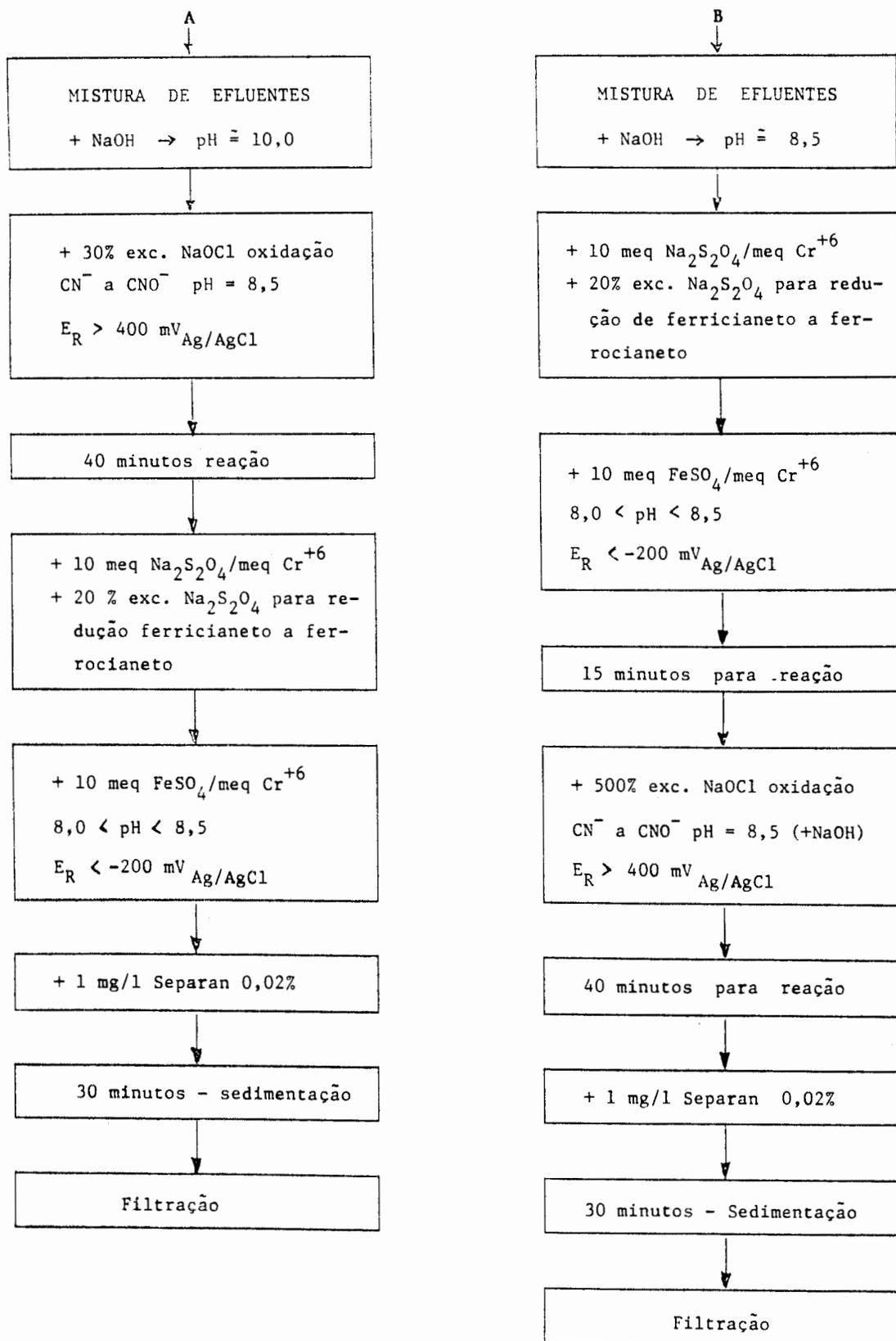


FIGURA 51 - Tratamentos do Efluente misturado

IV DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Estudo do Efluente com Cr⁺⁶

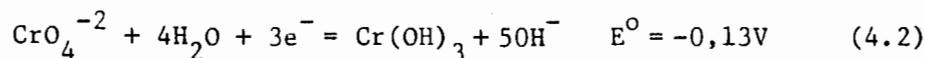
4.1.1 Potencial Redox como Função do pH e da Concentração de Cr⁺⁶

Baseados na equação de Nernst:²

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{oxidados}]}{[\text{reduzidos}]} \quad (4.1)$$

determinamos o tipo de relação que teríamos entre potencial e pH, e potencial e concentração de Cr⁺⁶. Assim, através dessa equação observamos que temos uma relação linear entre E_R e pH e monolog entre E_R e [Cr⁺⁶]. As equações encontradas experimentalmente coincidem com essas previsões teóricas.

De acordo com Shreir²⁹, para a redução de cromo hexavalente temos:



Então:

$$E_R = -0,13 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{CrO}_4^{-2}]}{[\text{OH}^-]^5} \quad (4.3)$$

ou

$$E_R = 1,25 + 0,02 \log [\text{CrO}_4^{-2}] - 0,098 \text{ pH} \quad (4.4)$$

Conhecendo-se a concentração de Cr^{+6} , esta é uma relação linear entre E_R e pH; e, em $\text{pH} = 8,0$, esta é uma relação monolog entre E_R e $[\text{Cr}^{+6}]$.

Além disso, podemos observar no diagrama de Pourbaix⁷⁵, apresentado na figura 52, que em $\text{pH} = 8,0$ temos Cr^{+6} em $E \geq 0,5 \text{ V}_{(E_H)}$. Em $E < 0,5 \text{ V}_{(E_H)}$ teremos Cr^{+3} . Pelos dados experimentais, o potencial correspondente a $\text{pH} = 8,0$ é $480 \text{ mV}_{(E_H)}$. Ainda vemos no diagrama de Pourbaix⁷⁵ que quanto maior o pH, menor o potencial para a existência de Cr^{+3} . Isso também foi observado na prática.

Quanto à curva $E_R \times [\text{Cr}^{+6}]$, a literatura⁵ apresenta que um potencial menor do que $300 \text{ (mV}_{\text{Ag/AgCl}})$ indica $[\text{Cr}^{+6}] = 0$ em pH entre 2 e 3⁵. Não encontramos dados para $\text{pH} = 8,0$, mas nossos resultados experimentais demonstraram que quanto menor é $[\text{Cr}^{+6}]$, menor o potencial redox.

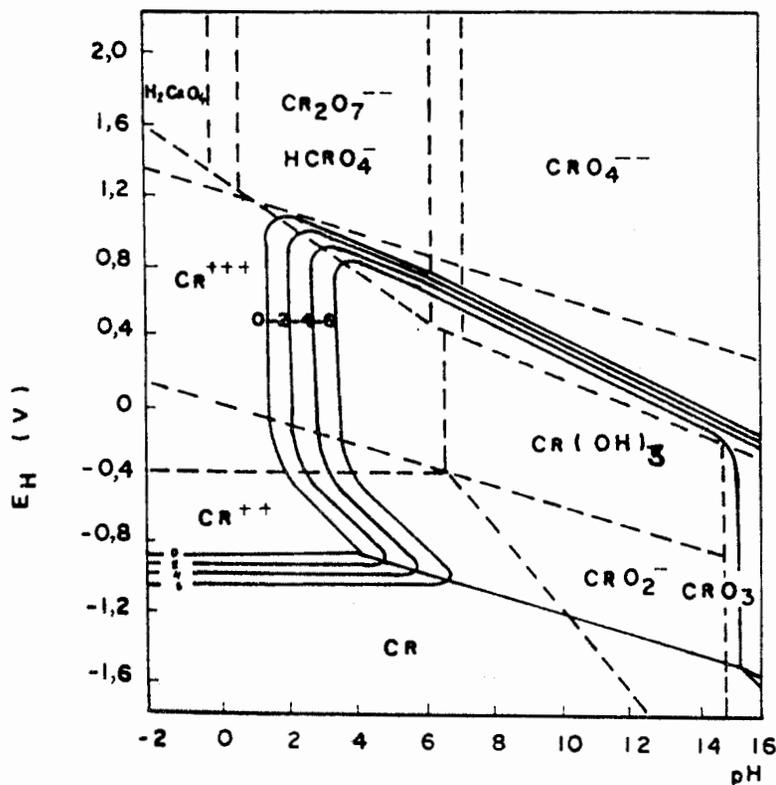
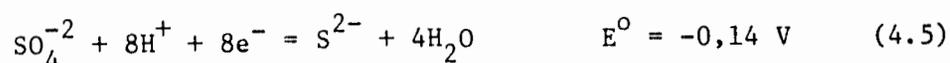


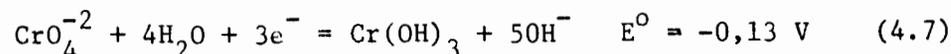
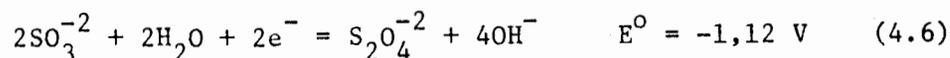
FIGURA 52 - Diagrama de Pourbaix⁷⁵ para o sistema cromo-água a 25°C .

4.1.2 Redução de Cr⁺⁶ em Meio Alcalino

Uma possível explicação para termos alcançado melhor processo de redução com Na₂S₂O₄ do que com Na₂S, conforme haviam indicado Aldrich³³ e Higgins²⁸, encontra-se demonstrada nos potenciais de redução dessas substâncias. De acordo com Aldrich³³ temos;



E Shreir²⁹ indica que:



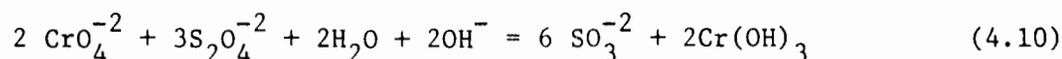
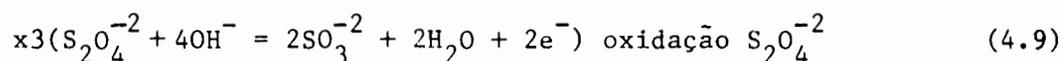
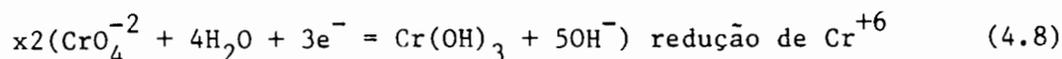
Assim, observamos que Na₂S₂O₄ é um agente redutor bem mais poderoso que deve possuir uma cinética bem mais favorável. E como trabalhamos com soluções bem diluídas, e portanto mais difíceis de serem tratadas, um agente redutor mais poderoso do que Na₂S pode ser necessário para alcançarmos resultados satisfatórios.

O fato da adição de FeSO₄ ajudar na floculação do efluente tratado com Na₂S₂O₄ coincide com as previsões de Higgins²⁸ e Aldrich³³. Ambos afirmam que o íon Fe⁺⁺ é um bom agente coagulante, além de contribuir na redução.

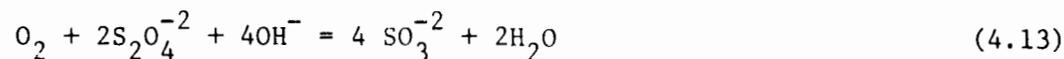
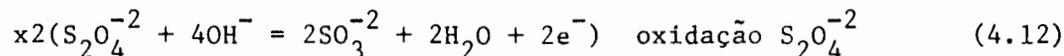
Quanto ao grande excesso de agentes redutores necessário no tratamento do efluente da cromatização azul, encontra-

mos alguns autores^{39,42,56} que citam que qualquer efluente com $[\text{Cr}^{+6}] < 20 \text{ mg/l}$ necessita de grande excesso de agentes redutores, o que está indicado no item 1.6.1.1.

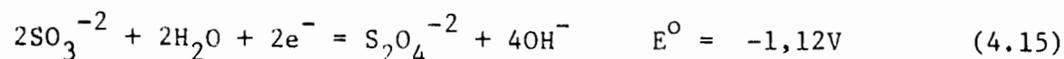
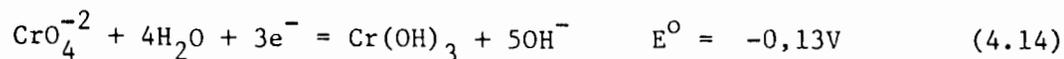
Quando Cr^{+6} é reduzido, em meio alcalino, com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ as seguintes reações podem ocorrer.



e



E os potenciais de redução dessas reações, de acordo com Shreir²⁹, são:



As reações acima mostram o consumo de hidrosulfito pelo oxigênio dissolvido. As quantidades estequiométricas são 5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{g Cr}^{+6}$ e 10,9 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{g O}_2$. O efluente da cromatização amarela possui 20 mg/l de Cr^{+6} . Estequiometricamente serão necessárias 0,1 g/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Tratamos este efluente com 2 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{meq Cr}^{+6}$ o que corresponde a 0,205 g/l. Assim, o excesso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ adicionado foi de 0,11 g/l.

No efluente de cromatização azul temos 3,2 mg/l de Cr^{+6} . Estequiometricamente necessitamos de 0,016 g/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Adicionamos ao efluente 10 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{meq Cr}^{+6}$, o que corresponde a 0,164 g/l. Então, o excesso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ utilizado foi de 0,15 g/l. Observamos que em termos de massa em excesso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, os dois efluentes apresentaram valores semelhantes. Se calcularmos por este excesso a quantidade de oxigênio presente em cada um dos efluentes, obtemos também valores semelhantes. No efluente de cromatização amarela temos:

$$\text{oxigênio dissolvido} = \frac{0,11 \text{ g/l exc. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}{10,9 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{g O}_2} = 0,010 \text{ g/l} \quad (4.17)$$

No efluente de cromatização azul:

$$\text{oxigênio dissolvido} = \frac{0,15 \text{ g/l exc. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}{10,9 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{g O}_2} = 0,013 \text{ g/l} \quad (4.18)$$

Assim, constatamos que possivelmente o excesso de agente redutor está baseado na quantidade de oxigênio dissolvido no efluente. Em efluentes mais diluídos, a quantidade de O_2 dissolvido representa um papel mais importante, como já indicaram Taylor e Qasim^{39,56}.

4.1.3 Curvas E_R x Adição de Agentes Redutores

Nestes experimentos comprovamos que a adição de FeSO_4 contribui na redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, como citaram Higgins²⁸ e Aldrich³³. Não encontramos trabalho semelhante a esse na literatura. Gard et alii⁵³ apresentam uma relação experimental entre E_R e adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, mas em pH ácido. Esta curva encontra-se na figura 53. Observa-se que a redução de Cr^{+6} corresponde a uma queda no potencial redox. E esse resultado confirma os dados obtidos experimentalmente por nós.

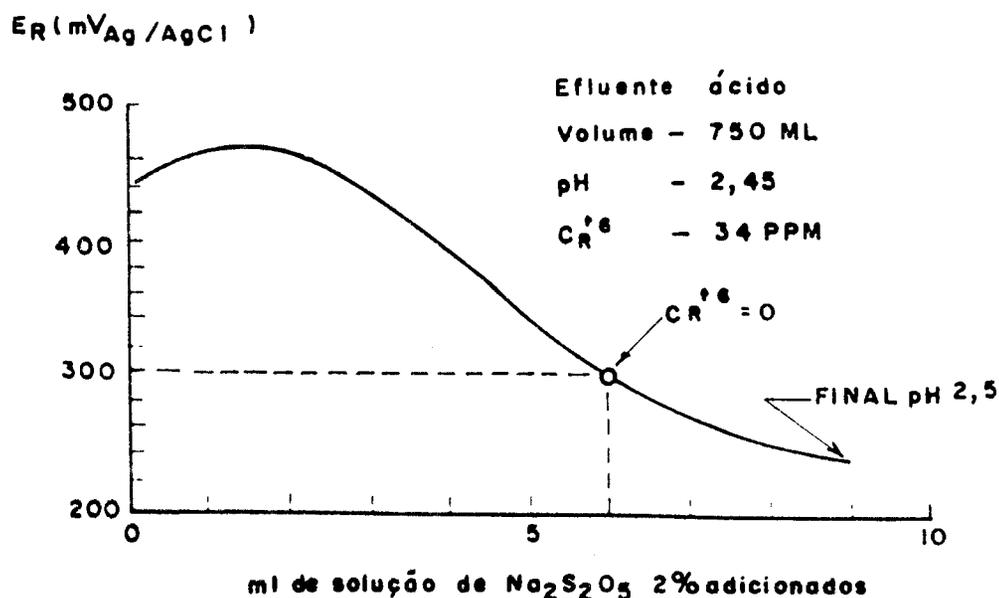


FIGURA 53 - Redução de Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ⁵³

4.1.4 Estudo da Cinética da Redução de Cr^{+6}

Os resultados obtidos confirmaram o que foi citado por Higgins²⁸ e apresentado na figura 3. Com excesso de agentes redutores a redução de Cr^{+6} é bem rápida.

4.2 Estudo do Efluente com CN⁻

4.2.1 Potencial Redox como Função do pH

Da mesma maneira que no efluente com Cr⁺⁶, determinamos, através da equação de Nernst, uma relação linear entre potencial e pH para o efluente com CN⁻.

Assim:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{oxidados}]}{[\text{reduzidos}]} \quad (4.19)$$

e de acordo com Shreir²⁹:



Então:

$$E_R = -0,97 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{CNO}^-]}{[\text{CN}^-][\text{OH}^-]^2} \quad (4.21)$$

$$E_R = -0,97 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{CNO}^-]}{[\text{CN}^-]} - \frac{0,059 (2)}{2} \log [\text{OH}^-] \quad (4.22)$$

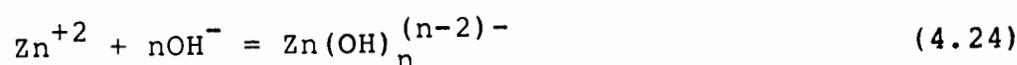
$$E_R = -0,144 + 0,03 \log \frac{[\text{CNO}^-]}{[\text{CN}^-]} - 0,059 \text{ pH} \quad (4.23)$$

Esta é uma relação linear entre o pH e o E_R e este tipo de relação foi encontrado na prática.

De acordo com o diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto⁶¹ apresentado na figura 12, em pH = 9 não temos mais CN⁻ em $E > 0,3 \text{ V}_{(E_H)}$. Em nossos experimentos, o potencial que corresponde a um pH = 9,0 é de 280 mv (E_H).

4.2.2 Variação do Potencial Redox com a Concentração de CN^-

De acordo com Zoppas³, quando o óxido de zinco (ZnO) é dissolvido em solução alcalina (NaOH ou KOH), as seguintes espécies podem estar presentes: Zn^{+2} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, ..., $\text{Zn}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$, as quais são formadas de acordo com a equação geral:



De acordo com a figura 54 observa-se que em pH bem alcalino (pH do efluente $\approx 13,5$) a espécie predominante será $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.⁹⁴

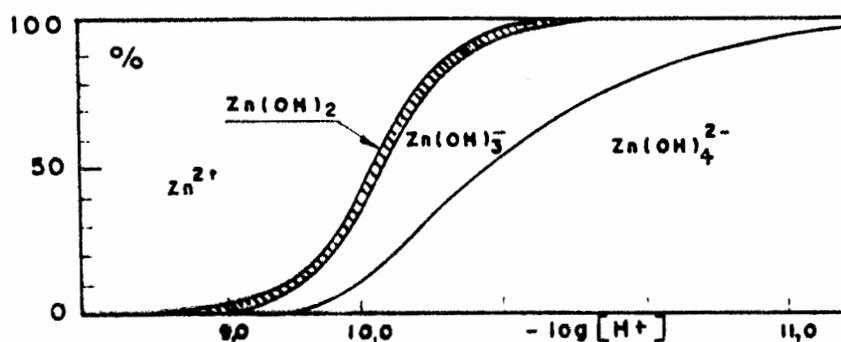
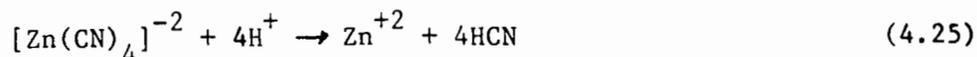


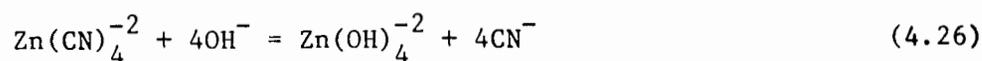
FIGURA 54 - Distribuição dos Complexos Zinco-Hidroxila em Função do pH⁹⁴

Já no sistema zinco-cianeto, vários complexos estão envolvidos: ZnCN^+ , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, ..., $\text{Zn}(\text{CN})_n^{(n-2)-}$. Estudos têm sido feitos no sentido de elucidar os tipos de espécies encontrados no sistema zinco-cianeto. $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ foram detectados por polarografia. Quando a razão cianeto total/zinco é maior do que 8 podem ser detectados

$Zn(CN)_5^{-3}$ e $Zn(CN)_6^{-4}$. $ZnCN^+$ não tem sido detectado na prática. $Zn(CN)_4^{-2}$ foi determinado também por calorimetria e indicado como espécie solúvel predominante na dissolução de ZnO . Esse complexo é estável somente em pH alcalino, pois em soluções ácidas o complexo se decompõe segundo³:



Sendo as espécies $Zn(CN)_4^{-2}$ e $Zn(OH)_4^{-2}$ as espécies solúveis predominantes pode haver um equilíbrio entre elas³:



Em pH entre 8,5 e 11,0 (como indicam as figuras 19⁵, 51,72 e 54³ e alguns estudos realizados por Dodge e Zabban¹⁵) temos a precipitação de $Zn(OH)_2$. A influência de concentração de cianeto na precipitação de hidróxido de Zinco, $Zn(OH)_2$, está na figura 55³. A altas concentrações de cianeto a formação do precipitado $Zn(OH)_2$ torna-se mais difícil.

Neste trabalho o efluente contém 0,48 g/l de CN^- . Isso significa que $pCN = -\log [CN^-] = 1,73$. Esse valor de pCN indica, de acordo com a figura 55, que em pH = 8,5 teremos $Zn(OH)_2$. Assim o precipitado branco que se forma no efluente em pH = 8,5 deve ser $Zn(OH)_2$. Nos estudos realizados na solução de zincato observamos que em pH < 11,0 temos uma turvação semelhante a do efluente, o que pode indicar que temos realmente no efluente a precipitação de $Zn(OH)_2$.

Uma possível explicação para a não precipitação em efluentes muito diluídos ($[CN^-] < 2,8 \times 10^{-3} M$ e $[Zn] < 7,4 \times 10^{-4} M$)

está em problemas de cinética de reação. Efluentes muito diluídos devem apresentar menor probabilidade de colisões moleculares e assim menor probabilidade de formação de flocos, mesmo em pH adequado.

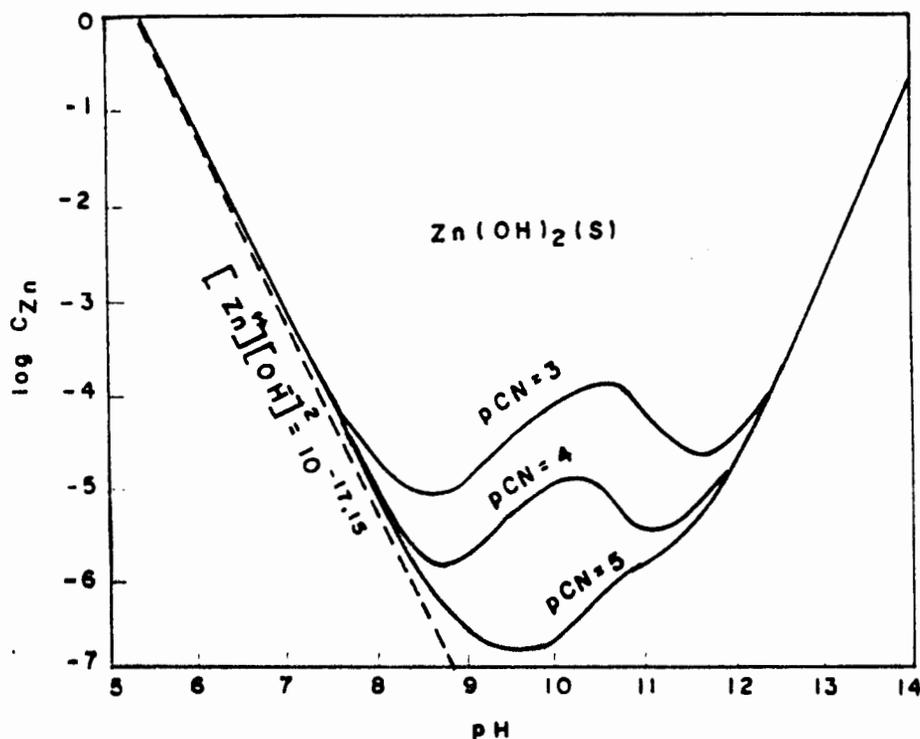


FIGURA 55 - Domínio da estabilidade do hidróxido de zinco a diferentes níveis de pCN³

A mudança de comportamento no potencial deve estar ligada a precipitação de $Zn(OH)_2$, já que a solução de NaCN, nas mesmas condições de pH do efluente, não apresenta esse procedimento. A literatura⁵ apresenta que em $pH = 10,0$ um $E_R > 300$ (mv_{Ag/AgCl}) indica $[CN^-] = 0$. Em nossos experimentos com NaCN observamos que quanto maior a $[CN^-]$, menor o potencial, o que confirma que temos que alcançar um E_R elevado. Já para o efluente esse comportamento não é observado em $[CN^-] > 2,8 \times 10^{-3}$ M, embora, durante o tratamento, a oxidação demonstre estar

completa com um salto no potencial para valores maiores do que $+400 \text{ (mv}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$.

Não encontramos na literatura nenhuma curva do tipo $E_R \times [\text{CN}^-]$.

4.2.3 Variação do Potencial Redox como Função da Adição de NaOCl.

Para estes experimentos, as possíveis explicações para as variações no pH e no potencial encontram-se nas tabelas 7 e 8. Observamos que o comportamento da solução de NaCN e do efluente é bem semelhante.

TABELA 7 - Estudo da Variação do Potencial Redox com a Adição de NaClO(104,5 g/l) em 100 ml de NaCN (1 g/l).

Zonas	Adição total de NaClO(104,5 g/l)	Comportamento do pH	Comportamento do E_R	Evolução gasosa	Possíveis reações principais
A	1,1 ml \approx 0,115 g	Sobe: necessária adição de H_2SO_4 para mantê-lo em 8,5	sobe	nenhuma	$\text{CN}^- + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CNCI} + 2\text{OH}^-$
B	1,5 ml \approx 0,157 g \approx quantidade estequiométrica oxidação $\text{CN}^- = \text{CNO}^-$	Desce: necessária adição de NaOH para mantê-lo em 8,5. Grande instabilidade e grande consumo de OH^-	sobe (bastante)	nenhuma	$\text{CNCI} + 2\text{OH}^- = \text{CNO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
C	1,9 ml \approx 0,199 g \approx 30% excesso oxidação $\text{CN}^- = \text{CNO}^-$	aumenta com adição de NaOCl e depois começa a diminuir: adição de NaOH	sobe	inicia	Competição entre as 2 reações: $\text{CNCI} + 2\text{OH}^- = \text{CNO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CNO}^- + 3\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 3\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- + \text{N}_2$
D	4ml \approx 0,42g \approx 10% excesso oxidação $\text{CN}^- = \text{CO}_2 + \text{N}_2$	aumenta: adição de H_2SO_4	sobe	grande	$2\text{CNO}^- + 3\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$
E	Até 20 ml \approx 2,1 g	Cada vez aumenta (-) c/a adição de 5 ml NaOCl não há mais mudanças no pH	fica estável	diminui	Um pouco de $2\text{CNO}^- + 3\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$

TABELA 8 - Estudo da Variação do Potencial Redox com a Adição de NaClO(104,5 g/l) em 200 ml de efluente

Zonas	Adição total de NaClO(104,5 g/l)	Comportamento do pH	Comportamento do E _R	Evolução gasosa	Possíveis reações principais
A	1,5 ml \approx 0,157 g	Sobe: necessária adição de H ₂ SO ₄ para mantê-lo em 8,5	sobe	nenhuma	$CN^- + OCl^- + H_2O = CNCI + 2OH^-$
B	2,5ml \approx 0,25g \approx estq. para a oxidação CN ⁻ = CNO ⁻	Desce: necessária adição de NaOH para mantê-lo em 8,5. Grande instabilidade e grande consumo de OH ⁻	sobe (bastante)	nenhuma	$CNCI + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$
C	6,0ml \approx 0,627g \approx grande excesso oxidação CN ⁻ = CNO ⁻	aumenta c/a adição de NaOCl e depois começa a diminuir: adição de NaOH	sobe	inicia	competição entre 2 reações $CNCI + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$ $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$
D	8ml \approx 0,836g \approx 20% exc. oxid. CN ⁻ = CO ₂ + N ₂	aumenta: +H ₂ SO ₄	sobe	grande	$2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$
E	Até 20ml \approx 2,1 g	cada vez aumenta menos: c/10 ml NaOCl \rightarrow pH cte.	fica estável	diminui	um pouco de $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$

4.2.4 Estudo da Cinética da Oxidação de Cianeto

Nas figuras 37A e 38A adicionamos 20% de excesso ao estequiométrico para a oxidação de CN⁻ a CO₂ e N₂. Comprovamos neste experimento o que indicam Dodge e Zabban¹⁵, ou seja, que o valor de pH das soluções de cianeto tratadas com NaClO permanece aproximadamente constante durante o tratamento. Neste teste houve salto no E indicando a oxidação a CO₂ e N₂⁷⁵ e observamos evolução gasosa durante 60 minutos. Isso também confirma o que está demonstrado na figura 13¹⁵ - é possível oxidar completamente cianeto e cianato com NaOCl em aproximadamente 1 hora em pH 8,5.

Nas figuras 37B e 38B colocamos no efluente uma quantidade menor que a estequiométrica para a oxidação de CN^- a CNO^- . Por isso não houve salto apreciável no valor do potencial. Mas este ficou estável em $E_R > +300$ (mv_{Ag/AgCl}). E isso indica de acordo com Brown⁵, oxidação de CN^- a CNO^- . Isso ocorre porque o pH manteve-se num valor superior a 10 e este é o pH apropriado para a hidrólise de CNCl a CNO^- 5,11,15,45. Neste pH não há consumo de NaOCl para a oxidação de CNO^- a CO_2 e N_2 ³⁴.

Nas figuras 37C e 38C adicionamos 15% de excesso de NaOCl ao estequiométrico para a oxidação de CN^- a CNO^- . O pH foi ajustado após a adição de NaOCl e manteve-se constante em torno de 8,0 - como indicou a literatura¹⁵. Houve salto no potencial redox, indicando a oxidação de CN^- a CNO^- 62.

Na figura 39 comprovamos com NaCN alguns resultados já observados até aqui. As principais reações que estão possivelmente tendo lugar em cada um dos experimentos encontram-se na tabela 9. Conforme a adição de NaOCl e as reações que ocorrem identificamos as zonas A, B, C, D, e E da figura 35 e tabela 7.

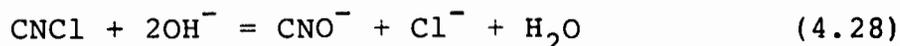
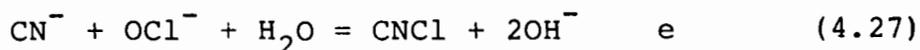
Observamos novamente que com a adição adequada de NaOCl , em pH 8,5, em 60 minutos temos a oxidação completa de CN^- 15 (teste L da figura 39).

TABELA 9 - Reações Prováveis dos Experimentos da Figura 39

Experi- mentos	Reações Principais Prováveis
A,B,C,D	$CN^- + OCl^- + H_2O = CNC1 + 2OH^-$ (coincide c/a Zona A - tabela 7). Em ± 3 min: $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$ (Zona B - tabela 7). Não há oxidação completa de CN^- a CNO^- porque o E_R não estabiliza em valores altos - não há salto no potencial. ⁶²
E	$CN^- + OCl^- + H_2O = CNC1 + 2OH^-$ - reação muito rápida (Zona A - tabela 7). $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$ - consome muitos ions OH^- . (Zona B - tab. 7). E_R estável em 25 minutos em um valor superior a $500(mv_{Ag/AgCl})$. Isso indica oxidação de CN^- a CNO^- . ^{5,62}
F	$CN^- + OCl^- + H_2O = CNC1 + 2OH^-$ e $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$ são as reações principais - Zonas A e B - tab. 7. A queda no pH é causada pela segunda reação. O E_R estável em 40 minutos em um valor superior a $500(mv_{Ag/AgCl})$ indica oxidação de CN^- a CNO^- . ^{5,62} . O excesso de NaOCl adicionado faz com que o potencial salte para um valor mais alto do que o salto do experimento E.
G	Excesso maior de NaOCl já causa uma certa competição entre: $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$ e $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$ (Zona C tab. 7). A reação principal segue sendo a formação de CNO^- , e por isso o pH ainda cai - mesmo que lentamente.
H	Competição entre: $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$ e $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$ (Zona C - tab. 7). Do mesmo modo que no teste G, a reação principal é a formação de CNO^- . Maior salto no potencial. Estabiliza em valor mais baixo porque não há cloro ativo ⁶² - Todo cloro é consumido p/formação de CO_2 e N_2 .
I	13 min. iniciais: $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$. Depois: $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$ (Zona C - tab. 7). Novamente temos um maior salto no potencial e a estabilização em um valor menor que os anteriores.
J,K	Inicialmente: $CNC1 + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$. Depois: $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$ (Zona C - tab. 7). Ainda não há oxidação completa de CNO^- a CO_2 e N_2 . O potencial não se mantém estável em $E_R > 800(mv_{Ag/AgCl})$.
L,M e N	$2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$ é a reação principal. (Zonas D, E - tab. 7); confirmamos novamente que o pH se mantém constante ¹⁵ e que o salto no E_R para valores maiores que $800(mv_{Ag/AgCl})$ indica oxidação completa do CN^- . ⁷⁵

Os resultados na tabela 3 e figura 40 mostraram que mesmo com a quantidade estequiométrica de NaOCl podemos ter a o-

xidação de CN^- a CNO^- e o respectivo salto no potencial. Isso é confirmado pelas variações de pH encontradas em todos os experimentos, mostrando que temos possivelmente como reações principais:



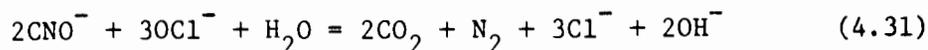
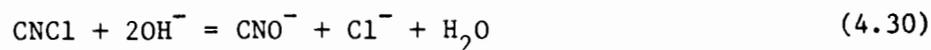
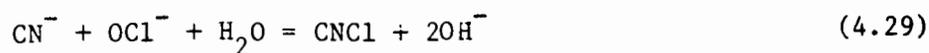
Esses resultados diferem dos até então observados (tabela 2 e figura 39). Nos experimentos anteriores só conseguimos um salto no potencial com excesso de NaOCl superior a 13%. Os processos completos de oxidação com excessos $< 13\%$ ocorrem quando adicionamos NaOCl em etapas. Uma possível explicação para isso encontra-se no fato de, deste modo, termos um maior excesso para o final de reação. Alguns autores^{15,47} afirmam que precisamos de maior tempo de reação quando já temos parte da solução tratada. Assim Soria e Chavarria⁴⁷ apresentam que após 1 hora de tratamento com 0,5 mol de cloro em excesso por mol de CNCl e $\text{pH} = 7,95$, 35% de CNCl foi hidrolisado, e depois de 2 horas deste tratamento apenas 45% é hidrolisado. Do mesmo modo, na figura 15¹⁵ temos uma oxidação de KCNO com NaOCl com uma taxa molar de 0,5 mol de NaClO/mol KCNO e pH variando de 12,0 a 9,5. Em 5 horas temos 50% do KCNO decomposto e em 10 horas, 55%. Encontramos, por exemplo, no experimento D (figura 40), que 12% de excesso de NaOCl não oxida completamente CN^- a CNO^- . No teste E (figura 40), a mesma quantidade de NaOCl oxidou todo o CN^- presente. Isso deve ter ocorrido devido a adição em etapas de hipoclorito. Se considerarmos que no início do tratamen-

to, quando o efluente se encontra com maior concentração de CN^- e existem maiores probabilidades de colisões moleculares, a oxidação ocorre de maneira aproximadamente estequiométrica, teremos 0,15 g de NaOCl oxidando 0,052 g de CN^- . Assim, após esta etapa teremos no efluente 0,001 g de CN^- a serem oxidados. A adição de 0,01 g representará, então, um excesso de mais de 200%. E a próxima adição de 0,01 g um excesso ainda maior. Assim, deixamos de ter um excesso de 12% e passamos a ter excessos bem maiores para o final da reação - etapa mais difícil e demorada.

Em todos estes testes (BaH - figura 40) observamos que a adição adequada de NaOCl requer aproximadamente 40 minutos de reação. Brown⁵ indica que esta etapa de oxidação de cianeto é realizada em 20 minutos, mas ele a realiza em pH = 10. Já Dodge e Zabban⁵⁸ acham que a oxidação em pH = 8,5 exige mais tempo.

Nos experimentos da figura 41 observamos o mesmo tipo de comportamento anterior, ou seja, excessos menores do que 13% oxidam CN^- a CNO^- e este a CO_2 e N_2 , desde que o NaOCl seja adicionado em etapas. Nestes testes constatamos que a adição muito dividida aumenta muito o tempo de reação (como no experimento D). A quantidade adequada de NaOCl exige 1 hora de reação (teste F), assim como cita a literatura^{5,11,15,34}.

Nestes trabalhos a oxidação a CO_2 e N_2 foi novamente comprovada pelo salto no potencial e pelo comportamento do pH. Através das mudanças de pH detectamos como possíveis as reações:



Os mesmos testes realizados para o efluente (figuras 42 e 43 e tabelas 5 e 6) apresentaram resultados semelhantes. A única diferença encontrada foi a formação de precipitados brancos - provavelmente $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como já foi descrito anteriormente e previsto por Zoppas³.

4.2.5 Variação do Potencial Redox com a Adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

De acordo com Tanihara et alii⁶³, a remoção do cloro residual pode ser realizada por uma mistura 1:1 de Na_2SO_3 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agentes redutores. Em pH entre 7 e 8, $E_R > +600$ ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) indica o final de reação. Já Dodge e Zabban⁵⁸ realizam esta redução com Na_2S e utilizam um papel impregnado com amido e KI para detectar o final da reação.

Nos nossos experimentos a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (agente redutor utilizado neste trabalho) causou uma diminuição do E_R . Observamos que este ficou estável em um valor aproximadamente igual à -600 ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). A estabilização do potencial é rápida (± 5 minutos). Isso deve ocorrer porque temos muito pouco cloro a ser reduzido. Análises químicas realizadas antes do tratamento não detectaram cloro (limite de detecção do método = 0,2 mg/l quando analisamos 100 ml da solução). Além disso, o poten-

cial redox da nossa solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10% é de -720 ($\text{mv}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) e o pH desta de 12,60.

Assim, o potencial de -600 ($\text{mv}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) que alcançamos deve ser o potencial redox do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ diluído e em pH 8,0.

4.2.6 Oxidação de CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2

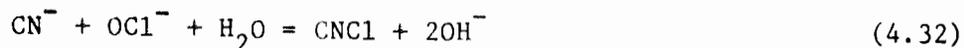
O fato de em pH 8,5 e excessos de 10 a 20% de NaOCl conseguirmos oxidar CN^- a CNO^- e a CO_2 e N_2 coincide com o citado na literatura^{5,11,15,34,36}.

Além disso, Dodge e Zabban¹⁵ afirmam que Zn será precipitado como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ¹⁵ e Pawlowski et alii⁵⁹ que este íon metálico não irá ter nenhum efeito na oxidação do cianeto, sendo precipitado como hidróxido ou carbonato. E estas previsões foram confirmadas em nossos experimentos.

4.3 Estudo da Mistura de Efluentes

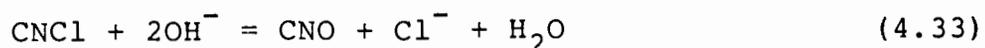
4.3.1 Variação de E_R com adição de NaOCl na presença de Ferro e CN^-

Como já foi indicado nos estudo anteriores, o aumento de pH que ocorre com a adição de NaOCl deve corresponder à reação:



A diminuição de pH, quando já temos uma certa quanti-

dade de NaOCl adicionada, deve estar relacionada com:

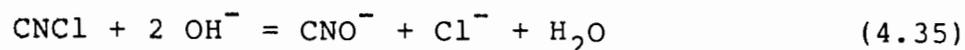
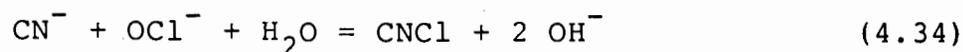


Quanto a termos um salto no E_R com quantidades menores que a estequiométrica teórica de NaOCl, podemos supor que temos vários fatores atuando nesse sentido. Em 1º lugar, quando misturamos os efluentes, o pH da mistura fica em torno de 5. Então deve haver alguma liberação de HCN, diminuindo a quantidade de CN^- a tratar. Além disso os complexos de ferro e cianeto que se formam não são tratados por NaOCl^{55,58,59}. Assim o excesso de OCl^- para CN^- livre fica maior.

4.3.2 Estudo da Cinética de Oxidação de CN^-

O fato de termos conseguido salto no E_R com a quantidade teoricamente estequiométrica de NaOCl deve estar associada à diminuição da concentração de cianeto livre já citada no item 4.3.1.

As mudanças de pH devem corresponder às reações:



4.3.3 Tratamento do Efluente que contém Ferro e Cianeto

Neste trabalho comprovamos o que foi apresentado por Tanihara et alii⁶⁵ - a necessidade de adicionarmos um agente redutor para a diminuição de $[\text{CN}^-]$ até o nível exigido pela SEMA. Assim supomos que ferricianeto foi reduzido a ferrocianeto e precipitado como ferrocianeto de zinco.

Tanihara⁶³ cita que em $\text{pH} > 6,5$ essa redução é dificultada.

No nosso caso, não encontramos diferença em termos de concentração final total de cianeto no tratamento em $\text{pH} 6,5$ e $\text{pH} 8,5$. Mas a figura 17⁶¹ cita que em $\text{pH} > 4$ e em $E_R < 180 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ temos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Em nosso trabalho, após a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ temos $E_R = 120 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

4.3.4 Tratamento do Efluente Misturado

A nossa preocupação em elevar o pH para 8,5 assim que o efluente é misturado está relacionada à acidez da mistura. Em $\text{pH} 1,5$ deve haver grande liberação de HCN como indica a figura 12⁶¹.

A melhor ordem de adição de reagentes para o tratamento desse efluente está representada na figura 56. Essa sequência de tratamento apresenta um menor excesso de adição de NaOCl e apenas uma adição de NaOH para ajuste de pH (tratamento A da figura 51).

O uso de grande excesso de agente redutor para Cr^{+6}

(10 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 10 meq FeSO_4 /meq Cr^{+6}) está baseado nas experiências de Taylor e Qasim^{39,56} que citam, como está indicado nos itens 1.6.1.1 e 4.1.2, a importância do consumo de agente reductor pelo oxigênio dissolvido em efluentes muito diluídos ($[\text{Cr}^{+6}] < 20 \text{ mg/l}$).

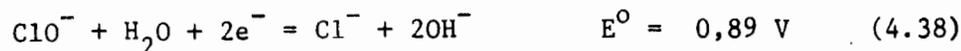
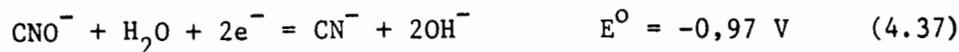
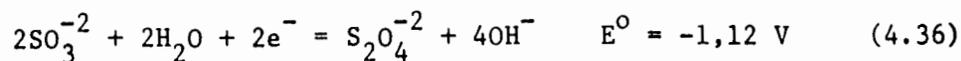
Quanto à passagem de precipitados amarelos (provavelmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$) pelo papel filtro, quando utilizamos soluções muito ácidas de FeSO_4 e, conseqüentemente, grande quantidade de NaOH para alcançarmos $\text{pH} = 8,5$, determinamos que possivelmente ocorreu o fenômeno de peptização. Partículas sólidas recém precipitados são freqüentemente peptizadas ou re-dispersas nas suas unidades primárias que, por sua vez, coagulam para dar origem ao precipitado¹⁰⁰.

Este fenômeno ocorre através do processo de adsorção de íons comuns, ou melhor, íons determinantes de potencial, na superfície das partículas, aumentando o potencial superficial dessas e, conseqüentemente, aumentando a energia de repulsão entre as unidades constituintes do aglomerado (coágulo). Essa energia de repulsão entre as partículas é a base da teoria de estabilidade de colóides e explica a dispersão ou peptização de precipitados em sistemas coloidais¹⁰⁴.

No caso das partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (se for o hidróxido de ferro em questão), os íons hidroxila OH^- adsorvem na interface sólido (hidróxido)/solução dando origem a uma carga superficial negativa (e portanto aumentando o potencial superficial) nas partículas acima do seu ponto de carga nula ou zero (entre $\text{pH} 6,7 - 7,5$)¹⁰⁴.

O grande excesso de NaOCl necessário no tratamento B da figura 51 (quando realizamos primeiro o tratamento de Cr^{+6}) deve estar relacionado às reações que ocorrem entre agentes re-

dutores e oxidantes. De acordo com Shreir²⁹, as reações e respectivos potenciais de redução são:



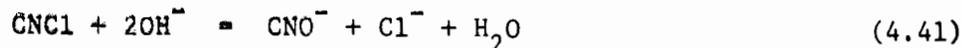
Assim observamos que o íon hipoclorito irá provavelmente oxidar primeiro o íon $\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$ e então o íon CN^- . E como temos excesso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, um grande excesso de NaOCl será necessário para oxidar o cianeto presente no efluente.

O excesso de 30% de NaClO (e não 10 a 20% como foi indicado no item 3.3.9) no tratamento A da figura 51 está associado à presença de outros produtos oxidáveis no efluente, como Fe^{+2} proveniente da decapagem. De acordo com Shreir²⁹, a reação e potencial de redução do ferro em meio alcalino é:



Esse E^0 indica que NaClO pode atuar como agente oxidante de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

A diminuição de pH após a adição de NaClO está associada às reações:



No tratamento A da figura 51 elevamos o pH do efluente de 1,5 para 10,0 com NaOH . A adição de NaOCl irá promover a

diminuição do pH de 10,0 para 8,5. A adição posterior de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eleva um pouco o pH, mas a adição de FeSO_4 causa uma pequena diminuição deste, e temos como pH final um valor entre 8,0 e 8,5 - faixa ideal para a redução de Cr^{+6} e precipitação dos metais. Já no tratamento B temos que elevar o pH de 1,5 a 8,5 para o início do tratamento. A adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 mantém o pH entre 8,0 e 8,5. Mas quando adicionamos NaOCl o pH diminui devido à reação (4.41). Assim temos que obrigatoriamente adicionar NaOH mais uma vez para manter o pH em 8,5.

O tempo de 40 minutos estipulado como necessário para a oxidação do CN^- a CNO^- está de acordo com o determinado nos itens 3.3.7 e 4.2.4.

No tratamento A, o tempo necessário para redução do Cr^{+6} e do ferricianeto (5 e 15 minutos, respectivamente, de acordo com os itens 3.2.6 e 3.4.4) está incluído nos 30 minutos de sedimentação. Já no tratamento B necessitamos desse tempo entre as adições de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{FeSO}_4$ e NaOCl . De outra forma a reação entre os reagentes será ainda maior. Assim o tratamento B é mais demorado.

Quanto à utilização de polímeros aquosolúveis do tipo poliacrilamida (aniônica) ter apresentado um efeito significativo na separação sólido/líquido do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, esse fenômeno já foi previsto por Bencke⁷⁴ através de medidas de turbidez residual de soluções de Cr^{+3} após a floculação das partículas.

A adsorção de polímeros na interface sólido/solução é resultante de diversas interações entre as quais destacam-se: atração eletrostática, pontes de hidrogênio, interação química e interação hidrofóbica. No caso do Separan, este é um polímero sintético derivado da acrilamida, fortemente aniônico e de alto

peso molecular. Embora exista uma contribuição eletrostática negativa, a adsorção do polímero e a floculação das partículas são possíveis em função da existência de outros mecanismos (pontes de hidrogênio, interação hidrofóbica, etc.), os quais permitem a formação de flocos por pontes poliméricas. A formação dessas unidades maiores, flocos ou aglomerados, aumenta a porosidade por unidade de massa do sistema, permitindo um aumento na velocidade de escoamento de fluidos pelos interstícios ou vazios, aumentando consideravelmente a filtração através das partículas sólidas¹⁰⁴. Esse efeito foi constatado com a dosagem indicada pelo boletim técnico do produto⁹⁸ (1 mg/l de solução 0,02%).

O tempo de sedimentação estabelecido em 30 minutos está de acordo com o que indica Aragão¹⁰.

A filtração apresentou um papel importante em nosso tratamento. E isso confirma os resultados de Robinson⁷¹.

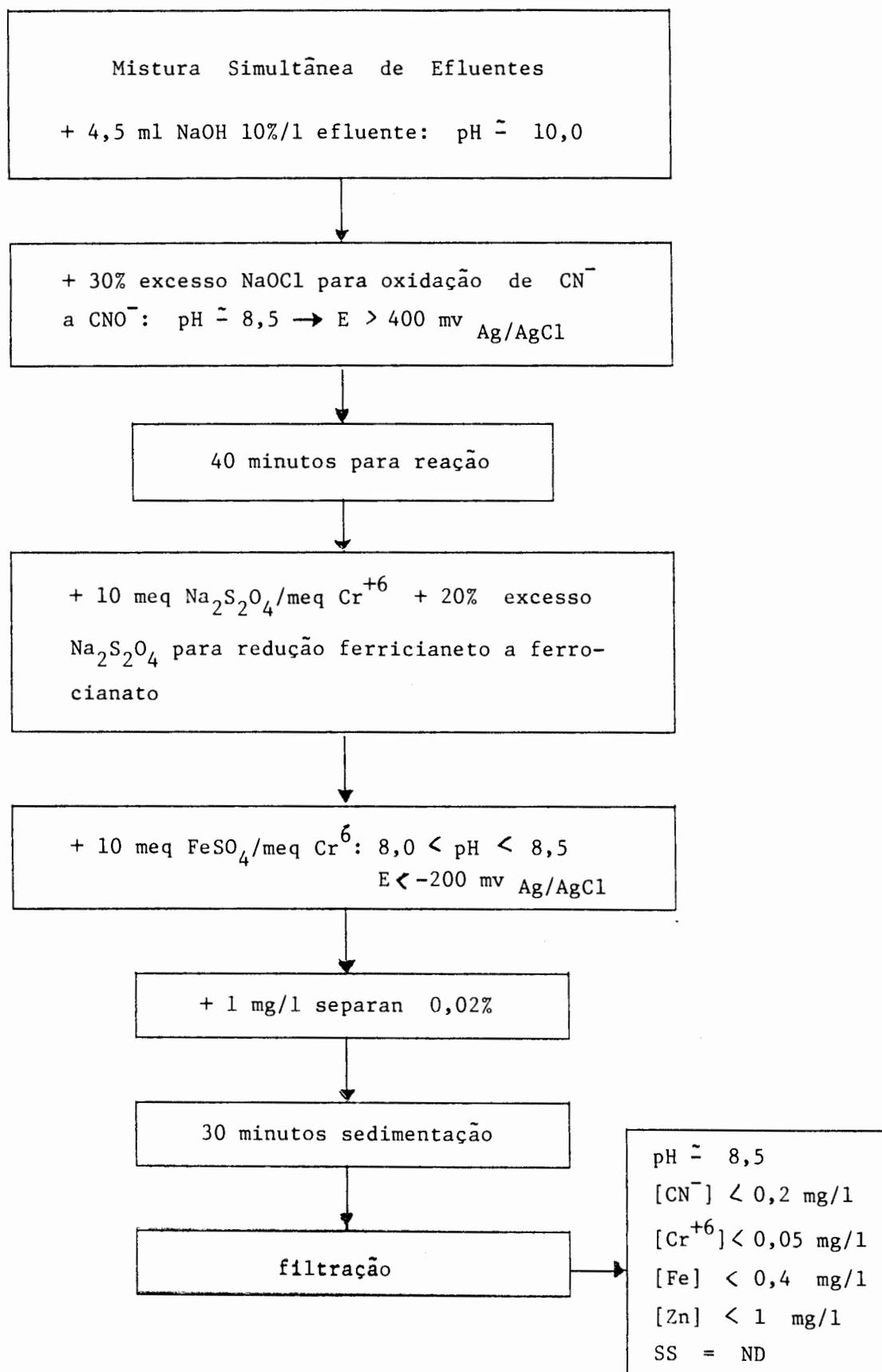


FIGURA 56 - Tratamento do Efluente misturado

4.4 Considerações Finais

A mistura dos efluentes do processo de zincagem eletrolítica alcalina de peças de aço e/ou ferro fundido resultou num efluente ácido contendo cianeto, zinco, ferro e cromo. Para esse efluente consideramos as águas residuais com descarte mais freqüente no processo (águas provenientes da lavagem das peças após o desengraxe alcalino, decapagem, zincagem, cromatização azul e amarela e da troca do banho de neutralização). O descarte periódico dos banhos de desengraxe alcalino, decapagem, cromatização azul e amarela tornará o efluente mais concentrado nos diferentes poluentes que esses apresentam. Mas uma concentração maior de poluentes não irá, provavelmente, afetar negativamente o tratamento. Vários autores^{11,28,44,56,74} afirmam que efluentes concentrados são mais facilmente tratados, devido a um maior número de colisões moleculares e a um papel menos significativo, no consumo de agentes redutores, do oxigênio dissolvido no efluente.

Após os estudos apresentados das águas residuárias com Cr^{+6} , com CN^- e dessa mistura de efluentes, constatamos que é possível tratar as águas residuais em conjunto, evitando segregação, e atingir os limites de lançamento previstos pela SEMA.

Certos cuidados devem ser tomados quando juntamos as diferentes águas residuais. O baixo pH que alcança o efluente após a mistura deve liberar HCN - gás muito tóxico, como indica a figura 12⁶¹. Assim, nesse trabalho, ajustamos o pH do efluente para a faixa alcalina no momento da mistura.

O tratamento é todo realizado em $8,0 \leq \text{pH} \leq 8,5$. De-

ve-se primeiro oxidar o cianeto livre presente com NaOCl, e, então, reduzir o cromo hexavalente em meio alcalino com Na₂S₂O₄ e FeSO₄. O ferro presente irá, provavelmente, formar complexos com CN⁻. A literatura⁵⁵ indica que por simples cloração alcalina esses compostos não são destruídos. Mas, após o tratamento aqui proposto, não detectamos concentrações de CN⁻ superiores a 0,2 ppm. Desse modo supomos que os ferricianetos formados foram reduzidos a ferrocianetos por Na₂S₂O₄ e precipitados como ferrocianetos de zinco insolúveis, de acordo com o processo proposto por Tanihara et alii⁶⁵. A sedimentação conjunta dos metais nessa faixa de pH mostrou-se satisfatória, como indicaram vários autores^{21,37,40,43,51}.

Esse processo de tratamento pode ser controlado pela medição de potencial redox e pH.

Consideramos que um $E_R > 400 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ em pH = 8,5, após a cloração alcalina, indica CN⁻ todo oxidado a CNO⁻. Não realizamos no tratamento do efluente misturado, a oxidação de CN⁻ até CO₂ e N₂. A literatura^{5,15} indica que o íon CNO⁻ é bem menos tóxico que CN⁻. E não encontramos nenhum limite para o lançamento de CNO⁻. Mas, no estudo do efluente com CN⁻, determinamos que nesse pH um $E_R > 800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ indica a oxidação completa de CN⁻.

Já, para o tratamento de Cr⁺⁶, um $E_R < -200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, após a adição de Na₂S₂O₄ e FeSO₄, indica a redução total de Cr⁺⁶ a Cr⁺³.

Esse tratamento apresenta a vantagem de não segregar águas e de exigir um menor número de tanques no processo. Mas o

excesso de reagentes utilizado é maior do que no tratamento convencional (principalmente o excesso de agentes redutores na redução alcalina de Cr^{+6} . O processo convencional reduz Cr^{+6} em meio ácido — $\text{pH} < 3$ — e utiliza aproximadamente 20% de excesso de agente redutor^{5,11,21,40}). A vantagem econômica desse processo dependerá, então, do preço de mercado dos reagentes em questão.

V CONCLUSÕES

1. Cromo hexavalente é reduzido em meio alcalino (pH = 8,0) com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 como agentes redutores. Em efluentes muito diluídos ($[\text{Cr}^{+6}] < 20 \text{ mg/l}$), são necessários 10 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 10 \text{ meq FeSO}_4$ por meq Cr^{+6} para alcançarmos um $E_R \lll 0 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e uma cor esverdeada, característicos da redução a Cr^{+3} , no efluente. Em efluentes mais concentrados, a utilização de 2 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{ meq FeSO}_4$ por meq Cr^{+6} já é suficiente. Essa redução é rápida — em 5 minutos já temos um potencial redox estável.

2. Cianeto é oxidado por NaOCl em pH = 8,5. É preciso um excesso de 20% de NaOCl . São necessários 40 minutos para a oxidação de CN^- a CNO^- e 70 minutos para a oxidação de CN^- a CO_2 e N_2 . No primeiro caso, um $E_R > 400 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ indica a adição da quantidade adequada de NaOCl . Para a oxidação completa precisamos alcançar um $E_R > 800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

3. Os efluentes do processo de zincagem eletrolítica alcalina podem ser tratados em conjunto. A seqüência adequada para o tratamento da mistura dos efluentes é:

- 1º) oxidação do CN^- com NaOCl ;
- 2º) redução do Cr^{+6} com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e FeSO_4 ;
- 3º) sedimentação conjunta dos metais;
- 4º) filtração.

4. O tratamento do efluente misturado, contendo zinco, cianeto, ferro e cromo, é todo realizado em pH variando de 8,0 a 8,5. É necessário 30% de excesso de NaOCl e 40 minutos para a oxidação de CN^- a CNO^- . Um $E_R > 400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ é alcançado. Para a redução de Cr^{+6} são necessários 10 meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 10 meq FeSO_4 por meq de Cr^{+6} (efluente muito diluído). Alcança-se um $E_R < -200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

5. Para a sedimentação conjunta dos metais, um pH entre 8,0 e 8,5 e a adição de 1 mg/l de Separan AP 273 Premium são eficazes. Uma sedimentação de 30 minutos é suficiente.

6. No efluente tratado por esse processo (item 3) alcançamos as seguintes concentrações de poluentes: $[\text{CN}^-] < 0,2$ ppm; $[\text{Cr}^{+6}] < 0,05$ ppm; $[\text{Fe}] < 0,4$ ppm; e $[\text{Zn}] < 1$ ppm. Além disso o teste realizado de sólidos sedimentáveis (1 h em cone Imhoff) apresentou uma concentração ND.

VI SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nos argumentos e conclusões obtidos nesse estudo, abrem-se diversas possibilidades de futuras investigações. Dentre estas, citamos:

- Analisar a influência de outros metais, tais como Ni, Cu, Cd, Sn, comumente presentes em efluentes de galvanoplastia, no tratamento proposto nesse trabalho.
- Estudar detalhadamente a reação de redução de ferricianeto a ferrocianeto e precipitação de ferrocianeto de zinco.
- Analisar quimicamente os resíduos sólidos do tratamento.
- Estudar métodos de tratamento e/ou disposição desses resíduos sólidos.
- Determinar a quantidade de HCN liberada no pH que atinge a mistura das diferentes águas residuais.
- Estudar a oxidação do cianato através do volume de CO₂ e N₂ liberados.
- Realizar análise química dos poluentes através da polarografia.
- Projetar uma planta piloto para a verificação, em maior escala, dos dados obtidos.
- Determinar o efeito da utilização de diferentes agentes floculantes, bem como de diferentes gradientes de velocidade de agitação, na floculação e sedimentação dos metais no efluente.
- Estudar a clarificação do efluente através do projeto de sedimentadores e filtros adequados.

APÊNDICE I

Composições Típicas dos Banhos do Processo de Zinca-
gem Eletrolítica Alcalina.

Desengraxe Alcalino	30 g/l NaOH 20 g/l silicato de sódio 1 g/l Tensoativo não iônico	
Decapagem	500 cc/l HCl 33% 0,2 g/l Butinodiol	
Zincagem (alto cianeto)	40 g/l ZnO 90 g/l NaCN 80 g/l NaOH	
Neutralização	5 cc/l HNO ₃ 70%	
Cromatização Azul	20 g/l CrO ₃ 40 cc/l HF 45% 40 cc/l H ₂ SO ₄ 98% 200 cc/l HNO ₃ 70%	} 20 cc/l
Cromatização Amarela	3,4 g/l CrO ₃ 7 cc/l HCl 33%	

APÊNDICE II

ANÁLISES QUÍMICAS

A. DETERMINAÇÃO DE Cr⁺⁶

A.1 Efluente Bruto³⁰

a. Discussão Geral

a.1 Princípio:

Cromo hexavalente reage com difenilcarbazida para produzir uma cor púrpura avermelhada em soluções levemente ácidas.

a.2 Interferências:

No passo de desenvolvimento de cor, as seguintes substâncias podem causar interferência: mercúrio, tanto o íon mercurioso como o mercúrico, causa uma cor púrpura azulada, mas a reação não é muito sensível no meio ácido empregado; ferro, em concentração maior do que 1 mg/l, interfere produzindo uma cor amarela com o reagente; vanádio interfere do mesmo modo e mais forte, mas a cor produzida por este desaparece rapidamente e é negligenciável após 10 minutos da adição da difenilcarbazida.

b. Equipamento:

Espectrofotômetro com comprimento de onda de 540 nm e cubetas de 1,0 cm.

c. Reagentes

c.1 Água livre de cromo:

Água bidestilada ou destilada e deionizada.

c.2 Solução de Difenilcarbazida:

Dissolver 0,25 g de 1,5-difenilcarbazida em 50 ml de acetona. Guardar em um recipiente escuro e descartar quando a solução estiver descolorida.

c.3 Solução estoque de cromo:

Dissolver 141,4 mg de $K_2Cr_2O_7$ em água destilada e diluir para um litro; 1,00 ml = 50,0 μ g Cr.

c.4 Solução padrão de cromo:

Diluir 10,00 ml de solução estoque de cromo a 100 ml; 1,00 ml = 5,00 μ g Cr.

c.5 Ácido sulfúrico 1:1.

c.6 Ácido fosfórico 85%.

d. Preparação da curva de calibração

Pipetar volumes conhecidos (de 2 a 20 ml) da solução padrão de cromo (5 μ g/ml) para frascos volumétricos de 100 ml. Adicionar 2,0 ml de H_2SO_4 , 5 gotas (0,25 ml) de H_3PO_4 e 2,0 ml de solução de difenilcarbazida e diluir a 100 ml. Misturar e permitir que a cor se desenvolva por 5 minutos. Medir a absorvância em 540 nm. Como referência usar água destilada. Corrigir as leituras de absorvância subtraindo a absorvância de um reagente branco. Construir a curva de ca-

libração plotando a absorbância correta x concentração de Cr^{+6} .

e. Tratamento de amostra

A amostra deve conter de 10 a 100 μg de cromo. Ajustar a solução até que esta seja ácida ao papel Limtus, adicionando NH_4OH concentrado ou H_2SO_4 1:1. Adicionar 1,0 ml de H_2SO_4 1:1, 0,3 ml de H_3PO_4 85% e 2 ml de solução de difenilcarbazida. Transferir a solução para um frasco volumétrico de 100 ml e completar com água destilada até a marca. Deixar por 5 minutos para o completo desenvolvimento de cor. Transferir a solução para uma célula de 1 cm e medir a absorbância em 540 nm. Como referência usar água destilada. Corrigir a leitura da absorbância pela leitura da absorbância de um branco. Com a absorbância correta, determinar a concentração de Cr^{+6} na curva de calibração.

A.2 Efluente Tratado

O Standard Methods³⁰ indica um método de determinação de Cr^{+6} com difenilcarbazida em meio ácido. Mas como o tratamento do efluente com Cr^{+6} foi realizado em meio alcalino (pH = 8,0), utilizamos também o método proposto por Wilson⁸⁸ e por Ringbom⁹⁰.

A.2.1 Determinação de Cr^{+6} em meio Alcalino^{88,90}

a. Princípio

Em pH alcalino, os cromatos reagem com o íon Pb^{++} e esta reação é detectada pelo indicador púrpura de bromocresol e através de uma titulação potenciométrica.

b. Equipamentos

Microbureta de 5 ml, eletrodo de medição de platina, eletrodo de referência calomelano saturado ou Ag/AgCl e milivoltímetro.

c. Reagentes

c.1 Acetato de chumbo 0,1 N:

Dissolver 19 g de acetato de chumbo em 1 litro. Se a solução não estiver transparente, adicionar algumas gotas de ácido acético. Padronizar a solução.

c.2 Púrpura de bromocresol:

Dissolver 0,1 g em 100 ml de água destilada.

c.3 Hidróxido de sódio 10%.

c.4 Ácido sulfúrico (concentrado e 10%).

c.5 Dicromato de Potássio 0,1 N:

Secar cerca de 6 g de dicromato de potássio puro durante 1 hora a 140/150°C. Pesar exatamente 4,904 g e dissolver em água destilada até 1 litro.

c.6 Ácido clorídrico 1:1.

c.7 Iodeto de Potássio 10%.

c.8 Solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N.

c.9 Solução indicadora de amido:

Dissolver a quente 5 g de amido em 100 ml de água destilada.

d. Padronização do Acetato de Chumbo

Pipetar 25 ml da solução de acetato de chumbo 0,1

N e diluir com água destilada até 100 ml. Aquecer até ferver. Adicionar 50 ml da solução $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N e deixar ferver em banho-maria, agitando durante 10 minutos. Diluir então até 200 ml. Filtrar o precipitado amarelo de cromato de chumbo formado com papel de filtro seco. Dissolver o precipitado em ácido clorídrico 1:1 e adicionar cerca de 20 ml da solução de KI 10%. Agitar bem. Titular o iodo liberado com solução padrão de $Na_2S_2O_3$ 0,1 N.

$$\text{Fator} = 0,6 [5 - (0,1 \cdot f_{Na_2S_2O_3} \cdot V \text{ gasto } Na_2S_2O_3)] \quad (\text{A.1})$$

e. Padronização do Tiosulfato de Sódio

Juntar a 70 ml de água destilada, com mistura constante, 1 ml de H_2SO_4 concentrado, 10 ml de solução $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N e 10 ml de KI 10%. Deixar a solução no escuro por aproximadamente 6 minutos. Titular então esta solução com $Na_2S_2O_3$ até que a cor amarela do iodo liberado esteja quase descarregada. Adicionar 1 ml de solução de amido e continuar a titulação até que a cor azul desapareça.

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{1}{\text{ml } Na_2S_2O_3 \text{ consumido}} \quad (\text{A.2})$$

f. Titulação da Solução com Concentração desconhecida de Cr^{+6}

Ajustar o pH da solução entre 8 e 9 com NaOH 10% ou H_2SO_4 10%. Colocar na solução um eletrodo de medição de platina e um eletrodo de referência. Titular então um volume conhecido de solução com acetato de chumbo 0,1 N, usando púrpura de bromocresol como indicador (4 gotas/50 ml de solução). O pon-

to de viragem será determinado por um salto brusco no potencial. A solução passará de púrpura para amarelo ouro.

g. Cálculo da concentração de Cr^{+6}

$$\frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{Cr}^{+6} = \frac{0,1 \cdot V_{\text{gasto}} \text{AC.Pb} \cdot f_{\text{ACPb}} \cdot 17,33 \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{A.3})$$

A.2.2 Determinação de Cr^{+6} com Difenilcarbazida³⁰

a. Discussão Geral

Esse método segue o mesmo princípio do método proposto em A.1 para determinação de Cr^{+6} no efluente bruto.

b. Reagentes

b.1 Água livre de cromo:

Água bidestilada ou destilada e deionizada.

b.2 Solução de Difenilcarbazida

Pesar 0,2 g de difenilcarbazida e dissolver em 100 ml de álcool etílico ou isopropílico. Adicionar uma solução formada de 40 ml de H_2SO_4 P.A. em 360 ml de água destilada. A solução deve ser guardada no refrigerador.

b. Solução estoque de cromo:

Dissolver 0,1414 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em água e diluir a 1 litro.

$$1 \text{ ml} = 0,05 \text{ mg } \text{Cr}^{+6}$$

b.4 Solução padrão de cromo:

Diluir 20,0 ml da solução estoque de cromo em 1 litro de água.

$$1 \text{ ml} = 0,001 \text{ mg Cr}^{+6}$$

c. Técnica de Execução

Utilize 50 ml da amostra ou uma alíquota diluída a 50 ml. Adicione 2,5 ml de difenilcarbazida e misture bem. Prepare uma curva de calibração na faixa de 5 a 400 mg/l. Medir a absorvância e determinar a concentração de Cr^{+6} na curva de calibração.

B. DETERMINAÇÃO DE CN^- ³⁰

O Standard Methods³⁰ apresenta tratamentos preliminares da amostra para remoção de interferentes e conversão de todos os compostos de cianeto para o íon simples CN^- . A destilação é um processo importante porque não apenas isola cianetos da maior parte dos interferentes como converte a maior parte dos cianetos complexos em CN^- simples. O íon CN^- simples pode, então, ser determinado por titulação ou colorimetria. É possível omitir o processo de destilação quando sabemos que a amostra contém apenas cianetos de álcalis simples e está completamente livre de interferentes. O método de titulação deve ser usado para amostras com $[\text{CN}^-] > 1 \text{ mg/l}$ e o colorimétrico para $[\text{CN}^-] < 1 \text{ mg/l}$. O método de titulação pode ser adaptado para altas concentrações de cianeto, aumentando-se a concentração da solução de AgNO_3 , tomando-se amostras pequenas e diluindo-as antes da destilação ou tomando-se pequenas alíquotas do destilado e diluindo-as antes da titulação.

B.1 Destilação

a. Cuidados

A amostra deve ser processada em uma área bem ventilada. Evitar inalação ou ingestão da amostra. Não acidificar a amostra a não ser que o HCN liberado possa ser preso ou controlado.

b. Discussão Geral

b.1 Princípio:

A destilação de amostras na presença de ácido sulfúrico converte cianetos simples em HCN. Cianetos complexos de ferro não são facilmente decompostos, mas cianetos complexos de cádmio, cobre, níquel, prata e zinco também são convertidos a HCN pela ebulição na presença de ácido. A conversão é acelerada na presença de sais de magnésio e mercúrio. Esses sais são extremamente efetivos na redução de ferrocianetos e ferricianetos para cianetos simples de magnésio e mercúrio, os quais são rapidamente decompostos por ácido a HCN. O ácido cianídrico e o vapor d'água são liberados da amostra em ebulição. Através de refluxo e uso de uma corrente de ar, o vapor d'água retorna ao frasco destilador e o HCN é arrastado para uma solução cáustica onde é convertido a cianeto de sódio simples para teste.

b.2 Interferências

Interferentes comuns na análise de cianeto incluem: sulfetos, íons de metais pesados, substâncias contribuindo com cor ou turbidez, agentes oxidantes, etc...

Sulfetos são removidos tratando-se a amostra em pH 11,0 com pequenas adições de carbonato de chumbo em pó. Sul-

feto de chumbo preto precipita em amostras contendo sulfeto. A operação deve ser repetida até que não haja mais formação de sulfeto de chumbo. Filtrar, lavar o precipitado e adicionar a água de lavagem ao filtrado. Evitar um grande excesso de carbonato e um longo período de contato para minimizar a complexação ou inclusão do cianeto com o material precipitado.

Agentes oxidantes são removidos com sulfito de sódio. Se o teste com papel impregnado com amido e iodeto é positivo, titular com sulfito de sódio (12,6 g de Na_2SO_3 por litro de solução) até que um teste negativo seja obtido.

Outras substâncias interferentes podem ser removidas por destilação.

c. Aparelhagem

c.1 Balão de destilação (frasco de Claissen modificado) com tubo de alimentação e um condensador para refluxo.

c.2 Absorvedor de gases.

c.3 Frasco de sucção.

c.4 Manta de aquecimento.

c.5 Conexões de vidro e borracha.

d. Reagentes

d.1 Solução de hidróxido de sódio 1N.

d.2 Solução de cloreto de magnésio:

Dissolver 51 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de água destilada.

d.3 Ácido sulfúrico concentrado.

e. Procedimento

Colocar a amostra (contendo não mais de 500 mg CN^- - diluir, se necessário, a 250/500 ml com água destilada) no frasco Claissen. Colocar exatamente 50 ml de NaOH 1N no absorvedor de gases e diluir, se necessário, com água destilada, para obter uma altura adequada de líquido. Conectar todos os equipamentos conforme a figura 57.

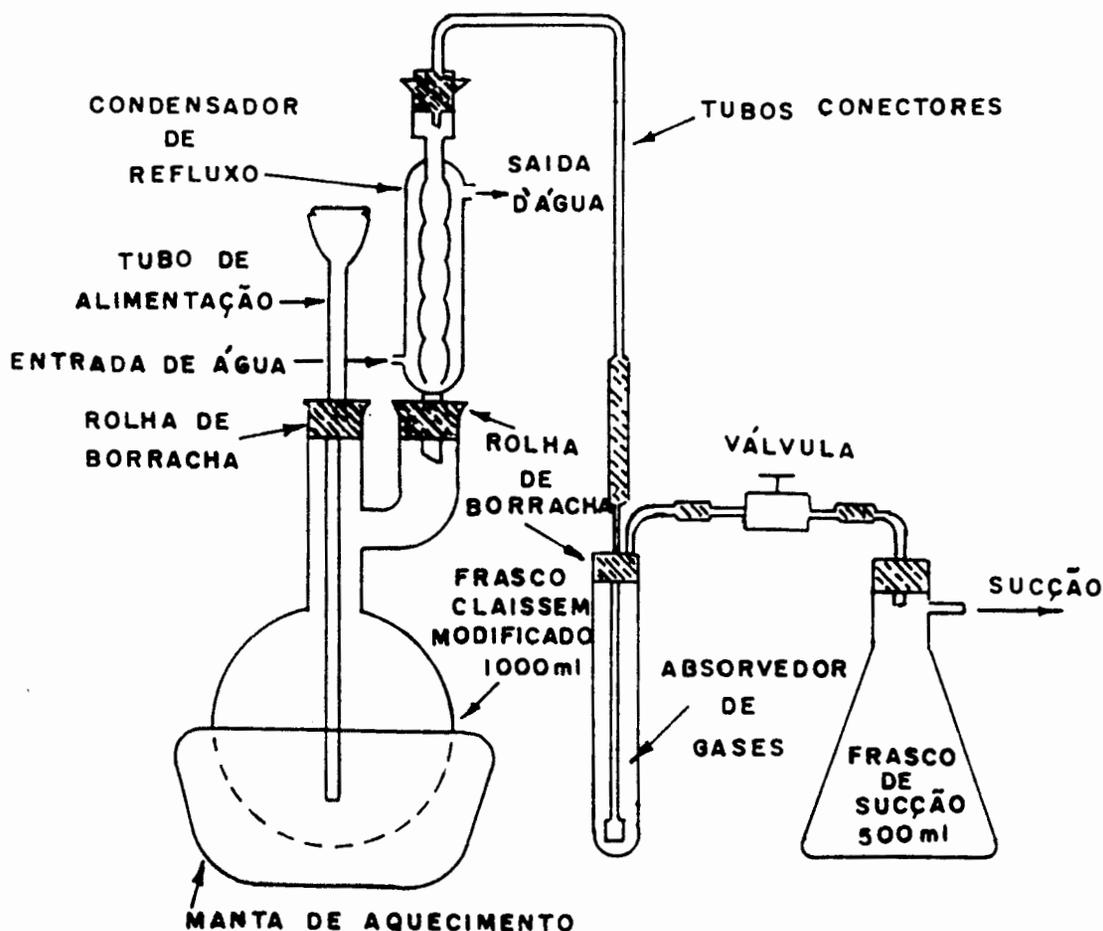


FIGURA 57 - Equipamento para Destilação de Amostra com CN^- 30

Ajustar a sucção de modo que entre uma bolha de ar por segundo no frasco de ebulição. Essa taxa de ar irá carregar o gás HCN do frasco de ebulição para o absorvedor e irá evitar um fluxo reverso de HCN através da entrada de ar. Se a taxa de ar não evita o retorno do gás, aumentá-la para 2 bolhas/segundo. Se a taxa de ar ficar muito alta, o absorvedor de gases não prenderá todo o HCN.

Adicionar 20 ml de cloreto de magnésio através do tubo de entrada de ar. Lavar o tubo com água destilada e permitir que o fluxo de ar misture o conteúdo do frasco por 3 minutos. Adicionar devagar H_2SO_4 concentrado (5 ml/100 ml de solução no frasco) e lavar a entrada mais uma vez.

Aquecer a uma taxa que permita ebulição rápida, mas que não inunde o condensador nem permita que os vapores cheguem a atingir mais da metade deste equipamento. Uma taxa de refluxo adequada consiste de 40/50 gotas por minuto. Permitir 1 hora de refluxo. Deixar esfriar por 15 minutos, desligando o aquecimento mas mantendo o fluxo de ar. Transferir o conteúdo do absorvedor de gases para um recipiente maior. Lavar o tubo de conexão entre o condensador e o absorvedor de gases com água destilada. Adicionar a água de lavagem ao líquido drenado e diluir para 250 ml em um frasco volumétrico.

Determinar o conteúdo de CN^- por titulação ou colorimetria.

Repetir o processo. Se cianetos complexos muito estáveis estão presentes, o conteúdo total de cianeto só aparecerá após várias destilações. Para cada nova destilação, preencher o absorvedor de gases com nova carga de NaOH.

B.2 Titulação

a. Discussão Geral

a.1 Princípio:

CN^- é titulado com uma solução padrão de AgNO_3 para formar o complexo de cianeto solúvel $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Quando todo o CN^- foi complexado e um pequeno excesso de Ag^+ foi adicionado, o excesso de Ag^+ é detectado por um indicador sensível à prata, p-dimetilaminobenzalrodamina, o qual imediatamente muda de amarelo para salmão. O indicador é sensível a 0,1 mg/l de Ag. Se a titulação mostra $[\text{CN}^-] < 1 \text{ mg/l}$, outra alíquota é examinada colorimetricamente.

a.2 Interferentes:

Eliminados por destilação.

a.3 Concentração mínima detectável:

0,1 mg/l de CN^-

b. Aparelhagem

Microbureta de 5 ml.

c. Reagentes

c.1 Solução de hidróxido de sódio 1N.

c.2 Solução de indicador:

Dissolver 0,02 g de paradimetilaminobenzalrodamina em 100 ml de acetona.

c.3 Solução de AgNO_3 padrão 0,0192:

Dissolver 3,27 g de AgNO_3 em 1 litro de água destilada. Padronizar com solução padrão de NaCl usando K_2CrO_4 co-

mo indicador.

c.4 Solução de K_2CrO_4 :

Dissolver 50 g de K_2CrO_4 em um pouco de água destilada. Adicionar solução de Nitrato de Prata até que um precipitado vermelho definitivo se forme. Deixar parado por 12 horas, filtrar e diluir o filtrado a 1 litro com água destilada.

c.5 Solução de NaCl padrão 0,0141 N

Secar NaCl puro a $140^{\circ}C$ durante 1 hora. Pesar exatamente 824,1 mg, dissolver em água destilada e completar a 1 litro.

d. Padronização de $AgNO_3$

Juntar 50 ml de água destilada, 1 ml de solução de K_2CrO_4 e 25 ml de NaCl 0,0141 N. Titular esta solução com solução de $AgNO_3$ até que a turvação branca de $AgCl$ fique marrom avermelhada. O pH deve estar entre 7 e 10.

$$f_{AgNO_3} = \frac{18,4}{ml_{AgNO_3} \text{ gastos}} \quad (B.1)$$

e. Procedimento

Se a destilação foi realizada, pegar uma alíquota do destilado sem ajuste de pH. Se não, ajustar o pH para $pH > 11$ com NaOH 1 N. Diluir a alíquota para 250 ml e adicionar 0,5 ml de indicador.

Titular com $AgNO_3$ padrão para troca de amarelo canário a salmão. Titular um branco contendo a mesma quantidade de álcali e água.

f. Cálculo

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \text{ 0,01 N} \Rightarrow 0,52 \text{ mg CN}^- \quad (\text{B.2})$$

Considerar o volume gasto de AgNO_3 como:

$$V_{\text{AgNO}_3} = \text{ml AgNO}_3 \text{ gastos para a amostra} - \text{ml AgNO}_3 \text{ branco} \quad (\text{B.3})$$

B.3 Colorimetria

a. Discussão Geral

a.1 Princípio:

Íons cianeto (CN^-) na solução alcalina destilada e pré-tratada são convertidos a CNCl pela reação com cloramina-T a um pH menor que 8 sem hidrolizar para CNO^- (cuidado: CNCl é um gás tóxico, evite inalação). Após a reação completar-se CNCl adquire uma determinada cor azul-avermelhada quando adicionado à solução de ácido barbitúrico e piridina. Se a formação de cor ocorrer em solução aquosa, a absorvância deve ser lida a 578 nm. Para obter cores de intensidade comparáveis manter a mesma quantidade de sal na amostra e no padrão.

a.2 Interferentes

Todos os interferentes conhecidos são removidos ou reduzidos no tratamento preliminar e depois na destilação.

b. Equipamento

Espectrofotômetro com comprimento de onda de 578 nm e cubetas de 1,0 cm.

c. Reagentes

c.1 Solução de cloramina-T:

Dissolver 1 g de pó branco em 100 ml de água destilada. Preparar semanalmente e guardar no refrigerador.

c.2 Solução estoque de cianeto:

Dissolver aproximadamente 2 g de KOH e 2,51 g de KCN em 1 litro de água destilada. (Cuidado: KCN é altamente tóxico, evite contato ou inalação). Padronizar com solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3 0,0192 N) usando 25 ml de solução de KCN. Checar o título semanalmente pois a solução vai gradualmente perdendo poder (1 ml = 1 mg de CN^-).

c.3 Solução padrão de cianeto:

Baseado na concentração determinada para a solução estoque de KCN calcular o volume requerido (aproximadamente 10 ml) para preparar um litro de uma solução de 10 μg de CN/ml de solução. Diluir com a solução de 2 g/l de NaOH (1,0 ml = 1,0 μg CN). Preparar a solução diariamente e manter em frasco bem vedado (cuidado: muito tóxico, evitar inalação e ingestão).

c.4 Solução de ácido barbitúrico e piridina:

Colocar 15 g de ácido barbitúrico em um frasco volumétrico de 250 ml e adicionar uma quantidade de água destilada para lavar as paredes do frasco e umedecer o ácido barbitúrico. Adicionar 75 ml de piridina e misturar. Adicionar 15 ml de ácido clorídrico concentrado (HCl), misturar e resfriar a temperatura ambiente. Diluir até a marca e agitar. Este reagente é estável por um mês. Descartar se houver aparecimento de precipitado.

c.5 Dihidrogeno fosfato de sódio, 1 M:

Dissolver 138 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de á-

gua destilada. Conservar em refrigerador.

c.6 Solução de hidróxido de sódio:

Dissolver 2 g de NaOH em 1 litro de água destilada.

d. Procedimento

d.1 Preparação da curva de calibração:

Preparar uma solução em branco de NaOH. Com a solução padrão de KCN, obter uma série de padrões contendo 0,2 a 6,0 μg de CN^- em 20 ml de solução, usando solução de 2 g/l de NaOH para todas as diluições. Tratar os padrões de acordo com o item a seguir. Plotar a absorvância dos padrões versus concentração de cianeto (em μg). Verificar a curva de calibração periodicamente e cada vez que um novo reagente é preparado. Com base na primeira curva de calibração, preparar padrões adicionais contendo menos de que 0,2 e mais do que 6 μg de cianeto para determinar os limites mensuráveis com o espectrofotômetro que está sendo usado.

d.2 Desenvolvimento de cor:

Ajustar o espectrofotômetro para absorvância zero cada vez, utilizando o branco que consiste de solução diluída de NaOH e todos os reagentes. Tomar uma alíquota de líquido de absorção, obtido na destilação, tal que a concentração de cianeto caia na faixa mensurável, e diluir a 20 ml com solução de NaOH. Colocar uma fração dessa em um frasco volumétrico de 50 ml. Adicionar 4 ml de solução tampão de fosfato e misturar perfeitamente. Adicionar 2,0 ml da solução de cloramina-T e ligar o agitador. Imediatamente adicionar 5 ml da solução de ácido bar-

bitúrico e piridina. Mesmo com o tempo determinado de 8 a 15 min há uma leve variação na absorbância. Para reduzir isto, padronizar um tempo para todas as leituras. Utilizando a curva de calibração e a fórmula abaixo, determinar a concentração de CN^- na amostra original.

e. Cálculos:

$$\text{CN}^-, \text{ mg/l} = \frac{\text{A} \times \text{B}}{\text{C} \times \text{D}} \quad (\text{B.4})$$

onde:

- A: μg CN^- lidas na curva da calibração (50 ml volume final);
- B: volume total da solução de absorção proveniente da destilação, ml;
- C: volume da amostra original usada na destilação, ml;
- D: volume da solução de absorção utilizada no teste colorimétrico, ml.

f. Precisão

A análise de uma solução aquosa de cianeto contendo sódio, zinco, cobre e cianeto de prata dá uma precisão de acordo com a seguinte taxa:

$$S_t = 0,115x + 0,031 \quad (\text{B.5})$$

onde:

$$S_t = \text{precisão}$$

$$x = \text{concentração de } \text{CN}^-, \text{ mg/l}$$

C. DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL³⁰

a. Discussão Geral

a.1 Princípio:

O cloro na água pode estar presente como cloro livre disponível (na forma de íon hipoclorito) ou como cloro disponível combinado (cloraminas ou outros derivados do cloro).

O cloro irá liberar iodo livre da solução de iodeto de potássio em $\text{pH} < 8$. O iodo liberado é titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador.

a.2 Concentração mínima detectável:

40 $\mu\text{g}/\text{l}$ de cloro quando é usado $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N em 500 ml de amostra.

b. Aparelhagem

Microbureta de 5 ml.

c. Reagentes

c.1 Solução Ácido Sulfúrico 10%.

c.2 Solução de iodeto de potássio 10%.

c.3 Solução de amido 0,2%.

c.4 Solução de tiosulfato de sódio 0,01 N.

d. Procedimento

Pipetar 1 ml de amostra para um balão de 250 ml. Juntar 100 ml de água destilada, 10 ml de KI 10% e 10 ml de H_2SO_4 10%. Titular com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N até amarelo. Adicionar 2 ml de amido 0,2%. Titular novamente até o desaparecimento da cor azul.

e. Cálculo

$$\text{mg/l cloro} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{gasto Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 35,45 \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\text{ml amostra}} \quad (\text{C.1})$$

D. DOSAGEM DE HIPOCLORITO DE SÓDIO³⁰

a. Proceder do mesmo modo que na determinação de cloro residual usando bureta de 50 ml e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ padrão 0,1 N.

b. Cálculo

$$\text{g/l OCl}^- = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{gasto Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 37,25}{\text{ml amostra}} \quad (\text{C.2})$$

E. DETERMINAÇÃO DE DUREZA^{30,91,96}

a. Princípio

O método consiste na titulação da dureza com uma solução padrão de EDTA. Este composto forma íons complexos muito estáveis com o cálcio e o magnésio, bem como com outros íons que formam dureza (Al, Fe, Mn, Zn, ...). Geralmente usa-se como indicador Negro de Erio Cromo T, o qual, em pequena concentração, quando em solução, tem uma cor azul. Ao se adicionar o negro de Erio Cromo T a uma amostra de água que tenha dureza, forma-se com os sais de cálcio e magnésio um íon complexo fraco, o qual tem a cor vermelha do vinho. Na titulação, todos os íons que dão dureza são complexados pelo EDTA, rompendo-se a ligação com o negro de Erio Cromo T, em face do EDTA formar um complexo mais estável com os íons causadores de dureza. Este mecanismo libera aos poucos o corante negro de Erio Cromo T, e no fim da reação verifica-se a troca total de vermelho vinho para azul.

b. Interferentes

Os metais Fe, Al, Cu, Mn e Zn interferem. Esta interferência pode ser minimizada com o inibidor adequado.

c. Reagentes

c.1 Solução Tampão de Amônia:

Dissolver 16,9 g de NH_4Cl em 143 ml de NH_4OH concentrado. Adicionar 1,25 mg de sal de magnésio de EDTA e diluir a 250 ml com água destilada.

c.2 Inibidor para Mn, Pb, Zn, Fe: Dissolver 5 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de água destilada.

c.3 Indicador Negro de Erio Cromo T:

O corante, quando em solução, é muito instável, dando ponto final pouco preciso nas titulações. Misturar 0,5 g do corante com 100 g de NaCl, preparando uma mistura seca.

c.4 EDTA padrão 0,01 M.

d. Padronização de EDTA 0,01 M

Juntar a 20 ml de solução Cu^{+2} 0,06 M, NH_4OH 20% gota a gota até a formação de azul escuro límpido. Adicionar 20 ml de NH_4Cl 10% e algumas gotas de murexide. Titular com EDTA 0,01 M até violeta forte.

$$f = \frac{0,06 \times 20}{0,01 \times V_{\text{gasto}}} \quad (\text{C.3})$$

e. Técnica de Execução

Tomar 50 ml da amostra em frasco Erlenmeyer,

adicionar 2 ml de tampão de amônia e, se necessário, 1 ml do inibidor. A seguir, juntar cerca de 0,2 g de indicador. Titular com EDTA até azul límpido.

f. Cálculos

$$\text{mg/l CaCO}_3 = \frac{\text{ml EDTA gastos} \times 1000}{\text{ml amostra}} \quad (\text{C.4})$$

BIBLIOGRAFIA

1. GEDULD, H. Bright zinc plating 1975; the platers' choice. Plating and Surface Finishing, 62(7):687-93, July 1975.
2. WEST, J. M. Electrodeposition and corrosion processes. 2. ed. London, Van Nostrand Reinhold, 1971. 206p.
3. ZOPPAS, J. Contribuição ao estudo da influência do cianeto em soluções alcalinas para eletrodeposição de zinco. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1982. 142p. Diss. maestr.
4. MAUTONE, A. Estudo da eletrodeposição do zinco a partir de soluções que contêm baixas concentrações desse metal e de cianeto. Porto Alegre, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, 1976. 220f. Tese de Livre Docência.
5. BROWN, C. J. Treatment of plating wastes. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. 9.ed. Metals Park, Ohio, 1982. v.5, p.310-9.
6. MURPHY, A.A. Surface preparation and finishes for metal. New York, McGraw-Hill, 1971.
7. BLUM, W. & HOGABOOM, G. B. Principles of electroplating and electroforming. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1949. 455p.
8. CREUTZ, H. G. & MARTIN, S. Zinc plating; present technology and future trends. Plating and Surface Finishing, 62(7):681-6, July 1975.

9. HULL, R. O. & WERNLUND, C.J. Cyanide zinc plating bath. Transactions of the Electrochemical Society, 80: 407-19, 1941.
10. ARAGÃO, J.M.S. Estudo sobre a remoção de metais pesados em águas residuárias de indústrias de acabamento de metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., Maceió, 18-23 ago. 1985.
11. HUGENMEYER, C. O tratamento de águas residuais na indústria de acabamento de metais. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 20., Rio de Janeiro, 1965.
12. SEMINÁRIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS, Brasília, Secretaria Especial do Meio Ambiente, 1979.
13. SAX, N. I. et alii. Dangerous properties of industrial materials. 2.ed. London, Reinhold, 1965. 1343p.
14. SAX, N. I.; O'HERIN, M. J.; SCHULTZ, W. W. Handbook of dangerous materials. New York, Reinhold, 1951. 848p.
15. DODGE, B.F. & ZABBAN, W. Disposal of plating room wastes. East Orange, N.J., American Electroplater's Society, 1951. 82p. (AES. Research Report, 22).
16. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Secretaria Especial do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. In: _____. Resoluções CONAMA - 1984/86. Brasília, 1986. p.72-89.
17. RIO GRANDE DO SUL. Norma Técnica - SSMA nº 01/89, de 16 de março de 1989. Diário Oficial do Estado, Rio Grande do Sul, 29 mar. 1989. Referente a critério e padrões de emissão de efluentes líquidos.

18. SANTOS, J. & LERSCH, E.C. Regulamentação para lançamento de resíduos líquidos industriais em rede pública de esgoto sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 14., São Paulo, 20-25 set.1987.
19. PORTO ALEGRE. Decreto nº 9331/88 de 07 de dezembro de 1988. Diário Oficial do Estado, Rio Grande do Sul, 09 dez. 1988. Regulamenta a Lei Complementar nº 65, de 22 dez. 1981, em relação ao controle da poluição hídrica no Município de Porto Alegre e dá outras providências.
20. SITTING, M. Handbook of toxic and hazardous chemical and carcinogens. 2.ed. Park Ridge, N.J., Noyes Pub., 1985.
21. CANADA. Environmental Protection Service. Review of the canadian metal finishing industry; consumption of raw material and options for water pollution control. Ottawa, 1975.
22. CANADA. Environmental Protection Service. Fisheries and Environment. Metal finishing liquid effluent guidelines. Ottawa, 1975.
23. OHLWEILER, O.A. Química inorgânica. São Paulo, Edgard Blücher, 1971. 2v.
24. HUTCHINSON, E. Química; los elementos y sus reacciones. 2.ed. Barcelona, Reverté, 1973.
25. ESPENSON, J.H. & KING, E.L. Kinetics and mechanisms of reactions of chromium (VI) and iron (II) species in acidic solution. Journal of the American Chemical Society, 85(21):3328-33, Nov. 1963.
26. ESPENSON, J.H. Rate studies of the primary step of the reduction of chromium (VI) by iron (II), Journal of the American Chemical Society, 92(7):1880-3, 1970.
27. UDY, M.J. Chemistry of chromium and its compounds. New York, Reinhold, 1956. v.1.

28. HIGGINS, T.E. & SATER, V.E. Combined removal of Cr, Cd and Ni from wastes. Environmental Progress, 3(1):12-25, Feb. 1984.
29. SHREIR, L.L. Corrosion. New York, John Wiley, 1963. 2v.
30. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 16.ed. Washington, 1985.
31. FLORES, B. O. Influência dos interferentes na dosagem de cianetos; métodos de separação e determinação de cianetos. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1985.
32. ALDRICH, J.R. A better heavy metal waste treatment method. Metal Finishing, 82(11):51-5, Nov. 1984.
33. ALDRICH, J.R. Effects of pH and proportioning of ferrous and sulfide reduction chemicals on electroplating waste treatment sludge production. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., Purdue University, 1985. p.99-112.
34. PINKERTON, H.L. Waste disposal. In: ELECTROPLATING engineering handbook. New York, Reinhold, 1955. p.285-306.
35. BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, CETESB, 1979. 746p.
36. HRUDEY, S.E. Residues from hazardous waste treatment: Effluent and Water Treatment Journal, p.7-12, Jan. 1985.
37. MARUYAMA, T.; HANNAH, S.A.; COHEN, J.M. Metal removal by physical and chemical treatment processes. Journal Water Pollution Control Federation, 47(5):962-75, May 1975.
38. HIGGINS, T. E. & DESHER, D. P. Electroplating, metal finishing and cyanide wastes. Journal Water Pollution Control Federation, 58(6):586-9, June 1986.

39. TAYLOR, C.R. & Qasim, S.R. Minimizing the interference of oxygen in chromium waste treatment. Water Pollution Control, 83(3):420-5, Mar. 1984.
40. JALOTA, S.K. & MITERA, K. pH - a necessity, an evil or a necessary evil. Metal Finishing, 84(7):65-9, July 1986.
41. KREYE, W.C. et alii. Treatment of zinc plating and oil bearing washer wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 33., Purdue University, 9-11 May 1978. p.155-64.
42. CAMPBELE, H.J. et alii. Evaluation of chromium removal from a highly variable wastewater stream. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 32., Purdue University, 10-12 May 1977. p.102-15.
43. SIDWICK, J.M. & BARNARD, R. Treatment before discharge. Chemistry and Industry, (8):277-85, Apr. 1981.
44. THOMAS, M.J. & THEIS T. L. Colloid chemical properties of chrome hydroxides applied to metal finishing wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30., Purdue University, 6-8 May 1975. p.1-3.
45. STEWARD, F.A. Pretreatment by the metal finishing industry. Water Engineering and Management, 133(3):35-6, Mar. 1986.
46. PATTERSON, J.W. Wastewater treatment technology. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers, 1978.
47. SORIA, F.L. & CHAVARRIA, J.M. Galvanotecnia. In: _____. Técnicas de defensa del medio ambiente. Barcelona, Labor, 1978. cap.28, p.904-27.
48. DEGRÉMONT, G. Water treatment handbook. 5.ed. Paris, Degremont, 1979. 1186p.

49. EISENBERG, T.N. et alii. Treatment of plating rinsewaters; an evaluation of vermiculite, iron filings, lime, sulfide and lime-sulfide. Metal Finishing, 83 (11):41-5, 1985.
50. GREER, W.N. Instrumentation in chromium waste treatment. Sewage and Industrial Wastes, 25(8):930-4, Aug. 1953.
51. LANOUILLE, K.H. Heavy metals removal. Chemical Engineering, 84(22):73-80, Oct. 1977.
52. CHANNON, H.B. Reduction of chromium wastes by sulfur dioxide. Sewage and Industrial Wastes, 25(8):923-9, Aug. 1953.
53. GARD, C.M.; SNAVELY, C.A.; LEMON, D.J. Design and operation of a metal wastes treatment plant. Sewage and Industrial Wastes, 23(11):1429-38, Nov. 1951.
54. HIGGINS, T.E. & DESHER, D.P. Electroplating metal finishing and cyanide wastes. Journal Water Pollution Control Federation, 58(6):586-9, June 1986.
55. ROY, C.H. Wastewater control and treatment. In: ELECTROPLATING engineering handbook. 4.ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1984. cap.5, p.206-25.
56. TAYLOR, C.R. & QASIM, S.R. More economical treatment of chromium - bearing wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 37., Purdue University, 1983. p.189-96.
57. HIGGINS, T.E. & TERMAATH, S.G. Treatment of plating wastewaters by ferrous reduction, sulfide precipitation, coagulation and upflow filtration. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 36., Purdue University, 12-14 May 1981. p.462-71.

58. DODGE, B. F. & ZABBAN, W. How the small electroplater can treat cyanide plating waste solutions with hypochlorites. East Orange, N.J., American Electroplater's Society, s.d. (AES Research Report, 33).
59. GIERZATOWICZ, R.; PAWLOWSKI, L.; SMULKOWSKA, E. Neutralization of wastewaters containig cyanides. Effluent and Water Treatment Journal, 26(1):26-8;30-1, Jan. 1986.
60. MOUSSAVI, M. & SUNDARAM, S. S. Thermal decomposition of cyanide waste. Journal of the American Electroplater's Society, p.66-71, July 1982.
61. CHARLOT, G. Théorie et methode nouvelles d'analyse qualitative. 3.ed. Paris, Masson, 1949.
62. INTEROX. Focus on Interox. Effluent and Water Treatment Journal, Aug. 1979. 37p.
63. TANIHARA, K.; YASUDA, S.; NISHIKUBO, K. Precipitation of iron cyanide complexes from cyanide zinc electroplating. Metal Finishing, 85(6):131-5, June 1987.
64. BLACKIE, M. S. & GOLD, V. The stability of the $Zn(CN)_4^{2-}$ ion. Journal of the Chemical Society, (pt.4):3932-4, 1959.
65. TANIHARA, K.; YASUDA, S.; TAMAI, K. Treatment of wastewater from cyanide zinc electroplating. Metal Finishing, 81(1):53-5, Jan. 1983.
66. DEVUYST, E. A. et alii. A new process for the treatment of wastewaters containing cyanide and related species. In: ANNUAL CONFERENCE OF METALLURGISTS, 21., Toronto, Aug. 1982.
67. FRASER, J. Peroxygens in environmental protection. Effluent and Water Treatment Journal, p.186-99, June 1986.

68. KNOCKE, W. Electroplating and cyanide wastes. Journal Water Pollution Control Federation, 56(6):666-7, June 1984.
69. DREW PRODUTOS QUÍMICOS. Princípios de tratamento de águas industriais. São Paulo, 1979.
70. BROWN, G.G. et alii. Sedimentation. In: _____. Unit operations. New York, John Wiley, 1951. cap.10, p.110-9.
71. ROBINSON, A.K. & SUM, J.C. Sulfide precipitation of heavy metals. Ohio, EPA, 1980.
72. SCOTT, M.C. Sulfex TM - a new process technology for removal of heavy metals from waste streams. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 32., Purdue University, 1977. p.622-9.
73. KARRA, S.B. et alii. Kinetic limitations on the selective precipitation treatment of electronics wastes. Water, Air, and Soil Pollution, 24(3):253-65, Mar. 1985.
74. BENCKE, S.G. Tratamento de soluções de cromo trivalente por flotação a ar dissolvido. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1987. Diss. maestr.
75. POURBAIX, M. Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris, Gauthier-Villars, 1963. 644p.
76. SANTOS FILHO, D.F. Tecnologia de tratamento de água: água para indústria. Rio de Janeiro, Almeida Neves, 1976.
77. PATTERSON, J.W.; SCALA, J.J.; ALLEN, H.E. Heavy metal treatment by carbonate precipitation. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30., Purdue University, 6-7 May 1975. p.132-50.

78. NEMEROW, N.L. Industrial water pollution; origins, characteristics and treatment. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1978. p.503-18.
79. KNOCKE, W. et alii. Recovery of metals from electroplating wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 33., Purdue University, 1978. p.415-26.
80. KOSTURA, J.D. Recovery and treatment of plating and anodizing wastes. Plating and Surface Finishing, 67(8): 52-4, Aug. 1980.
81. IMAI, Y. Treatment of electroplating wastewater. Technocrat, 10(4):44-8, Apr. 1977.
82. ROUSE; J.V. Removal of heavy metals from industrial effluents. Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, 102(5):929-36, Oct. 1976.
83. SITTIG, M. Pollutant removal handbook. London, Noyes, 1973.
84. McVAUGH, J. & WALL, W.T. Optimization of heavy metals waste-water treatment effluent quality versus sludge treatment. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 31., Purdue University, May 1976.
85. MORISSET, P. et alii. Chromium plating. Teddington, Robert Draper, 1954. 586p.
86. BÜHLER, H.E. & GALSTER, H. Redox measurement; principles and problems. Zurich, Ingold, 1980.
87. PERRY, R.H. et alii. Chemical engineer's handbook. 6.ed. New York, McGraw-Hill, 1984.
88. CHALMERS, R.A. Chromium. In: WILSON, C.L. & WILSON, D.W. Comprehensive analytical chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1962. v.1C, p.581-5.

89. OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976.
90. RINGBOM, A. Über die Anwendung des Bleinitrats für die fällungstitrimetrische Bestimmung einiger Anionen. Acta Academiae Aboensis. Mathematica et Physica, 8 (5), 142p., 1934.
91. TEIXEIRA, A.R. Manual para técnicos encarregados de plantas de tratamento de águas. Porto Alegre, DMAE, s.d. 26lp.
92. ASSUMPÇÃO, R.M.V. & MORITA, T. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo, Edgard Blücher, 1968. 627p.
93. CANTERFORD, D.R. Simultaneous determination of cyanide and sulfide with rapid direct current polarography. Analytical Chemistry, 47:88-92, 1975.
94. SEKINE, T. Study of the hydrolysis of metal ions. Acta Chemica Scandinavica, 19(7):1527-38, 1965.
95. JARDIM, W. H₂O₂ combate a poluição. Química e Derivados, (252):36-8, maio 1988.
96. SCHWARZENBACH, G. & FLASCHKA, H. Complexometric titrations. 2.ed. London, Methuen, 1969.
97. SOTO, A.M. & MACHUCA, R. Destrucción del cianuro mediante oxidación catalítica de las soluciones hidrometalúrgicas de descarte. In: COLOQUIO LATINO-AMERICANO DE FADIGA E FRATURA DOS MATERIAIS, 3., Rio de Janeiro, 27 nov.- 2 dez. 1988. v.1, p.391-6.
98. DOW CHEMICAL. Los polímeros SEPARAN sedimentan problemas en procesos. Coral Gables, Fla., s.d. 18p.

99. NEKRASOV, B. Química general. Moscou, Editorial Paz, s.d. 557p.
100. GLASSTONE, S. Textbook of physical chemistry. 2.ed. New York, Van Nostrand, 1946. 1320p.
101. SUNDSTROM, D. W. & KLEI, H. E. Wastewater treatment. Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, 1979. 444p.
102. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Industrial Environmental Research Laboratory. Environmental pollution control alternatives: economics of wastewater treatment alternatives for the electroplating industry. Cincinnati, 1979.
103. US Patent n.4,312,760. Method for the removal of free and complex cyanides from water, by Roy G. Neville. Jan.26, 1982. 4p.
104. RUBIO, J. Comunicação pessoal. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1989.