



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ISABELA MARQUES VARA BARBOSA

O CROMO NO MEIO AMBIENTE E TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS

Uberlândia – MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ISABELA MARQUES VARA BARBOSA

**O CROMO NO MEIO AMBIENTE E TRATAMENTOS DE
EFLUENTES CONTAMINDOS COM METAIS PESADOS**

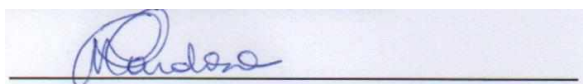
Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários para a aprovação na
disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do
curso de Engenharia Química

Uberlândia – MG

2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE ISABELA MARQUES VARA BARBOSA, APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 21 DE DEZEMBRO DE 2017.

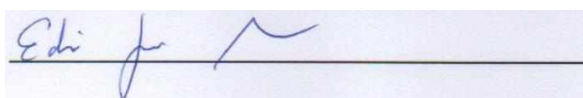
BANCA EXAMINADORA

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink, which appears to read "Vicelma", followed by a horizontal line.

Prof. Vicelma Luiz Cardoso
Orientadora

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink, which appears to read "Camila", followed by a horizontal line.

Camila Silveira Lamanes dos Santos
MSc. Engenharia Química

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink, which appears to read "Édio", followed by a horizontal line.

Édio José Alves
MSc. Engenharia Química

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me prover o dom da vida e por me proporcionar o convívio diário com pessoas tão boas e especiais para mim.

Ao meu Pai e minha Mãe por me educarem e serem meus grandes exemplos de pessoas íntegras.

À minha Família, por me incentivar a ser uma pessoa melhor a cada dia.

A meu namorado, Felipe, por me apoiar em todas minhas decisões e por ser meu alicerce nos momentos difíceis.

A todos os Professores que dedicaram suas forças para transmitir a mim o conhecimento que possuo hoje.

À minha professora orientadora, Vicelma, que desde o início do curso esteve presente na minha trajetória universitária e, por fim, me ajudou no desenvolvimento deste projeto.

Por fim, e não menos importante, a todos meus amigos que de alguma forma contribuíram para que eu concluísse este trabalho.

RESUMO

O crescimento industrial aliado ao consumismo excessivo gera um aumento de resíduos contaminados com metais pesados, que ao serem descartados fora dos limites estabelecidos pela legislação podem causar sérios danos à saúde e ao ambiente. Dentre esses metais pesados, destaca-se o cromo, por ser muito utilizado no processamento de peles em couros e possuir efeitos nocivos bem conhecidos quando dispostos inadequadamente no meio ambiente, pois se trata de um metal com elevado grau de toxicidade, alta persistência no meio e não biodegradável. Por esse motivo, o atendimento às legislações também tem sido um grande desafio para as indústrias, pois os parâmetros de lançamento de águas tratadas em corpos receptores estão cada vez mais restritivos, o que incentiva a prática de técnicas para recuperação e reuso dos insumos empregados nos processos industriais. Sendo assim, frente à importância desse tema e de sua inserção no contexto atual de tecnologias limpas e sustentáveis, este trabalho tem como objetivo estudar as várias formas que o cromo é encontrado no meio ambiente, bem como apresentar os possíveis tratamentos para efluentes que contêm em sua composição metais pesados.

Palavras-chave: metais pesados, cromo, curtumes, tratamento de efluentes, legislação.

ABSTRACT

Industrial growth coupled with excessive consumerism leads to an increase in waste contaminated with heavy metals, which can cause serious damage to health and the environment when discarded outside the limits established by legislation. Among these heavy metals, chromium stands out because it is widely used in the leather processing and has well-known harmful effects when improperly disposed in the environment, once it is a metal with a high degree of toxicity, high persistence in the environment and not biodegradable. For this reason, compliance with legislation has also been a major challenge for industries, since the parameters for the release of treated water into rivers, lakes and oceans are increasingly restrictive, which encourages the practice of techniques for recovery and reuse of the inputs used in the industrial processes. Therefore, considering the importance of this subject and its insertion in the current context of clean and sustainable technologies, this work aims to study the multiple forms that chromium is found in the environment and present the possible treatments for effluents contained in its composition heavy metals.

Keywords: heavy metals, chromium, tanneries, effluent treatment, legislation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama de Pourbaix das espécies de cromo. (Fonte: FROIS, 2010)	23
Figura 3.2 – Ilustração do processo de eletrocoagulação (Fonte: KEMIA, 2017)	24
Figura 3.3 – Reator monopolar (MOLLAH et al., 2004).....	27
Figura 3.4 – Reator monopolar em série (MOLLAH et al., 2004)	27
Figura 3.5 – Reator monopolar em paralelo (MOLLAH et al., 2004)	27
Figura 3.6 – Representação esquemática da osmose reversa (Fonte: FOGAÇA, 2017)	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Exemplos de sólidos que contém cromo.....	16
Tabela 2.2 - Aplicação industrial e características do cromo e seus derivados (SILVA, 2001)	18
Tabela 3.1 - Características da reação de precipitação do hidróxido de cromo.....	20

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ARIP	Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
CICB	Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	Metais Pesados	13
2.2	Cromo	14
2.2.1	Aspectos gerais	14
2.2.2	O cromo no meio ambiente	15
2.2.3	Toxicidade	16
2.2.4	Aplicações dos compostos de cromo	17
3.	MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS.....	20
3.1	Precipitação Química	20
3.1.1	Aplicações ao tratamento de efluentes industriais	22
3.1.2	Parâmetros associados à precipitação química	22
3.1.3	Vantagens e Desvantagens da Precipitação Química	23
3.2	Eletrocoagulação.....	23
3.2.1	Aplicações ao tratamento de efluentes industriais	24
3.2.2	Parâmetros associados à Eletrocoagulação	25
3.2.3	Vantagens e Desvantagens da Eletrocoagulação.....	26
3.2.4	Reatores	26
3.3	Osmose Reversa.....	28
3.3.1	Aplicações ao tratamento de efluentes industriais	29
3.3.2	Parâmetros associados à Osmose Reversa	29
3.3.3	Vantagens e Desvantagens da Osmose Reversa	30
3.4	Biossorção	30
3.4.1	Parâmetros associados à Biossorção	31
3.4.2	Vantagens e Desvantagens da Biossorção.....	32
4.	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O crescente aumento das discussões sobre impacto ambiental causado pelo descarte dos resíduos tem levado a uma fiscalização mais rígida no que diz respeito às leis ambientais. Dentre os principais problemas, pode-se citar o lançamento de efluentes não tratados em rios, lagos e córregos, provenientes da indústria, agricultura e esgotos domésticos, os quais provocam significativo desequilíbrio no ecossistema.

O adequado tratamento de efluentes está relacionado à proteção ambiental e tem sido debatida a redução dos custos de produção através da redução da geração desses efluentes utilizando tecnologias limpas.

Existe uma grande preocupação em relação ao grau de tratamento e ao destino final dos efluentes e sobre quais serão as consequências ao meio ambiente na qualidade das águas receptoras. Tendo em conta estes aspectos, os estudos, critérios, projetos, relativos ao tratamento e à disposição final dos efluentes deverão ser precedidos de cuidados especiais que garantam a depuração adequada dos efluentes, e igualmente a manutenção e melhoria dos usos e da qualidade dos corpos receptores (JORDÃO et al., 2011).

Sabe-se que metais pesados e determinados componentes químicos provocam um efeito tóxico em animais e plantas, podendo se acumular em seus organismos e, indiretamente, gerar problemas de saúde nas pessoas que os consomem, quando em excesso. O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos e é descarregado no meio ambiente pelo despejo de efluentes de diversos setores industriais, como o metalúrgico, siderúrgico, têxtil, curtumes, dentre outros. Dentre esses, destaca-se o curtimento de peles com sais de cromo como um dos processos que apresenta maior risco de contaminação ambiental, haja vista o seu teor nos banhos residuais, mas também apresenta uma grande oportunidade para melhoria das técnicas de reciclagem e tratamento, pois é possível reutilizar tanto a água quanto o próprio cromo no processo.

O tratamento de efluentes de curtume tem sido uma questão muito importante para o controle da poluição em países produtores de couro devido à presença de substâncias altamente tóxicas para os vários tipos de microrganismos presentes nos processos biológicos. De acordo com Yendo (2003), o perfil típico dos curtumes brasileiros são de tecnologias de processamento não muito viáveis, e sem grandes recursos para investimentos na área de depuração de efluentes. Isso, por sua vez, abre espaço para que uma situação de poluição se alastre sem que haja nenhum tipo de controle adequado dos efluentes líquidos gerados.

Atualmente, em relação à dimensão da indústria de curtumes no Brasil, o país possui o maior rebanho bovino comercial do mundo, totalizando 310 curtumes que movimentam a indústria no país e gerando um superávit da balança comercial de 2 bilhões de dólares. O couro brasileiro é exportado para 80 países como a China, Itália e Estados Unidos, empregando mais de 40 mil pessoas neste setor (CICB, 2016).

No Brasil, resíduos contendo cromo são considerados resíduos perigosos classificados como Classe I, de acordo com a ABNT NBR 10.004 (2004), e devem ser dispostos em aterros especiais (ARIPs). Diante disso, há necessidade de monitorar a concentração de cromo em efluentes de maneira a impedir uma consequente contaminação ambiental.

As tecnologias tradicionais para o tratamento de água para consumo humano (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) em geral não são totalmente eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas. Os processos utilizados para remoção de metais pesados, tal qual o cromo, de efluentes industriais geralmente são a neutralização e precipitação química, a troca iônica com solvente orgânico, a filtração em carvão ativado e a filtração por meio de membranas. Contudo, a desvantagem destes processos é que requer um alto custo de instalação e operação, o que não justifica os resultados parcialmente eficientes que apresentam.

Nesta circunstância, o crescente conhecimento dos efeitos nocivos dos metais pesados ao ambiente vem estimulando a condução de inúmeras pesquisas com o objetivo de viabilizar o processo de remoção de metais pesados e, dentre estas tecnologias, aquela que se mostra como a técnica mais promissora é a remoção através da biossorção de metais em biomassa (COSTA et al, 1995).

Além disso, a afinidade natural de alguns compostos biológicos por elementos metálicos contribui para o desenvolvimento de um processo econômico de tratamento para despejos contaminados e vem ganhando importância e credibilidade nos últimos anos. Neste contexto enquadram-se os microrganismos, bactérias, leveduras, bolores, microalgas e actinomicetos, que podem ser utilizados tanto vivos quanto mortos (GADD, 1992).

Os mecanismos pelos quais os microrganismos interagem com metais tóxicos, promovendo sua remoção e/ recuperação, são a biossorção na superfície, a bioacumulação (intracelular ou extracelular/precipitação) e a redução biológica (GADD, 1990; SRINATH et al, 2002).

Portanto, diante do grande impacto que os efluentes podem ter sobre a natureza e também em função dos vários métodos existentes para tratá-los e evitar contaminações ambientais, o objetivo deste Trabalho de Conclusão de Curso é apresentar um levantamento bibliográfico sobre o cromo no meio ambiente e descrever os tratamentos de efluentes que apresentam em sua composição metais pesados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais Pesados

Metais pesados são elementos químicos, inorgânicos, com densidade igual ou maior que 6 g/cm^3 e são assim chamados em razão dos impactos negativos que promovem na saúde humana e no meio ambiente, quando em excesso. Por definição, os metais pesados são um grupo heterogêneo de elementos químicos que englobam alguns metais, metalóides e não metais.

Dentre os metais pesados existentes na natureza, alguns são nutrientes essenciais para plantas e animais e outros não possuem nenhuma função biológica. Ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho são alguns metais essenciais aos organismos, pois participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas, pigmentos respiratórios (como o ferro na hemoglobina humana ou o vanádio no sangue das ascídias). Os mesmos são encontrados em concentrações baixíssimas nos seres vivos e, por isso, são denominados micronutrientes. Porém, todos eles, em concentrações acima do normal, comprometem a qualidade dos ecossistemas e causam efeito tóxico aos seres vivos.

Os metais pesados estão relacionados com a poluição ambiental e, por tal razão, constituem um sério risco à natureza e aos organismos vivos que nele habitam. Diferentemente dos poluentes orgânicos, os quais de maneira geral podem ser destruídos quando liberados no meio ambiente, os metais tendem a se acumularem na cadeia alimentar, ocasionando sérios problemas de saúde ao homem e aos animais, além de possuírem grande potencial cancerígeno e mutagênico (VOLESKY, 1995).

Segundo Volesky (1995), o aumento da produção industrial, devido a grande demanda atual, tem aumentado a deposição de metais pesados no solo e em ambientes aquáticos, haja visto que os mesmos estão intimamente ligados com os processos industriais. Além disso, fatores naturais, como a ocorrência de enxurradas, erosão de mananciais e a deposição atmosférica, bem como atividades humanas (antrópicas) como a utilização, muitas vezes sem critério, de agrotóxicos e o lançamento de esgoto doméstico e industrial sem tratamento adequado, também tem provocado um incremento no conteúdo de metais pesados no ambiente, colocando em risco a saúde humana (THORNTON, 1995).

Os elementos metálicos apresentam uma tendência de se acumularem no ecossistema por serem facilmente assimilados na cadeia alimentar dos seres. Normalmente, são dispostos na natureza de três maneiras distintas:

- Nos solos e nas águas, na forma solubilizada;
- Associados com elementos orgânicos, na forma de complexos organometálicos;
- Na forma de colóides e suspensões, como precipitados.

Quando a concentração destes metais pesados, lançados no meio ambiente por inúmeros processos industriais, ultrapassam os níveis estabelecidos pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, resultando em sérios prejuízos ao bem-estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (HAYASHI, 2001).

Entretanto, nem todos os metais são maléficos à saúde humana e animal caso a dieta do organismo que o ingeriu não contenha determinados elementos que se complexam com os mesmos, gerando um metal tóxico como produto da reação (THORNTON, 1995).

2.2 Cromo

2.2.1 Aspectos gerais

O cromo foi descoberto por P.S. Pallas na Rússia no ano de 1765, mas o elemento foi isolado somente em 1797 pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin, o qual foi obtido a partir do tratamento da crocoita (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído, gerando o óxido crômico (CrO_3) e que, quando aquecido em presença de carvão (agente redutor), produziu o metal cromo (ARFSTEN; AYLWARD; KARCH, 1998). Após um ou dois anos da descoberta de Vauquelin, o químico alemão Tassaert, encontrou o cromo em um novo minério chamado cromita $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (WEBELEMENTSTM, 2001).

O elemento cromo, de símbolo Cr, é um metal de coloração cinza, semelhante ao aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito utilizado em processos industriais devido as suas propriedades químicas, como resistência à corrosão e ao desgaste. Possui densidade de $7,2 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão igual a 1857°C e ponto de ebulição igual a 2672°C . Tem número atômico 24 (24 prótons e 24 elétrons) e é uma mistura de quatro isótopos estáveis, com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%). (SILVA, 2001).

2.2.2 O cromo no meio ambiente

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, águas de rios e mares, poeiras e névoas vulcânicas. Ele ocorre nos estados de oxidação de -2 a 6. Contudo, as formas mais comuns do cromo são o Cr^0 , Cr (II) , Cr (III) e Cr (VI) , sendo que o Cr (II) é facilmente oxidado à forma trivalente pelo oxigênio do ar (WHO, 1988 *apud* SILVA, 2001). O mineral cromita, de forma $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe (CrO}_2)_2$, é o mais abundante composto com cromo encontrado na natureza, contendo de 40 a 50% deste elemento (HSDB, 2000).

As formas estáveis, Cr (III) e Cr (VI) , apresentam características distintas. Existem muitas referências sobre os efeitos tóxicos do Cr (VI) e outras sobre a possibilidade de os íons Cr (III) também o serem. Sabe-se que o Cr (VI) é tóxico para homens, animais e plantas, por ser acumulativo e carcinogênico. Por outro lado, o Cr (III) é considerado um nutriente essencial aos seres vivos, por estar envolvido com o metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas (DERMOU et al., 2007).

Quase todo o cromo hexavalente existente no meio ambiente é proveniente de atividades humanas. O Cr (VI) pode ser acumulado pelo solo e pelas plantas, enquanto que o Cr (III) provavelmente existe nas águas naturais na forma de diferentes espécies, complexadas e algumas adsorvidas na matéria coloidal (JUNIOR, 2007).

A atmosfera é o principal meio de transporte de cromo a longas distâncias e um aumento significativo nas entradas biodisponíveis do metal é um perigo potencial aos diferentes ecossistemas. No ar atmosférico, as concentrações de cromo encontradas são menores que $0,1 \text{ mg/m}^3$. As emissões naturais de cromo para a atmosfera se dão na forma de materiais particulados oriundos de aerossóis terrígenos e vulcões. Atividades industriais, principalmente processos metalúrgicos, também liberam grande quantidade de cromo na atmosfera, quase que exclusivamente na forma de partículas (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

A principal entrada de cromo nos oceanos se dá em associação com materiais particulados provenientes dos rios, embora haja uma contribuição de material particulado terrígeno (derivado de erosão de rochas) proveniente da atmosfera. Este material particulado é rapidamente sedimentado. Na superfície oceânica, a concentração de cromo dissolvido é baixa, em torno de 150 ng/L , devido a absorção do ânion pelo plâncton, enquanto que em águas profundas, como no Oceano Pacífico, essa concentração pode chegar a 350 ng/L (CHIFFOLEAU, 1994).

Em ambientes terrestres, a concentração de cromo varia de 2 a 90 ppm em rochas graníticas de 1000 a 3400 ppm em rochas ultramáficas e 30 a 590 ppm em xisto e argila (HSDB, 2000). Estas concentrações variam de acordo com a natureza da rocha ou seguimento, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Exemplos de sólidos que contém cromo

Tipo de sólido	Concentração típica (µmol/g)
Litosfera	2,4
Granito	0,4
Carbonato	0,2
Sedimentos em águas marinhas profundas	1,8
Matéria fluvial suspensa	3,6

Fonte: MELLA (2013)

2.2.3 Toxicidade

O cromo trivalente é um elemento essencial à nutrição humana. Ele desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas. Acredita-se que a forma biologicamente ativa do complexo de Cr (III) orgânico facilite a interação da insulina com seus receptores celulares (GUTTERRES; SILVA; DETTEMER, 2011). Segundo Anderson (1997), a deficiência de cromo na dieta alimentar humana está associada à elevada taxa de glicose no sangue, insulina, colesterol e triglicerídeos, além de uma diminuição do HDL (*High Density lipoproteins*). Também já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta relacionada à deficiência de cromo em ratos e coelhos. Porém, os efeitos benéficos deste elemento devem ser considerados com cautela, haja vista que doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças (SILVA, 2001).

A principal via de exposição da população, em geral, é a ingestão de alimentos e água contaminados, enquanto na exposição ocupacional é a inalação, também podendo ocorrer dermatites por contato. Os compostos com excesso de Cr (VI) produzem náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr (III) raramente reflete em efeitos tóxicos (GUTTERRES; SILVA; DETTEMER, 2011).

Para o homem, o Cr (VI) é considerado como uma substância carcinogênica. Diversos estudos comprovaram o aparecimento de câncer de pulmão devido à exposição de trabalhadores a Cr (VI). O Cr (III) é considerado relativamente não tóxico para humanos e mamíferos. Entretanto, pode oxidar-se na natureza, transformando-se assim na sua forma mais tóxica (SILVA, 2001).

Para Cotton e Wilkinson (1999), a elevada toxicidade do Cr (VI) é atribuída à sua capacidade de livre difusão através da membrana celular e à sua força como agente

oxidante. O Cr (VI) é reduzido a Cr (III) dentro da célula, tendo Cr (V) e Cr (IV) como intermediários da reação. Estes por sua vez, podem interagir com fosfatos de DNA, causando danos a essa molécula.

Dentre os fatores que devem ser considerados na avaliação da toxicidade dos compostos de cromo, destaca-se a pureza desses compostos; os compostos de Cr (III) podem estar contaminados com pequenas quantidades de Cr (VI), o que dificultaria a interpretação dos estudos com animais de experimentação e a avaliação da exposição no ambiente ocupacional. Sendo assim, como o Cr (VI) é rapidamente reduzido a Cr (III) no organismo, torna-se difícil distinguir os efeitos nocivos de cada espécie em separado. Ainda que a exposição a elevadas concentrações desta forma do metal possa levar à observação de efeitos adversos, a maioria dos estudos sobre os efeitos à saúde envolve a exposição a cromo metálico e cromo (VI) (ATSDR, 2000).

2.2.4 Aplicações dos compostos de cromo

Os principais produtos de cromo (sais, óxidos, metal, ligas) são obtidos através do mineral cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) em um processo que envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício, seguido de sua purificação (SEILER e SIEGEL, 1988).

Historicamente, o cromo já era usado em 1820, sob a forma de dicromato de potássio, como pigmento na indústria têxtil e, desde 1879, o mineral cromita era rotineiramente utilizado na fabricação de refratários (ARFSTEN; AYLWARD; KARCH, 1998).

Os compostos de cromo, produzidos pelas indústrias químicas, além de serem utilizados em indústrias de tratamentos superficiais como ligas metálicas, galvanização e cromação, são utilizados na manufatura de pigmentos, curtumes de couro, com o intuito de enrijecer a pele, garantindo a preservação do produto final; para impedir o apodrecimento no tratamento de madeiras, mantendo-as limpas e secas, não emitindo odores; tratamento de água e fabricação de alguns fertilizantes como os nitrogenados, fosfatados, superfosfatados (GIANNETTI, 2001).

Na metalurgia, o cromo é empregado na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas com o propósito de conferir maior dureza e resistência à corrosão. Na indústria química, o metal também é utilizado na produção de refratários, devido ao seu alto ponto de ebulição e resistência a ácidos e álcalis, e como antioxidante em torres de resfriamento de água de diversos setores industriais (BARCELOUX, 1999).

Os curtumes necessitam de processos que utilizam sais de cromo para melhorar a qualidade do couro produzido. Segundo Germann (1994), o curtimento proporciona à pele estabilização ao calor, a microrganismos e a produção de um material que permanece flexível após a secagem, retendo a flexibilidade da estrutura fibrosa. O cromo é o curtente

indicado para a obtenção destas qualidades e sua forma mais comumente utilizada é o sulfato de cromo (CrOH_2SO_4). Como essa etapa é fundamental na produção de couros, grandes quantidades destes sais são usadas e conseqüentemente grandes quantidades de cromo são liberadas no despejo final (LELES, 2010).

A Tabela 2.2 resume a aplicação industrial de alguns compostos de cromo, bem como a forma com que o produto é encontrado no ambiente de trabalho:

Tabela 2.2 - Aplicação industrial e características do cromo e seus derivados

Nome do composto e fórmula	Valência do cromo	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Processo Produtivo	Usos
Ligas Ferrosas (ferrocromo)	Zero, (III) e (VI)	Insolúvel	Sólida, fumos metálicos - Cr (III) e (VI)	Fundição e siderurgia	Aço inoxidável; construção civil
Ligas não ferrosas - Cr/Al	Zero	Insolúvel	Sólida	Fundição	Construção civil
Eletrodos Cr e outros materiais	Zero	Insolúvel	Fumos metálicos - óxidos de Cr (III) e (VI)	Fábrica de eletrodos	Soldagem
Anidrido crômico ou "ácido crômico" - CrO_3	(VI)	67,5 g/100mL a 100°C)	Solução sulfúrica e névoas	Indústria química	Banhos galvânicos; inibidor de corrosão
Óxido crômico - Cr_2O_3	(III)	Insolúvel	Sólida - em pó	Fábrica de pigmentos; cerâmica e borracha	Tintas; cerâmica regatária; borracha
Dióxido de cromo CrO_2	(IV)	Insolúvel	Sólida - em pó	Fitas magnéticas	Gravação
Cromato de chumbo PbCrO_4	(VI)	Insolúvel	Sólida - em pó	Fábrica de pigmentos	Tinta
Cromato de zinco - ZnCrO_4	(VI)	Pouco solúvel	Sólida - em pó	Fábrica de pigmentos	Tinta antioxidante
Dicromato de potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(VI)	Solúvel	Sólida - em pó	Indústria química	Utilizado na produção de compostos de cromo
Sulfato de cromo básico - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	(III)	Muito pouco solúvel	Sólida - precipitado e complexos	Curtume	Couro

Fonte: Silva (2001)

2.2.5 Contaminação ambiental

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental estão os incêndios florestais e erupções vulcânicas. Em áreas onde ocorrem depósitos significativos de cromo, as fontes de água podem apresentar concentrações superiores a 50 $\mu\text{g/L}$, valores estes que ultrapassam os padrões internacionais para água potável (WHO, 1988).

Segundo HSDB (2000), ASTDR, (2000) e WHO (1988), as principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente, são:

- emissões decorrentes da fabricação de cimento;
- construção civil, devido aos resíduos provenientes do cimento;

- soldagem de ligas metálicas;
- minas e fundições;
- manufatura de aço e ligas;
- indústrias de galvanoplastia;
- lâmpadas;
- lixos urbano e industrial;
- incineração de lixo;
- cinzas de carvão;
- curtumes e fertilizantes;
- preservativos de madeiras.

Nestes processos ou fontes de contaminação, o cromo aparece nas seguintes formas: trivalente, hexavalente e elementar (SILVA, 2001).

Os efluentes industriais contêm íons Cr (VI) e Cr (III) em concentrações que variam de décimos a centenas de miligramas por litro. Em muitos casos, essas concentrações ultrapassam os limites admitidos pelos órgãos competentes. A título de exemplo, os limites estabelecidos pela US EPA (2002) e União Europeia (1998) são 0,05 g/mL para o Cr (VI) e de 2mg/L para o Cromo Total, que inclui todas as formas (BARAL e ENGELKEN, 2002). No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 397 de 2008, os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios de são 0,1 e 1 mg/L, respectivamente.

Portanto, dentre as diversas formas de contaminação, o manejo inseguro e não apropriado bem como o descarte inadequado de determinados resíduos que contém substâncias químicas, potencialmente tóxicas, se mostram como o principal responsável por acarretar uma situação crítica de degradação ambiental e sérios riscos à saúde (GÜNTHER, 1999).

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

3.1 Precipitação Química

A precipitação de metais é decorrente da formação de hidróxidos metálicos, havendo a necessidade de verificar a curva de solubilidade dos metais (pH em função da solubilidade). O maior problema encontrado nesse processo é a precipitação simultânea de vários outros metais, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. Geralmente o metal (M) precipita sob a forma de um hidróxido, conforme Eq. (1):



No que diz respeito ao cromo, a sua precipitação ocorre sob a forma de hidróxido de cromo e, após o processo de sedimentação, ele é redissolvido com ácido forte e pode ser empregado novamente como insumo em processos.

A precipitação química de cromo (III) é frequentemente utilizada nos curtumes. Os produtos químicos mais empregados neste processo são: hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), hidróxido de sódio, óxido de magnésio (MgO) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$), magnésio ($MgCO_3$) e sódio (Na_2CO_3) (HINTERMEYER et al., 2008). Na Tabela 3.1, são apresentados alguns reagentes químicos utilizados na precipitação, seus tempos de decantação e velocidade de reação.

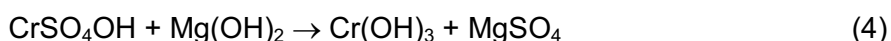
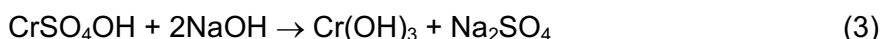
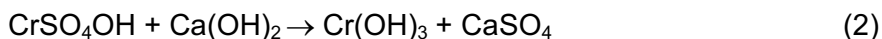
Tabela 3.1 - Características da reação de precipitação do hidróxido de cromo

	Tempo de decantação (horas)	Velocidade de Reação (min.)
NaOH	8 - 12	20
$Ca(OH)_2$	7 - 9	30
$Mg(OH)_2$	1 - 2	60

Fonte: Class e Maia (1994)

O óxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) se destaca por ocasionar a precipitação do cromo em uma duração de tempo mais curta, porém tem a desvantagem de ser o produto de maior

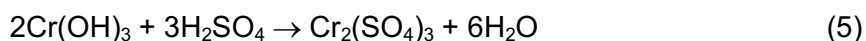
custo. Por outro lado, o composto mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH), por apresentar o menor custo entre todos. Suas reações com álcalis são apresentadas a seguir (Eq. 2, 3 e 4):



Em estudos realizados por Guo et al. (2006), verificou-se que o cromo precipitou mais rapidamente com óxido de cálcio e óxido de magnésio quando comparado com a utilização de hidróxido de sódio.

Utilizando a mistura de MgO (26%) com NaOH (74%), o pH ótimo de precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ está entre 8,0 e 9,0, sendo que o MgO é adicionado à solução nos primeiros 30 minutos e, na sequência, adiciona-se NaOH nos outros 60 minutos. Com este tratamento, é possível atingir concentrações de cromo total inferiores a 1 ppm no efluente final de um curtume (CORREA, 1984).

A separação do precipitado pode ser realizada em decantadores, onde se obtém um teor de matéria seca entre 4% e 5%, ou por filtração, com teor de matérias seca de até 35%. Na sequência desta separação, é feita uma redissolução com ácido sulfúrico para se obter o sulfato de cromo, conforme mostra a reação abaixo (Eq.5):



Por meio da reação, é possível realizar o cálculo do volume de ácido sulfúrico necessário para se adicionar ao hidróxido de cromo precipitado até a formação do $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Esta reação ocorre a pH em torno de 1,0.

Conforme foi avaliado por Aguilar (2002), o processo de precipitação de cromo com óxido de magnésio (MgO) e sua dissolução em ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi responsável pela remoção de praticamente 99% de cromo dos efluentes líquidos provenientes de um curtume (Tanería Bataan em León, Espanha).

Neste mesmo contexto, Kanagaraj, Chandra Babu e Mandal (2008) afirmam que a recuperação do cromo utilizando óxido de magnésio é um dos métodos mais populares, porém acaba tendo a desvantagem de ser um processo mais lento e provocar a formação de sais neutros.

3.1.1 Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

Em função das altas eficiências de remoção e da facilidade operacional, o tratamento físico-químico é amplamente utilizado nas indústrias.

Existem diversas pesquisas que abordam a aplicação do tratamento físico-químico em efluentes de curtume. Dentre os estudos encontrados na literatura, Guo et al. (2006) realizaram a avaliação da precipitação de cromo por meio da dosagem de NaOH, CaO e MgO. Todos os álcalis obtiveram remoção de cromo acima de 99% com recuperação do cromo aproximadamente de 60%.

Em outro estudo, Quan et al. (2010) avaliaram a remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$, P total e demanda química de oxigênio (DQO) de efluentes de suinocultura por precipitação química com Ca(OH)_2 por meio de um processo anaeróbico, obtendo respectivamente uma eficiência de remoção de 91%, 9,2% e 52%.

Altas e Büyükgüngör (2008) também estudaram a precipitação química para a remoção de sulfetos de efluentes de refinaria de petróleo utilizando coagulantes convencionais [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] e coagulante [Ca(OH)_2 e CaCO_3]. Foram obtidas eficiências de remoção de sulfeto (96 - 99%) e DQO (50-80%) que foram utilizando íons de Fe^{2+} em conjunto com o Ca(OH)_2 sob as mesmas condições.

3.1.2 Parâmetros associados à precipitação química

Alguns parâmetros associados ao processo de precipitação química devem ser controlados para uma melhor eficiência de remoção dos poluentes e menor custo operacional com dosagem dos produtos químicos.

Um desses parâmetros é a velocidade de agitação. A rápida agitação é importante quando se diz respeito à dosagem do álcali para promover uma melhor mistura. Além disso, ela garante que todas as partículas dissolvidas ou em suspensão sejam atingidas pela ação do produto.

É importante salientar que a precipitação de um hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução. O diagrama de Pourbaix pode ser interpretado como um diagrama de fases, onde são relacionados o potencial de eletrodo de um dado metal com o pH do meio e as regiões de estabilidade das diferentes formas de se encontrar o metal. Por meio da Figura 3.1, é possível verificar que há uma tendência de formação do hidróxido de cromo (Cr(OH)_3) na faixa de pH 8 -10.

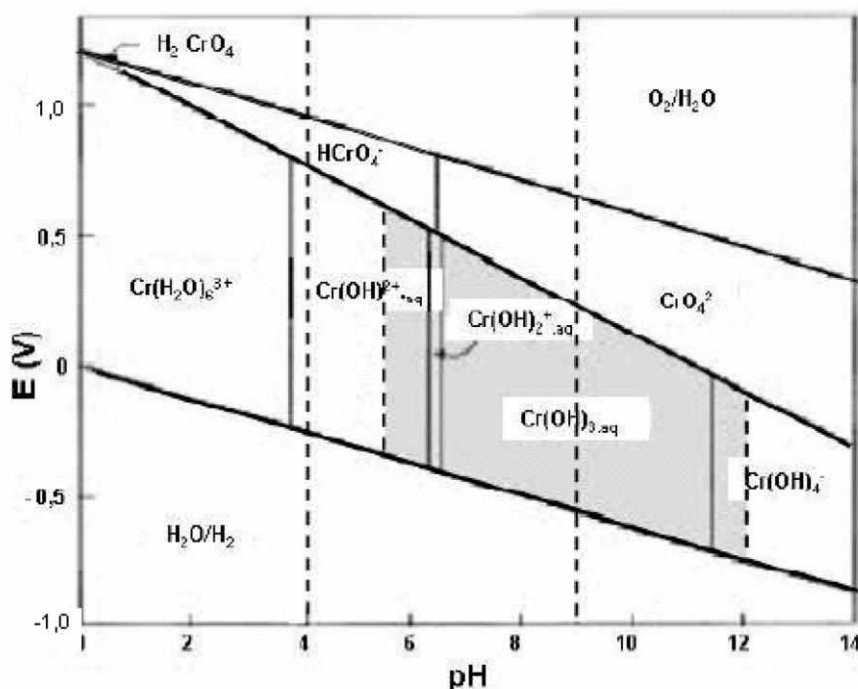


Figura 3.1 – Diagrama de Pourbaix das espécies de cromo. (Fonte: FROIS, 2010)

3.1.3 Vantagens e Desvantagens da Precipitação Química

Uma das vantagens da precipitação química é a facilidade e simplicidade operacional, o baixo custo com produtos químicos, a disponibilidade no mercado e a não necessidade de equipamentos sofisticados para realizar o processo. Por essa razão, a precipitação química com hidróxido de sódio é uma das técnicas mais empregadas para remoção de metais pesados de efluentes líquidos.

Apesar de apresentar tais vantagens, o processo de precipitação química demanda uma quantidade elevada de produtos químicos para reduzir a concentração de metais para descarte (JÜTTNER; GALLA; SCHMIEDER, 2000). Somado a isso, também apresenta a desvantagem da geração excessiva de lodo que requer tratamento adicional ou exige disposição final adequada o que gera maior custo financeiro (YANG; FANE; MACNAUGHTON, 2001; WINGENFLERDER et al., 2005).

3.2 Eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação ocorre devido à diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, a qual é necessária para que ocorram as reações de oxirredução. O ânodo sofre oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre redução, promovendo a formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. A combinação dos íons metálicos

com os íons hidroxila resulta na formação de compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por um processo de desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. Por conseguinte, esses flocos formados poderão ser separados do efluente por sedimentação ou flotação de acordo com a densidade (BENSADOK et al., 2007).

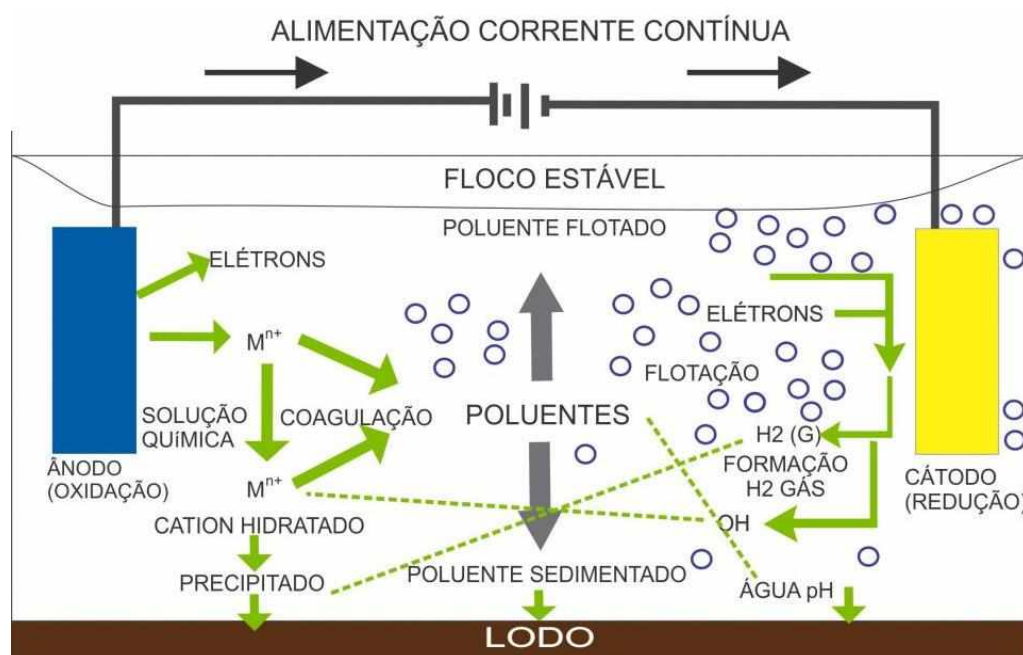


Figura 3.2 – Ilustração do processo de eletrocoagulação (Fonte: KEMIA, 2017)

À medida que a diferença de potencial é aplicada nos eletrodos metálicos, a liberação do agente coagulante é feita de maneira gradual. Conforme o ânodo de sacrifício vai se corroendo, há a liberação do cátion ativo para a solução (WIMMER, 2007).

3.2.1 Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

O tratamento de efluentes industriais por eletrocoagulação apresenta um potencial significativo de aplicação em diversos setores. Por exemplo, Sirajuddin et al. (2007) estudaram a eletrocoagulação no tratamento de efluentes de curtumes utilizando chumbo (cátodo) e cobre (ânodo). Como resultado, eles obtiveram uma recuperação de aproximadamente 99% de cromo, após 2 h de eletrólise com velocidade de agitação de 500 rpm, em uma solução com pH 5,0 e diferença de potencial de 1,0 V.

Em outro estudo feito por Akbal e Camci (2011), foi avaliado o efeito da eletrocoagulação para remoção de cobre, cromo e níquel em efluentes da indústria metalúrgica. Nesse caso, foram utilizados eletrodos de ferro e alumínio na configuração monopolar. Com um tempo de eletrocoagulação de 20 minutos, pH de 3,0 e densidade de

corrente de 10 mA/cm², verificou-se que a eletrocoagulação foi muito eficiente, sendo capaz de atingir remoção de 100% para cobre, cromo e níquel.

Para remoção de metais pesados, Golder, Samanta e Ray (2007) verificaram que a utilização de eletrodos de aço mostrou ser muito eficiente na remoção de cromo trivalente. Além disso, Aji, Yavuz e Koparal (2012) avaliaram a utilização de eletrodos de ferro na configuração monopolar para remoção simultânea de cobre, manganês, zinco e níquel.

De maneira geral, este tratamento tem demonstrado ser bastante promissor no tratamento de efluentes que contém metais pesados, por se tratar de uma alternativa de tratamento sem a adição de produtos químicos.

3.2.2 Parâmetros associados à Eletrocoagulação

A fim de obter um menor custo operacional e garantir uma melhor eficiência de remoção dos poluentes, alguns parâmetros associados ao processo de eletrocoagulação devem ser controlados.

De acordo com Chen (2004), o pH de águas residuais na eletrocoagulação possui efeito sobre a eficiência de corrente, bem como a solubilidade em hidróxidos do metal. Em condições ácidas ou alcalinas, em geral as eficiências de corrente são maiores quando comparadas à condição de pH 7,0.

A agitação também possui influência sobre a eficiência do tratamento. Uma maior agitação aumenta a homogeneidade em todo o reator, sendo que geralmente utiliza-se um agitador mecânico ou magnético. A formação de bolhas de gás (oxigênio e hidrogênio) na eletrocoagulação também favorece a agitação.

Além dos parâmetros já mencionados, a condutividade elétrica do efluente é um fator importante quando se analisa a eficiência de remoção dos poluentes e o consumo de energia elétrica. Por meio da adição de compostos de sais ao sistema de tratamento, a condutividade elétrica do efluente pode ser aumentada, o que implica numa melhor eficiência do processo. Em geral, usa-se cloreto de sódio (NaCl) por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico. Contudo, deve-se tomar cuidado com a concentração do produto, pois grandes concentrações podem acarretar a liberação de grandes quantidades de íons Cl⁻ e a consequente formação de compostos organoclorados de toxicidade considerável.

Finalmente, a corrente elétrica aplicada no processo de eletrocoagulação é um fator determinante da quantidade de metal (utilizado nos eletrodos) que será oxidada no ânodo. Caso os eletrodos sejam inertes, isto é, formados por matérias como titânio, platina e grafite, este efeito não é significativo. Contudo, caso os eletrodos sejam reativos (ferro, alumínio,

cobre, etc), o desgaste provocado por oxidação ou redução deve ser levado em consideração para garantir a melhor eficiência do processo eletroquímico.

3.2.3 Vantagens e Desvantagens da Eletrocoagulação

O tratamento de efluentes por meio do processo eletrolítico apresenta algumas vantagens importantes, tais como:

- Não gera odores;
- Exige apenas uma pequena área para sua instalação;
- Não necessita a dosagem de produtos químicos;
- Fácil operação;
- Menor tempo de tratamento;
- Desinfecção do efluente na perspectiva de reaproveitar alguns compostos recuperados das águas residuárias.

Com relação à precipitação química convencional, a eletrocoagulação é uma alternativa mais viável, pois tem apresentados resultados satisfatórios para redução da demanda biológica de oxigênio (DBO), cor, óleo e cromo total de efluentes de curtume (FENG et al., 2007; BABU et al., 2007).

Em contrapartida, a eletrocoagulação também apresenta algumas desvantagens, as quais devem ser levadas em consideração no momento da escolha do método mais adequado para tratamento do efluente. São elas:

- Uso de energia elétrica;
- Exige trocas regulares dos eletrodos de sacrifício que são dissolvidos nos fluxos do efluente;
- Requer alta condutividade do efluente;
- Possível formação de um filme de óxido impermeável no cátodo, reduzindo a eficiência da unidade.

3.2.4 Reatores

Existem diversos tipos de reatores eletrolíticos. Dentre eles, o mais simples consiste no reator monopolar, o qual apresenta um cátodo e um ânodo, conforme a Figura 3.2. Além disso, podem haver variações na sua configuração, seja em série (Figura 3.3) ou em paralelo (Figura 3.4):

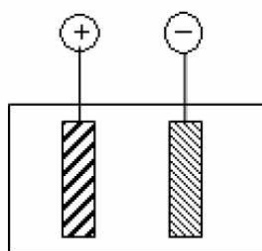


Figura 3.3 – Reator monopolar (MOLLAH et al., 2004)

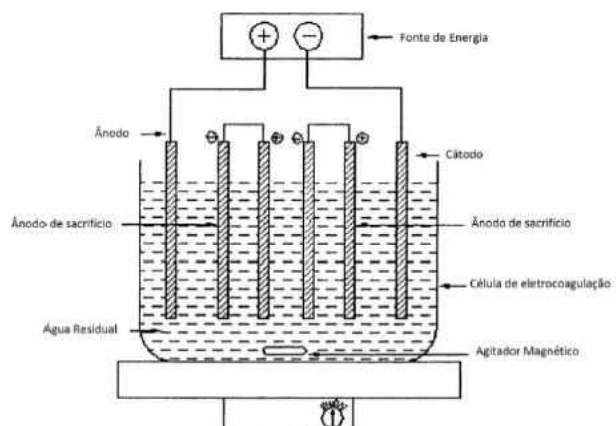


Figura 3.4 – Reator monopolar em série (MOLLAH et al., 2004)

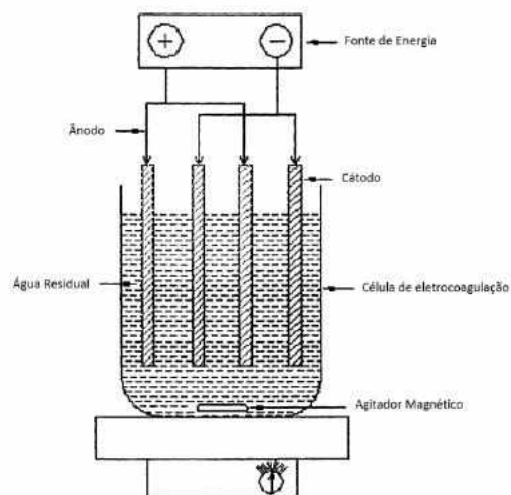


Figura 3.5 – Reator monopolar em paralelo (MOLLAH et al., 2004)

É sabido que os eletrodos arranjados em série demandam uma diferença de potencial mais elevada em comparação às outras configurações de reator monopolar, pois a resistência equivalente de eletrodos conectados em série é maior. Sendo assim, no arranjo em série, a mesma corrente elétrica passaria por todos os eletrodos, enquanto que, no

arranjo em paralelo, esta corrente seria dividida por todos os eletrodos, resultando em valores mais baixos para as células individuais.

Além das configurações apresentadas anteriormente, existe também o arranjo os reatores de forma bipolar, na qual existem duas placas que sofrem oxidação (ânodo) e duas placas que sofrem redução (cátodo). Elas podem ser também dispostas em série ou em paralelo, dependendo da aplicação (MELLA, 2013).

3.3 Osmose Reversa

A osmose reversa, também denominada osmose inversa, é um processo no qual ocorre a separação do solvente de um soluto de baixa massa molecular por uma membrana semipermeável ao solvente e impermeável ao soluto. Isto se dá pela aplicação de uma elevada pressão sobre o meio aquoso, fazendo com que o fluxo da osmose ocorra naturalmente (Figura 3.5). Este processo apresenta a vantagem de remover orgânicos dissolvidos que são pouco seletivos para a remoção por outras técnicas.

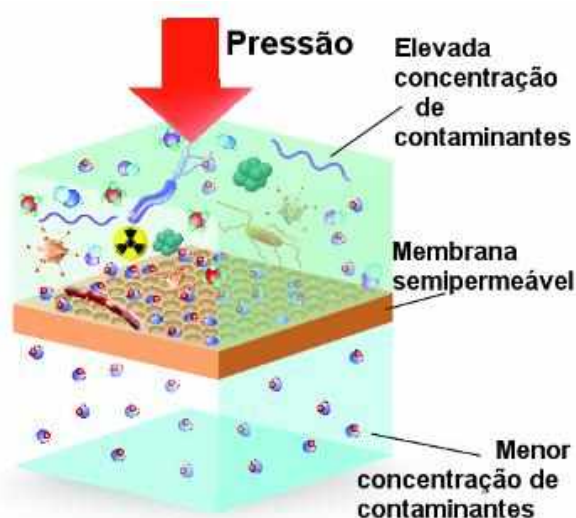


Figura 3.6 – Representação esquemática da osmose reversa (Fonte: FOGAÇA, 2017)

Uma unidade de osmose reversa basicamente é formada por três componentes principais: uma membrana, que normalmente é feita de acetato celulósico e nylon; um reservatório para realização do processo; e um compressor. A sua operação pode ocorrer tanto na configuração em paralelo como em série, obtendo assim os efeitos desejáveis de desmineralização (ROCCA, 1993).

De certa forma, esse processo pode ser simplificado com a utilização de uma membrana de microfiltração ou ultrafiltração, a qual possibilita a obtenção de um produto de melhor qualidade quando comparado aos sistemas convencionais de produção de água de reúso. Além disso, a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos no efluente

secundário limita o emprego deste tipo de água de reuso apenas a aplicações industriais ou comerciais que toleram contaminantes químicos.

3.3.1 Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

Atualmente, a osmose reversa é amplamente utilizada na purificação e concentração de soluções. Dentre as aplicações deste tratamento, pode-se citar o tratamento de água para caldeiras, pré-tratamento para desionizadores, remoção de bactérias e vírus, purificação de água do mar e de esgotos fabris.

Dentre os trabalhos científicos encontrados na literatura, deve-se ressaltar o estudo feito por AMERI et al. (2008) para determinar a eficiência do processo de osmose reversa na remoção de cromo a partir de amostras de águas residuais sinteticamente preparadas para se assemelhar aos efluentes de eletrodeposição. Os resultados do experimento mostraram que o processo de membrana de osmose reversa é uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados provenientes de indústrias de galvanoplastia ou indústrias semelhantes, sendo obtida uma remoção de 99% de cromo com os seguintes parâmetros: concentração inicial de cromo de 10 mg/L, pH entre 6,0 e 7,0, temperatura de 25 °C e pressão aplicada de 200 psi.

3.3.2 Parâmetros associados à Osmose Reversa

Segundo Ho e Sirkar (1992), as variáveis de operação importantes para a osmose reversa são:

- Vazão de alimentação;
- Concentração de solutos dissolvidos;
- Tipo de soluto;
- Pressão transmembrana;
- Temperatura;
- pH da solução;
- Concentração dos sólidos suspensos (caso estejam presentes).

Além disso, o fluxo de água através da membrana depende das propriedades da membrana, da temperatura da solução, da pressão aplicada através das membranas e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída.

3.3.3 Vantagens e Desvantagens da Osmose Reversa

Os sistemas de membranas para tratamento de efluentes podem ser utilizados de uma forma independente ou associados a um processo biológico aeróbio ou anaeróbio. Quando comparada aos processos tradicionais de tratamento, a osmose reversa demanda uma menor área para a operação. De acordo com Cassano et al. (2001), o tratamento com membranas apresenta as seguintes vantagens:

- Reduz o impacto ambiental na limpeza dos resíduos líquidos;
- Economia de produtos químicos;
- Economia de energia direta ou indireta;
- Redução do uso de água;
- É um método eficiente para tratar efluentes altamente concentrados;
- Alta tolerância a variações na característica do efluente, choques de cargas e toxicidade;
- Dependendo do diâmetro dos poros da membrana, é possível reter, no sistema, macromoléculas de lenta degradação.

Por outro lado, existem alguns problemas associados a esta técnica. Tanto a acumulação de moléculas de soluto rejeitadas junto à superfície da membrana quanto o aumento de concentração correspondente implicam numa elevação da pressão osmótica e, conseqüentemente, resultam numa redução do fluxo de solvente e aumento das perdas de soluto.

3.4 Bioissorção

Segundo Volesky (2001), o processo de bioissorção pode ser simplesmente definido como a remoção de metais pesados, ou qualquer outro composto, de solução aquosa em que se utiliza biomassa vegetal ou microrganismos, na retenção, remoção ou recuperação de contaminantes. A bioissorção ainda pode ser definida quando a sorção dos metais dissolvidos está baseada na atividade química da biomassa microbiana ou do resíduo vegetal morto (BARROS et al., 2006).

A bioissorção é baseada em mecanismos tais como a complexação, troca iônica, coordenação, adsorção, quelação e microprecipitação. Além disso, consiste em um processo independente do metabolismo e pode ser executado por microrganismos vivos ou mortos (HU et al., 1996).

A primeira etapa do processo de acumulação de metais é a bioadsorção, envolve a adsorção do metal junto à parede celular e é um processo independente do metabolismo. O processo de bioadsorção foi definido por Volesky e Ynag (1998) sendo empregado de duas formas:

- Bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;
- Bioadsorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

Os seres vivos capazes de realizar a sorção de metais pesados incluem microrganismos (bactérias, leveduras, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas, etc.). Além dos materiais biológicos, pode-se utilizar para o processo, resíduos agrícolas, casca de cereais, bagaço de frutas, sementes, caseína que também apresentam a capacidade de acumular metais pesados (KRATOCHVIL; PIMENTEL; VOLESKY, 1998; SENTHILKUMAAR et al., 2000). O interesse no fenômeno de bioadsorção está na utilização desses materiais na descontaminação de efluentes líquidos a um baixo custo.

A bioadsorção surge como um processo alternativo ou suplementar em decorrência de características como preço reduzido do material bioadsorvente, aplicação em sistemas de detoxificar grande volume do efluente com custo operacional baixo, possível seletividade e recuperação da espécie metálica (PINO e TOREM, 2011). É uma técnica empregada para remoção ou recuperação de metais pesados que se mostra bastante eficiente e economicamente viável em comparação aos tratamentos convencionais. Além disso, a mesma possibilita a utilização de resíduos agroindustriais como bioadsorventes fazendo com que haja o reaproveitamento dos mesmos.

Este tratamento ainda não é muito utilizado em escala industrial, mas estudos recentes mostram que esta técnica é considerada uma alternativa biotecnológica de baixo custo para o tratamento de grandes volumes e baixas concentrações de metais.

3.4.1 Parâmetros associados à Bioadsorção

O desempenho da sorção de um metal por meio de um bioadsorvente depende de vários fatores que devem ser controlados para uma melhor taxa de remoção. Tais fatores incluem: presença de outros íons (que poderiam competir pelos sítios de ligação), área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, dentre outros.

O aumento da velocidade de agitação pode implicar, em alguns casos, no aumento da taxa de remoção dos poluentes. Por outro lado, a alta agitação também pode influenciar a adsorção devido à redução da resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente, o que provoca danos à estrutura física do mesmo (McKAY, 1982; PARK; YUM; PARK, 2010).

Neste processo, a temperatura é uma variável que afeta a constante de velocidade de adsorção. Consequentemente, um aumento da temperatura pode ocasionar a diminuição da quantidade adsorvida de poluentes (MELLAH e CHEGROUCHE, 1997). Em alguns casos, a temperatura pode inclusive danificar a estrutura física do bioadsorvente (PARK; YUM; PARK, 2010). Outro aspecto importante de se salientar é que a faixa de temperatura para bioadsorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10°C e 70°C, a depender do tipo de bioadsorvente utilizado (TSEZOS e VOLESKY, 1981; KUYUCAK e VOLESKY, 1989).

O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a sorção de metais pesados (KUYUCAK e VOLESKY, 1989). Segundo Bueno (2003), o pH do efluente pode ativar grupos funcionais existentes na parede celular dos microrganismos, podendo aumentar ou diminuir aderência do adsorvato. O mesmo princípio também é válido para vegetais macroscópicos e resíduos agrícolas.

A estrutura molecular do adsorvente está intimamente ligada ao grau de adsorção do poluente em função do tipo e posição do grupo funcional (MELLAH e CHEGROUCHE, 1997; BARROS, 2001). Um bom bioadsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse (DEMIRBAS, 2008).

Além disso, a concentração do meio é um importante fator no processo de bioadsorção. Segundo Park, Yum e Park (2010), se a concentração inicial do poluente é alta, a eficiência de remoção é menor, aumentando assim o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio.

3.4.2 Vantagens e Desvantagens da Bioadsorção

É sabido da literatura que a biomassa viva é capaz de reter metais pesados. Contudo, deve-se ressaltar que a utilização da biomassa morta também apresenta diversas vantagens no que diz respeito ao tratamento de tais compostos químicos presentes em efluentes.

Por um lado, a bioadsorção realizada pela acumulação de metais pesados por seres vivos está limitada à tolerância aos metais pelos organismos. Ela ainda necessita do

processo seja realizado no ambiente de crescimento dos organismos e demanda a utilização de meios destrutivos para a recuperação dos metais absorvidos intracelularmente.

Por outro lado, a biomassa morta pode ser utilizada em diversas etapas de bioissorção/dessorção, independentemente do teor de metal no efluente a ser tratado, pois esse fator não é um problema para o tratamento. Uma vez que os metais pesados são acumulados na superfície, é possível realizar a recuperação dos mesmos por meio dos processos de eluição.

Quando se compara a bioissorção com os métodos convencionais de tratamento de íons de cromo, as vantagens consideráveis são:

- Não produção de lodo químico;
- Não poluente;
- Mais eficiente;
- Mas fácil de operar;
- Muito eficiente para remoção de poluentes provenientes de soluções muito diluídas.

Pelo fato da bioissorção muitas vezes empregar biomassa morta no tratamento de metais pesados, isso acaba eliminando a necessidade de demanda por nutrientes e permite a exposição a ambientes de alta toxicidade (TEWARI; VASUDEVAN; GUHA, 2005). Além disso, ela apresenta um baixo custo em função da possibilidade do uso de biomassas naturais abundantes, econômicas, vivas ou inativadas, como algas marinhas ou rejeitos industriais de fermentação. Os bioadsorventes, por sua vez, podem ser regenerados e reusados várias vezes, permitindo o aproveitamento do metal (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; ESPOSITO et al., 2001). Num mundo onde a preocupação por tecnologias sustentáveis é cada vez mais valorizada, é notório o interesse por materiais biológicos na bioadsorção de íons metálicos para o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente, limpa e barata, principalmente para o tratamento de rejeitos líquidos com baixa concentração de metal.

Comparativamente, o método de bioissorção possui um desempenho equivalente ao tratamento por troca-iônica, obtendo uma eficiência significativa de remoção de metais pesados de efluentes com baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$). Entretanto, melhorias ainda se fazem necessárias (VOLESKY, 2001).

Por fim, alguns estudos de remoção de metais com subprodutos agroindustriais (sementes, raízes, cascas, etc) também tem sido realizados. A utilização desses materiais se deve principalmente à disponibilidade e facilidade de obtenção. Contudo, sua capacidade de sorção na forma natural em geral é mais baixa, o que os deixa em desvantagem comparado com alguns organismos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

Num contexto atual de conscientização pública a respeito dos impactos ambientais das atividades humanas, este trabalho buscou apresentar o quão importante é controlar a qualidade dos efluentes tratados das indústrias. De certa maneira, a presença de metais pesados na natureza é essencial para os organismos vivos, porém, em concentrações elevadas, eles podem comprometer a qualidade dos ecossistemas e provocar efeitos nocivos aos seres vivos.

Dentre os metais pesados existentes, o cromo é um dos elementos mais estudados e de maior interesse no ramo industrial, principalmente em função de sua ampla aplicabilidade. Por outro lado, vale lembrar que ele pode apresentar algumas formas tóxicas que, se não forem corretamente removidas dos efluentes, podem causar sérios riscos à saúde humana, pois possuem a característica de se acumular nos organismos.

Nesse sentido, a busca por métodos de tratamentos de metais pesados presentes nos efluentes é de suma importância para que as atividades industriais não impactem o meio ambiente. Além disso, a recomendação do tratamento mais adequado para determinadas situações é uma informação valiosa para garantir eficiência e pureza elevadas dos efluentes ao final do processo.

A precipitação química, por exemplo, é um dos tratamentos amplamente utilizados na indústria para remoção de metais pesados, devido a altas eficiências, facilidade operacional, baixo custo com produtos químicos e não necessidade de equipamentos sofisticados. Alguns estudos inclusive mostraram a remoção de praticamente 99% de cromo de efluentes líquidos provenientes de curtumes.

Em contrapartida, a eletrocoagulação é uma alternativa mais viável comparada a precipitação química, pois se trata de um tratamento sem adição de produtos químicos e apresenta resultados satisfatórios para redução de DBO, cor, óleo e cromo total de efluentes de curtume. Além disso, alguns estudos verificaram a remoção de quase 100% de alguns metais como cobre, cromo e níquel. Porém o uso de energia elétrica, trocas regulares de eletrodos estão dentre as desvantagens deste método.

Assim como a eletrocoagulação, a osmose reversa não utiliza produtos químicos. Ela é um método muito eficiente para tratar efluentes altamente concentrados, reduz o uso de água quando comparado a outros métodos, mas podem ocorrer alguns problemas operacionais referente à elevação da pressão osmótica do sistema, que causa a perdas de soluto. Além de ser utilizada no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados,

a osmose reversa vem sendo amplamente utilizada em tratamentos de água de caldeiras, remoção de bactérias e vírus, e pré-tratamento para desionizadores.

Por fim, a biossorção tem se mostrado bastante eficiente na remoção ou recuperação de metais pesados de efluentes, quando comparada aos tratamentos convencionais, porém é muito eficiente para tratamento de rejeitos líquidos com baixa concentração de metal. Esta técnica possibilita a utilização de resíduos agroindustriais como biossorvente, o que faz se tornar um tratamento de baixo custo.

Portanto, baseado nos aprendizados e resultados compartilhados pelos diversos autores que foram citados neste trabalho, existe uma série de tratamentos que se mostram eficazes na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Variáveis como custo, facilidade operacional e pureza final são fatores importantes que influenciam na escolha do método mais adequado e viável para uma determinada situação de efluente contaminado. Cabe à indústria tomar a melhor decisão para sempre garantir que os rejeitos estão sendo corretamente descartados de acordo com as normas e leis ambientais em vigor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – NBR 10.004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.
- AGUILAR, L. **Descripción y Principios de los procesos de Reciclaje de Cromo y de Oxidación de Sulfuros instalados em Tanería Bataan**, S.A., León, 2002.
- AJI, B. A.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. **Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes**. Separation and Purification Technology, v. 86, p. 248–254, 2012.
- AKBAL, F., CAMCI, S. **Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation**. Desalination, v.269, p. 214–222, 2011.
- ALTAS, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H. **Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation**. Journal of Hazardous Materials, v.153, p. 462–469, 2008.
- AMERI, A., GHOLAMI M., VAEZI F., RAHIMI M., MAHMODI M., MOOSAVI B. **Application in chromium contaminated wastewater treatment of the reverse osmosis technology**. *Iranian Journal of Public Health*, v.37, p.77, 2008.
- ANDERSON, R, A. **Chromium as an essential nutrient for humans**. Regul. Toxicol. Pharmacol. 26 (1), S35–S41, 1997.
- ARFSTEN, D, P; AYLWARD, L, L; KARCH, N, J. **Imunotoxicology of environmental and occupational metals**. London: Taylor & Francis, p. 63-92, 1998.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.
- BABU, R. R.; BHADRINARAYANA, S. N.; MEERA, K. M.; ANANTHARAMAN, N., 2007, **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation**. Journal of the University Chemical Technology Metallurgy, v. 42, p. 201-206.
- BARAL, A. and ENGELKEN, R.D., **Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA**, *Environ. Sci. Policy* 5 (2) 121–133, 2002.
- BARCELOUX, D.G. **Chromium**. J. Toxicol, 37:173, 1999.

- BARROS, J.M.A; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. **Estudo Termogravimétrico do Processo de Sorção de Metais Pesados por Resíduos Sólidos Orgânicos**. Artigo, 2006, Engenharia Sanitária Ambiental, (2): p.184 - 190.
- BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis: 2001. Dissertação (Mestrado). Centro Tecnológico – UFSC, 89p.
- BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G., 2007, **Electrocoagulation of cutting oil emulsions usingaluminium plate electrodes**. Journal of Hazardous Materials, v.152, n.1, p. 423-430.
- BUENO, B. Y. M. **Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado de biossorção/bioflotação utilizando a cepa Rhodococcus opacus**. Rio de janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro,2003.
- CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. **Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review**. Journal of Membrane Science, 181, 2001, p. 111-126.
- CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment**. Separation and Purification Technology, v.38, n.1, p.11-41, 2004.
- CHIFFOLEAU J, F. **Le chrome en milieu marin**. Paris, IFREMER, Reperes Océan N° 8, 49 pag, 1994.
- CICB – Centro das Industrias de curtume do Brasil. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb>> Acesso em: 10/06/2017
- CLAAS, I. C. e MAIA, R. A. M. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes**, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.
- CONAMA - Conselho estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 357: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 20/06/2017.
- CORREA H., RODRIGUEZ A. Y SOTO G. **Descontaminación de residuos líquidos de curtiembre**. Contribuciones científicas y tecnológicas . 69, area ambiente II, 1984.

- COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. M.; MESQUITA, L. M. S. e GRANATO, M., **Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica**, Metalurgia & Materiais, v. 51, nº 446, p. 872-877, 1995.
- COTTON, F.A E WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**, A comprehensive text. 5º edição, John Wiley and Sons, New York, 1999.
- DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review**. Journal of Hazardous Materials, 2008. v. 157, n. 2, p. 220-229.
- DERMOU, E.,VELISSARIOU, A., XENOS, D., VAYENAS, D.V. **Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types**. Desalination 211, p.156–163, 2007.
- ESPOSITO A, PAGNANELLI F, LODI A, SOLISIO C, VEGLIÒ. **Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: na equilibrium study at different pH and biomass concentrations**. Hydrometallurgy; v. 60, p. 129 – 141, 2001.
- FENG, J.; SUN, Y.; ZHENG, Z.; ZHANG, J.; LI, S.; TIAN, Y., 2007, **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation**. Journal of Environmental Sciences, v. 19, p. 1409-1415.
- FOGAÇA, J. R. V. **Tratamentos terciários de efluentes**. Brasil Escola. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/tratamentos-terciarios-efluentes.htm>>. Acesso em : 16/12/2017.
- FROIS, S. R. **Utilização de Fases Minerais para Concentração e Especificação de Ions Cr(III) e Cr(VI)**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Química, 2010.
- GADD, G, M. **Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms**. Experientia 46, p. 834–840, 1992.
- GADD, G.M. **Fungi and Yeast for Metal Accumulation in Microbial Mineral Recovery**. Environmental Biotechnology, H.L. Lehrlich, C.L. Bierley, Eds., McGraw Hill, p. 249-275, 1990.
- GERMANN, H.P. **Chrome tannage from the viewpoint of ecology**, Journal of the Soc. Of Leather Techn. And Chemists, v.79, p. 82-85, 1994.

- GIANNETTI, B.F. **Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos**. Revista de Graduação da Engenharia Química, ANO IV N°8, São Paulo, Brasil, 2001.
- GOLDER, A. K., SAMANTA, A. N., RAY, S. **Removal of trivalent chromium by electrocoagulation**, Sep. Purif. Technol. 53 (2007) 33–41.
- GÜNTHER, W. M. R. **Área Contaminada por Disposição Inadequada de Resíduos Industriais de Galvanoplastia**. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999. Rio de Janeiro – RJ.
- GUO, Z., ZHANG, G., FANG, J., DOU, X., **Enhanced chromium recovery from tanning wastewater**. Journal of Cleaner Production, v.14, p.75-79, 2006.
- GUTTERRES, M. ; SILVA, M. C. ; DETTMER, A. . **Dossiê sobre Cromo**. 2011.
- HAYASHI, A. M., **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**, Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 209p. 2001.
- HINTERMEYER, B.H.; LACOUR, N.A. ; PÉREZ PADILLA, A.; TAVANI, E.L. **Separation of the Chromium(III) present in tanning wastewater by means of precipitation, reverse osmosis and adsorption**, Latin American Applied Research, v. 38, 63-71, 2008.
- HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K., **Membrane Handbook**, Chapman & Hall, Part I e VI, 1992.
- HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS TM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.
- HU, M.Z.-C., NORMAN, J.M., FAISON, B.D. and REEVES, M.E., **Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies**, Biotechnol. Bioeng. 51 (2) 237–247, 1996.
- JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C. A., **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6 ed, Rio de Janeiro, 2011.
- JUNIOR, S, S, H. **Especiação de cromo usando método espectrofotométrico e análise multicomponente**. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto, MG, 2007.

- JÜTTNER, K., GALLA, U., SCHMIEDER, H., **Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry**, *Electrochim. Acta*, v. 45, p.2575–2594, 2000.
- KANAGARAJ, J., CHANDRA BABU, N.K., MANDAL, A .B. **Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution**. *Journal of Cleaner Production*, v. 16, p. 1807–1813, 2008.
- KEMIA. Disponível em: <<http://www.kemia.com.br/tecnologias/eletrocoagulacao-e-eletrofloculacao>> Acesso em: 16/12/2017.
- KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P., VOLESKY, B., **Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent**. *Environmental Science and Technology* v. 32 (18), p. 2693-2698, 1998.
- KUYUCAK N, Volesky B. **Accumulation of cobalt by marine alga. Biotechnology and bioengineering**. 1989; (33 Pt 7): p.809-814.
- LELES, D.M.A, **Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- McKAY, G. **Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activates carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. London: 1982. v. 32, n. 7, p. 759.
- MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**, 2013.
- MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. **The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite**. *Centre de Developpement des Materiaux, Lab. The Trait. Des. Minerais*, 1997. p.621-629.
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation**. *Journal of Hazardous Materials*, v.114, n.1-3, p. 199-210, 2004.
- NRIAGU J.O. & NIEBOER E. (Eds.). **Chromium in the Natural and Human Environments**. John Wiley & Sons, New York, p. 571, 1988.

- PARK, D.; YUN, Y-S.; PARK, J. M. **The past, present, and future trends of biosorption.** Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2010. v. 15, n. 1, p. 86-102.
- PINO GH, TOREM ML. **Aspectos Fundamentais da bioissorção de metais não ferrosos - estudo de caso.** Tecnol. Metal. Master. Miner., São Paulo. 2011; (8 Pt 1): p.57
- QUAN, X., YE, C., XIONG, Y., XIANG, J., WANG, F. **Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping.** Journal of Hazardous Materials, v.178, p. 326–332, 2010.
- ROCCA, A. C. C. et al. **Resíduos Sólidos Industriais**, 2a. Edição revisada e ampliada, São Paulo, 1993
- SEILER, H.G., SIEGEL, H. **Handbook on toxic of inorganic compounds.** Marcel Dekker, Inc, p.1069, 1988.
- SENTHILKUMAAR S., BHARATHI S., NITHYANANDHI D., SUBBURAM V. **Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions.** Biores Technol (2000); 75: 163 – 165.
- SILVA, C. S. **Ecotoxicologia do Cr e seus compostos**, Salvador – CRA, 2001.
- SIRAJUDDIN; KAKAKHEL, L.; LUTFULLAH, G.; BHANGER, M. I.; SHAH, A.; NIAZ, A., 2007, **Electrolytic recovery of chromium salts from tanerry wastewater.** Journal of Hazardous Materials, v.148, p.560-565.
- SRINATH, T., VERMA, T., RAMTEKE, P.W. GARG, S.K., **Chromium (VI) biosorsrption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria**, *Chemosphere* v. 48, p. 427–435, 2002.
- TEWARI, N., VASUDEVAN, P., GUHA, B.K., **Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis***, *Biochemical Engineering Journal*, v. 23, p. 185–192, 2005.
- THORNTON, I. **Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions.** International Council on Metals and the Environment. Ottawa, Canada, 1995.
- TSEZOS M, Volesky B. **Biosorption of uranium and thorium, Biotechnology and Bioengineering.** 1981; (23 Pt 3): p.583-604.
- VOLESKY B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.** Hydrometallurgy, 2001; 59: p. 203-216.

- VOLESKY B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century**. Hydrometallurgy, 1995; 59: p. 203-216.
- VOLESKY,B.;YNAG, J.; **Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass**, *Environmental Science & Technology*, 1998.
- WEBELEMENTS™. The periodic table on the www.United Kingdom:Mark Winter [the University of Sheffield and WebElementsLTS], 2001. Disponível em: URL.:<<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 2 de julho 2017.
- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. “*Chromium*”. Geneva, 1988. (Environmental Health Criteria, 61).
- WIMMER, A. C. S., **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. Dissertação Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- WINGENFELDER, U., HANSEN, C., FURRER, G., SCHULIN, R., **Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites**, Environ. Sci. Technol. v. 39, p.4606–4613, 2005.
- YANG, X.J., FANE, A.G., MACNAUGHTON, S., **Removal and recovery of heavy metals from wastewater by supported liquid membranes**, Water Sci. Technol., v. 43, p.341–348, 2001.
- YENDO, A, Y. **Uso de um Biofiltro Aerado Submerso como unidade de Pós-Tratamento de Efluente de Tratamento Anaeróbio de Curtume**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 98 pag, 2003.