

VINICIUS BAYER

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE, PELA
TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES,
VISANDO O TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE
CURTUMES**

**72º Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Lúcia Santos Miranda

**Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE, PELA
TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES, VISANDO
O TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE CURTUMES**

Autor: Vinicius Bayer

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tânia Lúcia Santos Miranda

72^o Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos
Requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

Out/2005

Nada neste mundo pode substituir a persistência:

✓ *Nem o talento - pois nada é mais comum do que talentos fracassados;*

✓ *Nem a genialidade - pois o gênio incompreendido é quase pleonasma.*

Só a persistência e a determinação tudo podem.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que tornaram este trabalho possível, que me apoiaram e incentivaram, e especialmente:

- Aos meus pais, Walmir Fernando Bayer e Carmem Regina Cavalheiro, aos quais amo muito, pelo amor e por nunca medirem esforços para possibilitar o meu acesso a educação e ao conhecimento;
- À todos meus familiares, pelo apoio e incentivo constante em todas as etapas desse trabalho;
- À minha namorada, Lisiane da Cruz Luz, pelo amor, carinho, companheirismo, incentivo e paciência durante todos estes anos;
- À minha orientadora, Prof^ª. Tânia Lúcia Santos Miranda, pela experiência, dedicação, paciência, compreensão e amizade;
- À Prof^ª. Adriane Salum, pelo grande apoio e sugestões ao longo do trabalho;
- À Cibele Konzen, pelas sugestões valiosas sempre oferecidas tão prontamente;
- Aos professores do DEQ/UFMG que ministraram as disciplinas da Pós-Graduação que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização desta pesquisa;
- Aos meus colegas de Mestrado, verdadeiros amigos que me incentivaram e tornaram nossa convivência algo muito precioso;

- Aos técnicos do laboratório de análises químicas, Alexandre e Fabiano, pela disponibilidade nas análises de espectrofotometria de absorção atômica;
- Ao aluno de iniciação científica Leandro, pela ajuda e pela vontade na parte experimental desse trabalho;
- À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro na concessão das bolsas;
- À Deus, pelo dom da vida e por ter me dado forças para superar os desafios na hora em que precisei;
- À todas as pessoas que não foram citadas, mas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho, muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho, foi feito o estudo da extração de Cr^{6+} , a partir de uma solução sintética, pela técnica de membranas líquidas surfatantes (M.L.S) visando a redução dessa espécie em efluentes líquidos provenientes de indústrias de processamento de couro. O comportamento do sistema de extração de Cr^{6+} foi avaliado frente a algumas variáveis que interferem diretamente no processo, tais como: concentrações do extratante, surfatante e de um agente modificador presentes na fase membrana, temperatura, pH da alimentação, tempo de contactação na etapa de permeação e relação entre as fases que compõem o sistema. Os resultados obtidos demonstraram uma dependência do mecanismo de extração com o pH da alimentação e com a temperatura, sendo o pH definido em 1,25 e a temperatura da fase externa de 35°C. Já para as outras variáveis operacionais estudadas, definiu-se como condições de extração: [extratante] = 2% p/p, [surfatante] = 2% p/p, [1-Decano] = 5% p/p e tempo de permeação = 5 minutos. Dentre as relações entre as fases adotadas, selecionou-se a relação 9 : 2 : 1 (fase alimentação : fase membrana : fase interna) por ter proporcionado um bom percentual de extração de Cr^{6+} da fase externa e pela manutenção da estabilidade do sistema. A partir dos resultados obtidos, observa-se que a técnica de extração por M.L.S pode ser viável para extração de Cr^{6+} , visto que permite a extração de mais de 98% do cromo inicial, partindo-se de uma concentração de aproximadamente 350 p.p.m e gerando um refinado (fase externa final) com concentração de no máximo 8 p.p.m de cromo após a extração. Avaliou-se também a reutilização da fase membrana carregada e observou-se que a membrana ainda tem grande potencial extrativo, fato comprovado pelos resultados obtidos que foram praticamente iguais aos resultados quando utilizou-se a membrana virgem, comprovando que não ocorre o consumo do extratante na técnica M.L.S. Finalmente, analisou-se o comportamento do sistema de extração operando em 02 estágios para avaliar sua capacidade extrativa. O resultado foi também satisfatório, visto que se obteve uma taxa de extração acima de 90%, gerando um refinado com um teor de cromo inferior a 1 p.p.m, valor muito próximo ao estabelecido pelos órgãos ambientais para descarte (0,5 p.p.m para Cr^{6+} , de acordo com o CONAMA).

ABSTRACT

In the present work, it has been proposed to study the extraction of dichromate ions from an external phase (formed by potassium dichromate solution), using the surfactant liquid membrane technique (S.L.M). The main goal of this work is to reduce these species content in tanneries effluents. The following operational variables has been investigated: extractant concentration, surfactant concentration and modifier concentration presents in membrane phase, temperature, pH from the external phase (feed), permeation time and volumetric ratio of phases. The results have shown a high dependence of the extraction mechanism with pH of the external phase and temperature as well. The best operation condition obtained in this study was pH 1.25 at 35°C. The volumetric ratio was set in 9 : 2 : 1 (external phase : membrane phase : internal phase) due to good percentage of Cr⁶⁺ extraction and also for the maintenance of the stability of the system. According to the results obtained, L.S.M technique extraction has shown to be viable to remove hexavalent chromium ions, thus leading to high extraction percents (more than 98% from an external phase) and leaving a very diluted raffinate solution (less than 8 p.p.m of chromium). In these conditions, the influence of some operational variables has been investigated. Best levels for the removal of chromium was extractant concentration (tri-n-octylamine) of 2% p/p, surfactant concentration (ECA 4360) of 2% p/p, modifier concentration (1-Decanol) of 5% p/p, pH 1,25, permeation time of 5 min and temperature of 35°C. The reuse of loaded membrane phase was analyzed and it has been found a high extraction potential using recycled membranes in comparison to fresh membrane phase (around 98% of extraction) thus showing no significant losses of extractant. Finally, the system was operated in 2 cycles in order to evaluate the extraction capacity. Results have shown an extraction rate above 90%, giving chromium levels lower than 1 p.p.m, a very close value to the established one for the ambient agencies (maximum concentration is 0.5 p.p.m of hexavalent chromium present in tannery effluents).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	IX
NOMENCLATURA.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.1.1 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 O COURO	6
3.2 CROMO	10
3.3 INDÚSTRIA DO COURO	13
3.4 SITUAÇÃO ATUAL DO MERCADO COUREIRO NO BRASIL	15
3.5 PROCESSO PRODUTIVO DE COURO.....	20
3.5.1 <i>OPERAÇÕES DE RIBEIRA</i>	23
3.5.2 <i>OPERAÇÕES DE CURTIMENTO</i>	25
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS NO PROCESSO INDUSTRIAL ..	27
3.7 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	32
3.7.1 <i>PRECIPITAÇÃO</i>	32
3.7.2 <i>EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO</i>	34
3.7.3 <i>PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS</i>	36
3.7.4 <i>MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES (M.L.S)</i>	38
3.8 TÉCNICA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES	39

3.9 ETAPAS DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR M.L.S.....	41
3.9.1 <i>EMULSIFICAÇÃO</i>	41
3.9.2 <i>PERMEAÇÃO</i>	44
3.9.3 <i>SEDIMENTAÇÃO</i>	45
3.9.4 <i>DESEMULSIFICAÇÃO</i>	45
3.10 MECANISMOS DE PERMEAÇÃO	47
3.11 PROBLEMAS ASSOCIADOS À TÉCNICA M.L.S.....	54
3.12 TIPOS DE EXTRATANTES USADOS NA EXTRAÇÃO DE METAIS	56
3.13 SELEÇÃO DO EXTRATANTE	59
4. METODOLOGIA.....	65
4.1 DEFINIÇÃO DA FASE MEMBRANA.....	65
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	66
4.3 PARÂMETROS INVESTIGADOS.....	70
4.3.1 <i>ENSAIOS PRELIMINARES</i>	70
4.3.2 <i>ENSAIOS DEFINITIVOS</i>	74
4.4 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS.....	75
4.5 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	77
4.6 ENSAIOS DE VISCOSIDADE	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1 PROPORÇÃO DE FASES	78
5.2 INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE MODIFICADOR NA FASE MEMBRANA PARA AVALIAR O TEMPO DE QUEBRA DA EMULSÃO PRIMÁRIA	82
5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	85
5.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SURFATANTE SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	89
5.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	92
5.6 INFLUÊNCIA DO pH SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	95

5.7 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTACTAÇÃO NA ETAPA DE PERMEAÇÃO SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	102
5.8 REPRODUTIBILIDADE DOS ENSAIOS OBTIDOS COM A CONDIÇÃO SATISFATÓRIA DE EXTRAÇÃO.....	105
5.9 INFLUÊNCIA DA REUTILIZAÇÃO (RECICLO) DA FASE MEMBRANA CARREGADA SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	107
5.10 AVALIAÇÃO DA OPERAÇÃO EM 02 ESTÁGIOS SOBRE O PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Cr^{6+}	109
6. CONCLUSÕES.....	111
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
A. ANEXOS.....	121
A.1 <i>DADOS EXPERIMENTAIS</i>	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Distribuição geográfica do número de curtumes nas diferentes regiões do Brasil.....	15
Figura 3.2 – Estágios de transformação da pele em couro.....	21
Figura 3.3 - Fluxograma simplificado do processo produtivo da indústria do couro.....	22
Figura 3.4 - Processo de curtimento.....	26
Figura 3.5 - Esquema da separação de espécies metálicas por extração líquido-líquido.....	34
Figura 3.6 - Representação esquemática das fases do sistema M.L.S em um glóbulo de emulsão múltipla A/O/A.....	40
Figura 3.7 - Etapas do processo de extração pela técnica M.L.S.....	43
Figura 3.8 - Preparação da emulsão múltipla.....	44
Figura 3.9 - Perfil de concentração através de uma membrana líquida plana.....	48
Figura 3.10 - Transporte facilitado simples.....	50
Figura 3.11 - Transporte facilitado simples com reação química.....	51
Figura 3.12 - Co-transporte.....	51
Figura 3.13 - Contra-transporte.....	52
Figura 3.14 - Mecanismo de extração de íons dicromato por co-transporte, utilizando NaOH como reagente de fase interna.....	53
Figura 4.1 - Representação esquemática da etapa de permeação e das características do reator de extração.....	67
Figura 4.2 - Representação esquemática do processo M.L.S.....	69
Figura 4.3 - Estrutura molecular do TOA.....	75
Figura 5.1 - Relação entre proporção F.M/F.I relacionada com % extração e a viscosidade.....	79

Figura 5.2 - Concentração de 1-Decanol utilizada em função do tempo de coalescência da emulsão.....	83
Figura 5.3 - a) sistema sem utilização de 1-Decanol; b) sistema com a presença de 1-decanol.....	84
Figura 5.4 – Concentração de extratante TOA com relação a % de extração de cromo e concentração final do refinado (p.p.m).....	86
Figura 5.5 – pH final das fases interna e externa, após extração de cromo, em função da concentração de extratante.....	87
Figura 5.6 – Concentração de extratante utilizada em função do tempo de coalescência da emulsão primária carregada.....	88
Figura 5.7 – % extração de cromo na fase externa e concentração final de Cr ⁶⁺ (p.p.m) na fase externa em função da concentração de surfatante utilizada.....	89
Figura 5.8 – Influência da concentração de surfatante ECA 4360 sobre o tempo de coalescência da emulsão primária carregada.....	90
Figura 5.9 – % extração de cromo (VI) em função da temperatura.....	93
Figura 5.10 – % extração de cromo (VI) em função do tempo de contactação na etapa de permeação e da temperatura.....	94
Figura 5.11 – % extração de cromo (VI) em função do pH.....	96
Figura 5.12 – % extração de cromo (VI) em função do pH para valores superiores a 3.....	98
Figura 5.13 – pH da fase externa inicial em função do pH da fase externa final.....	99
Figura 5.14 – pH da fase externa inicial em função da concentração final de cromo no refinado (p.p.m).....	100
Figura 5.15 – pH da fase externa inicial em função do tempo de coalescência da emulsão primaria carregada.....	101
Figura 5.16 – % extração de cromo (VI) e da concentração final de Cr ⁶⁺ na fase externa (p.p.m) em função do tempo de contactação na etapa de permeação.....	102
Figura 5.17 – pH final das fases interna e externa em função do tempo de contactação na etapa de permeação.....	104
Figura 5.18 – Reprodutibilidade dos ensaios na condição satisfatória de extração.....	106

Figura 5.19 – Reutilização da fase membrana carregada sobre a taxa de extração de cromo da fase externa.....	107
Figura 5.20 – Avaliação do sistema de extração operando em 2 estágios sobre a taxa de extração de cromo da fase externa.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Mercado mundial de couro bovino.....	16
Tabela 3.2 - Evolução prevista do rebanho Brasileiro.....	17
Tabela 3.3 - Exportações de couro bovino – janeiro a junho de 2004.....	19
Tabela 3.4 - Exportações Brasileiras de couro bovino <i>Wet Blue</i> – janeiro a junho de 2004.....	19
Tabela 3.5 - Caracterização de efluente sem reciclagem.....	27
Tabela 3.6 – Parâmetros médios encontrados nas características de resíduos de curtumes que processam curtimento ao cromo e reciclam os banhos de caleiro e curtimento.....	28
Tabela 3.7 - Variação normalmente encontrada nas características de resíduos de curtumes.....	28
Tabela 3.8 - Valores máximos admissíveis de metais.....	30
Tabela 4.1 - Condições pré-fixadas utilizadas nos testes para determinação da proporção de fases.....	71
Tabela 4.2 – Variáveis avaliadas nos ensaios preliminares e seus respectivos níveis.....	72
Tabela 4.3 – Demais variáveis avaliadas nos ensaios subseqüentes e seus respectivos níveis.....	74
Tabela 5.1 – Resultados obtidos de extração utilizando-se diferentes proporções de fases.....	78
Tabela 5.2 – Relação entre as quantidades (g) do reagente de fase interna - NaOH necessária e utilizada no sistema nas diferentes proporções de fases analisadas.....	80
Tabela 5.3 – Melhores condições operacionais obtidas na extração de Cr ⁶⁺ pela técnica M.L.S.....	105

NOMENCLATURA

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABQTIC: Associação Brasileira de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro

AICSUL: Associação das Indústrias de Curtumes do Rio Grande do Sul

BNDES: Banco de Desenvolvimento do Extremo Sul

C: Concentração

CICB: Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

CNPC: Conselho Nacional de Pecuária de Corte

Cr (III): Cromo na valência 3+

Cr (VI): Cromo na valência 6+

Emulsão múltipla A/O/A: Fases externa e interna aquosas, e fase membrana orgânica

Emulsão A/O: Emulsão em que a fase aquosa encontra-se dispersada em fase orgânica

Emulsão múltipla O/A/O: Fases externa e interna orgânicas, e fase membrana aquosa

Emulsão O/A: Emulsão em que a fase orgânica encontra-se dispersada em fase aquosa

F.E: Fase Externa ou de Alimentação

F.I: Fase Interna ou Receptora

F.M: Fase Membrana

HLB: Balanço hidrofílico-lipofílico

M.L.S: Membrana Líquida Surfatante

MMA: Ministério do Meio Ambiente

R₃N: Amina terciária

SECEX: Secretaria de Comércio Exterior

SINDIPELES: Sindicato das Indústrias de Curtimento de Couros e Peles no Estado de
Minas Gerais

TOA: Tri-n-octilamina

V: Volume

Índices

I: Fase interna

III: Fase externa

a: Fase aquosa

f: Final

i: Inicial

o: Fase orgânica

1. INTRODUÇÃO

Questões relativas ao meio ambiente e ao bem estar social tornam-se cada vez mais relevantes para o ser humano, isto pode ser constatado através do desenvolvimento de tecnologias para o processamento e tratamento de resíduos, provando a conscientização da importância de evitar, reciclar, diminuir, ou eliminar substâncias que produzem efeitos tóxicos sobre o homem e o meio ambiente.

As indústrias de couro produzem resíduos contaminados com o metal pesado cromo, resultantes das atividades de curtimento e pré-tratamento de couros. Essa problemática decorre da freqüente e necessária utilização de compostos de cromo, visando a melhoria da qualidade do couro.

O setor couro é de extrema importância na economia brasileira, tanto pelo volume de exportações como pela geração de empregos. O Brasil possui o maior rebanho bovino comercializável do mundo, em torno de 195,5 milhões de cabeças anuais (IBGE, 2004), sendo abatidas anualmente cerca de 35 milhões de cabeças de gado (Revista Couro Business, 2004), além de ser um dos maiores parques produtivos em frigoríficos e curtumes.

Segundo o Banco de Desenvolvimento do Extremo Sul (BNDES), nas variáveis geração de emprego e crescimento econômico, o setor ocupa o quarto lugar, sendo responsável pela geração de aproximadamente 700 mil empregos diretos e indiretos (RUPPENTHAL, 2001). O Brasil também está entre os cinco maiores produtores e exportadores de calçados do mundo, ao lado da China, Indonésia e Itália.

Ainda pode-se dizer que o setor couro possui importante efeito multiplicador sobre os setores produtores de plásticos, metais, químico, metal-mecânico, eletroeletrônico e outros.

O processo de curtimento envolve a transformação de pele animal, putrescível em pouco tempo, em um produto final com uma grande durabilidade, denominado couro. Para que esta transformação ocorra, é necessária a utilização de produtos químicos, denominados agentes curtentes, para realizar o processamento da pele em couro, conferindo-lhe, assim, uma elevada estabilidade.

Porém, as indústrias desse setor obtiveram uma imagem negativa para com a sociedade nos últimos anos, no que diz respeito à poluição ambiental. A exigência de uma postura ambiental das empresas é comprovada através da crescente hostilidade de mercados internacionais aos produtos que não satisfazem aos padrões ambientais estabelecidos. É fato indiscutível o advento de medidas legais restritivas, cada vez mais severas, contra produtos contaminados ou provenientes de países que não cuidam adequadamente de seu meio ambiente.

O principal agente poluidor nos curtumes é o cromo, empregado como agente curtente em cerca de 90% das indústrias do setor, sendo que os outros 10% utilizam curtimento vegetal. Geralmente, o cromo é utilizado na forma de sulfato básico de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$), tendo como principal função, acelerar o processo de curtimento, além de reduzir o inchamento do couro em água.

A substituição do cromo no processo de curtimento já foi exaustivamente testada. Até hoje, no entanto, não se desenvolveu nenhuma alternativa de curtimento que se igualasse à sua eficiência de desempenho e de custos (RUPPENTHAL, 2001).

A presença de cromo em efluentes industriais é a principal preocupação das indústrias curtidoras. O uso em larga escala deste metal, utilizado amplamente também em indústrias nas áreas de metalurgia, galvanoplastia, dentre outras, tem resultado em uma liberação considerável deste referido metal, sob a forma de resíduos industriais, para o meio ambiente.

Somente cerca de 60% do cromo é utilizado no processo de curtimento, restando cerca de 40% de cromo não reagido, que é, então, descartado juntamente com os resíduos líquidos, acarretando problemas sérios para sua deposição (ARAVINDHAN *et al.*, 2004).

Quimicamente, o curtimento com cromo consiste na interligação das moléculas de colágeno, principal componente do couro, através dos grupos hidroxila mediante compostos de cromo (III), formando uma camada protetora a qual previne a penetração de água nos poros do couro, evitando sua putrefação (FABIANI *et al.*, 1996).

Os estados de oxidação do cromo variam de -2 à +6, sendo que os estados mais comumente encontrados no meio ambiente são os estados trivalente (+3) e hexavalente (+6) (COTTON, 1988). Em sua forma trivalente, o cromo aparentemente não é tóxico, além de ser essencial como nutriente para os seres humanos (KELLER *et al.*, 1997). Porém, na valência +6, o cromo é altamente cancerígeno e mutagênico (GOCHFELD, 1991).

Na forma de sulfato básico de cromo, o metal se encontra no estado de oxidação +3, considerada sua forma mais estável, apresentando baixa solubilidade em água e mobilidade com o aumento de pH, devido à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Portanto sua deposição não implicaria em maiores riscos ambientais. Porém, ao longo do processo, o seu acúmulo constante, associado a determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas (Mn^{3+} e Mn^{4+}), baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, podem promover a sua oxidação para a forma hexavalente (Cr^{6+}), de alta solubilidade e mobilidade, com características tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microorganismos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA estabelece que a concentração máxima de Cr^{6+} nos efluentes a serem descartados seja inferior a 0,5 p.p.m e para Cr^{3+} seja inferior a 2,0 p.p.m. Portanto, é essencial que os curtumes utilizem técnicas de redução dos níveis de cromo em seus efluentes para um descarte adequado dos resíduos no meio ambiente.

Vários métodos físico-químicos têm sido utilizados para a remoção e recuperação de cromo hexavalente. Dentre estes, a extração líquido-líquido, troca-iônica, adsorção, precipitação/filtração, oxidação/redução e separação por membranas são os mais usuais.

Em particular, o estudo de separação por membranas merece uma atenção especial devido ao fato de apresentar alta capacidade de extração juntamente com uma grande seletividade. Os dois tipos mais comuns de membranas líquidas são membranas líquidas suportadas, formadas por uma matriz polimérica, e membranas líquidas surfatantes (M.L.S).

A técnica M.L.S consiste em uma poderosa ferramenta em processos de separação, pois permite que o soluto extraído seja altamente concentrado na fase receptora. Tem sido aplicada em uma variedade de processos de separação, incluindo remoção de contaminantes a partir de resíduos industriais, fracionamento de hidrocarbonetos, em áreas biomédicas e recuperação e purificação de metais pesados de soluções aquosas (DATTA e BHOWAL, 2001).

Desde sua invenção por LI (1968), a técnica M.L.S tem sido considerada um avanço em relação à extração por solvente para separação e concentração de metais. Essa técnica é baseada no princípio de emulsões múltiplas. Inicialmente, a solução de re-extração, conhecida também como fase interna ou receptora, e a fase membrana são misturadas para formar a denominada emulsão primária. Esta é, então, dispersada em uma fase externa também chamada de fase de alimentação ou fase doadora, solução contendo o(s) soluto(s) a ser(em) extraído(s), formando uma emulsão múltipla.

Em processos M.L.S, a extração e reextração de íons metálicos ocorrem simultaneamente em uma única etapa, diminuindo o tamanho dos equipamentos e a demanda de reagentes, em comparação à extração por solvente convencional, além de oferecer altas taxas de transferência de massa devido às grandes áreas interfaciais disponíveis (PATNAIK, 1995).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudo da extração de Cr^{6+} a partir de soluções sintéticas de dicromato de potássio, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, utilizando-se como extratante a amina terciária tri-n-octilamina (TOA) e o reagente de fase interna hidróxido de sódio (NaOH), visando a redução da concentração dessa espécie em efluentes líquidos provenientes de indústrias de processamento de couro.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Definição do sistema de extração e da proporção entre as fases do sistema M.L.S;
- Avaliação dos efeitos das variáveis: concentrações de extratante e surfatante presentes na fase membrana, concentração de um agente modificador também presente na fase membrana, temperatura, pH da fase externa, tempo de contactação na etapa de permeação, reciclo da fase membrana carregada e avaliação do sistema operando em 2 estágios sobre o percentual de extração de cromo presente inicialmente na fase externa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Couro

Entende-se por couro natural, todas as peles animais que tenham sido tratadas por processo químico chamado curtimento e cujas fibras de sua estrutura foram modificadas com auxílio de produtos químicos naturais ou sintéticos, chamados curtentes.

O couro verdadeiro é um produto natural. Respira, é quente, durável e tem características individuais que fazem com que cada couro seja diferente. O couro sempre manterá as marcas se sua origem natural e essas características podem se mostrar como arranhões, marcas de crescimento, áreas de diferentes densidades de fibra e estrutura de poro de cabelo.

Estas características, observadas nas primeiras etapas de transformação, poderão ser padronizadas nos processos de curtimento, fazendo com que todos os couros se pareçam iguais. Todavia, uma pele nunca será idêntica à outra (ROSA, 2003).

O processo de curtimento do couro pode ser realizado por agentes curtentes inorgânicos ou orgânicos. Dentre os curtentes orgânicos, destaca-se o uso dos extratos tanantes vegetais, sendo os mais comumente utilizados: extrato de quebracho (Argentina e Paraguai), extrato de castanheiro (França e Itália) e extrato de acácia negra, muito comum na África do Sul e Brasil. Ainda dentro dos curtentes orgânicos, destacam-se os curtentes sintéticos, fenólicos, naftênicos, acrilatos e glutaraldeído.

Dentre os produtos inorgânicos, os sais de zircônio, sais de alumínio e sais de ferro podem ser empregados como agentes curtentes. Porém, os sais de cromo ocupam lugar de destaque entre os curtentes.

As principais características do cromo como agente curterente são conferir uma elevada estabilidade hidrotérmica ao couro, ou seja, reduzir a capacidade de inchar em água, manter o couro flexível e leve, além de reduzir o tempo de curtimento.

A crescente preocupação do setor de processamento de couro, mais precisamente das indústrias que produzem couro curtido ao cromo, juntamente com a cadeia subsequente, formada por indústrias de calçados e confecções, em adequar-se às normas internacionais de gestão ambiental, tal como a série ISO 14000, vem estimulando a realização de diversos trabalhos com a finalidade de promover uma destinação adequada aos resíduos sólidos considerados perigosos em função da presença de compostos de cromo.

A principal preocupação no que diz respeito à saúde humana refere-se ao fato de o Cr^{6+} ser um agente carcinogênico (GOCHFELD, 1991). De acordo com KIMBROUGH *et al.* (1999), a toxicidade aos seres humanos incluiria câncer de pulmão, danos ao estômago, fígado e rins, sensibilização e irritação da pele. Contudo, segundo esses autores, evidências médicas, toxicológicas e epidemiológicas sugerem que nem todos os compostos contendo Cr^{6+} são carcinogênicos.

Vários trabalhos realizados seguindo a orientação aceita de tratamento de resíduos perigosos de cromo indicam, em ordem de preferência, a não geração desses resíduos de cromo nos mesmos ou a diminuição do cromo; a reciclagem dos resíduos ou o reaproveitamento do cromo em outros processos; o tratamento físico, químico ou biológico dos resíduos para sua inertização e, por último, a sua deposição em aterros.

Esta última opção, mais utilizada no Brasil em função das dificuldades de garantia de estanqueidade dos mesmos, encontra-se em processo de desativação total pela comunidade europeia desde 2002. No Brasil, a opção por aterros convenientemente licenciados pelo órgão ambiental é utilizada para evitar a deposição dos resíduos em áreas inadequadas, enquanto na União Europeia a alternativa tem sido a incineração.

Como o cromo +3 é largamente empregado em processos industriais de curtimento de couro e galvanoplastia, nos quais, boa parte das quantidades usadas evade-se como resíduo, cuidados especiais são necessários tanto na manipulação durante o processo industrial como no tratamento dos resíduos.

Os resíduos não convenientemente tratados e simplesmente abandonados em corpos d'água, aterros industriais ou mesmo lixeiras clandestinas possuem alto poder de contaminação. Com facilidade, o cromo atinge o lençol freático ou mesmo reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água de cidades.

Se o resíduo é degradado no solo, o cromo permanece e pode ser absorvido por plantas, que, posteriormente, poderão servir de alimento ao homem ou aos animais. Ao atingir o ser humano, apresenta manifestações iniciais discretas, facilmente confundidas com doenças comuns, como enjôo, dor de cabeça, náusea e indisposições. A médio e longo prazo, surgem doenças graves devido ao acúmulo de cromo no organismo, como tumores, quase sempre irreversíveis (Revista Tecnicouro, 2003).

Para avaliar o impacto dos efluentes contendo cromo, é conveniente conhecer as concentrações de cromo que podem ser esperadas como “*background*” natural. Em princípio todos os elementos químicos estão presentes em todas as rochas naturais, porém em concentrações mínimas.

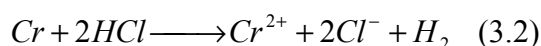
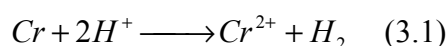
Em serpentinitos, as concentrações de cromo costumam ser maiores. O cromo antropogênico é introduzido ao meio ambiente tanto como resíduo da produção (indústria química, galvanização, curtumes) como em produtos descartados (roupas, sapatos, outros produtos tingidos com pigmentos de cromo, madeira tratada).

Compostos de cromo também são usados na construção (tintas), impressão (processos de reprodução fotomecânicos), fósforos e fogos artificiais, fitas cassete e em algumas memórias magnéticas em computadores. Sais de cromo também são utilizados como anticorrosivos e algicidas.

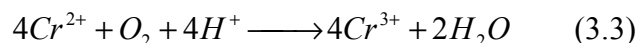
Quando se fala em fabricação de couro, existem duas preocupações ecológicas importantes: a primeira diz respeito ao processo em si, uma vez que da pele esfolada até o produto acabado podem ocorrer aproximadamente 24 reações químicas. O segundo ponto é o tratamento do resíduo industrial, pois toda gama de substâncias, incluindo a incidência cada vez mais contestada de metais pesados (neste caso, o cromo), segundo a norma brasileira NBR-10004 da ABNT, são classificados como resíduos classe I – perigosos, necessitando de tratamento e disposição específica, que precisam passar por tratamento adequado dentro da planta, antes do despejo em rios e mananciais (Revista Química e Derivados, 2003).

3.2 Cromo

O cromo é um metal branco, cristalino e não consideravelmente dúctil ou maleável. Possui massa molar de 51,996 g/mol e funde em torno de 1.765 °C. O metal é solúvel em ácido clorídrico diluído ou concentrado. Na ausência de ar, formam-se íons cromo (II):



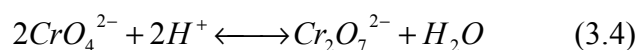
Na presença do oxigênio atmosférico, o cromo é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente:



Em soluções aquosas, o cromo forma quatro tipos de íons: os cátions cromo (II) e (III) e os ânions cromato (CrO_4^-) e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), no qual o cromo tem um estado de oxidação +6. Os íons Cr^{2+} são derivados do óxido de cromo (II) CrO. Esses íons formam soluções de cor azul. Os íons cromo (II) são muito instáveis, já que são fortes agentes redutores – eles decompõem mesmo a água, lentamente, com a formação de hidrogênio. O oxigênio atmosférico oxida-os facilmente a íons cromo (III).

Os íons Cr^{3+} são estáveis e são derivados do trióxido de cromo, Cr_2O_3 . Em solução, eles são verdes ou violetas. Nas soluções verdes, estão presentes o complexo pentaquomonoclorocromato (III), $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, ou o complexo tetraquodíclorocromato, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$. Nas soluções violetas, o íon hexaquocromato (III), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ está presente.

Nos ânions cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o cromo é hexavalente com um estado de oxidação +6. Esses íons são derivados do trióxido de cromo, CrO_3 . Os íons cromato são amarelos, enquanto os dicromatos têm uma cor laranja. Os cromatos são facilmente transformados em dicromatos por adição de ácido:



A reação é reversível. Em soluções neutras (ou alcalinas), o íon cromato é estável, enquanto, em soluções ácidas, os íons dicromato serão predominantes. Os íons cromato e dicromato são fortes agentes oxidantes (VOGEL, 1981).

O cromo trivalente (Cr^{3+}) é essencial do ponto de vista nutricional. Não é tóxico, sendo pouco absorvido no organismo. Já o cromo hexavalente (Cr^{6+}) é altamente tóxico, afetando seriamente os rins e o sistema respiratório. Embora não esteja claramente definido o nível de “não-efeito” do Cr^{3+} , outros estudos sugerem que a ingestão máxima de 0,5 mg/L evitaria riscos à saúde (Revista Tecnicouro, 2003).

O cromo é um elemento essencial para a vida animal. A deficiência de cromo pode ocorrer em casos extremos em seres humanos (KELLER *et al.*, 1997). Diversas doenças têm sido associadas com uma deficiência de cromo: certas formas de diabete, arteriosclerose, problemas do crescimento, catarata ocular e menor tolerância à glicose.

Considera-se que o cromo na sua forma hexavalente é entre 100 e 1000 vezes mais tóxico que no estado de oxidação trivalente. A dose fatal para seres humanos é 0,5 – 1,0 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). A absorção através da pele pode ser importante.

Uma certa quantidade de cromo está contida na alimentação humana, na água, cerveja e no vinho. Os vegetais, os germes de trigo, pimenta negra, levedura de cerveja, fígado bovino e queijo contêm esse metal em forma biologicamente ativa, prevenindo casos de deficiência de cromo.

A quantidade máxima diária recomendada para consumo humano (200 mg) corresponde aproximadamente ao consumo de 500 g de cereais, o que mostra que só em condições muito extremas poderá aparecer deficiência de cromo em seres humanos. A adição de cromo a alimentos ou medicamentos é proibida (KELLER *et al.*, 1997).

3.3 Indústria do Couro

A arte de curtir couros é bem antiga. Nossos antepassados retiravam as peles dos animais e colocavam em contato com cascas de árvores durante um longo período a fim de torná-las imputrescíveis. Com o passar do tempo, essa técnica foi sendo aperfeiçoada e o material curtente contido nas cascas de árvores, tanino, passou a ser industrializado, sendo o primeiro material curtente utilizado largamente.

Por um bom período, os couros foram curtidos apenas ao tanino, existindo ainda, curtumes que utilizam o tanino como curtente. É um material orgânico natural, de mais fácil manejo no que se refere à poluição ambiental. Porém as características conferidas ao couro curtido ao tanino não estavam atendendo às exigências do mercado (ROSA, 2003).

A necessidade de um couro mais flexível, mais macio, com maior resistência à temperatura e com menor tempo de processo forçou a indústria a desenvolver novos processos de curtimento. A partir de então, a indústria começou a desenvolver o curtimento ao cromo, um material curtente a base de produtos químicos como dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e o dicromato de sódio ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$), onde o cromo hexavalente era reduzido a cromo trivalente no próprio curtume, pois somente nesta valência o cromo tem poder curtente. Essa técnica oferecia risco ambiental uma vez que poderia sobrar na reação um residual de cromo hexavalente. Hoje existem no mercado produtos comerciais à base de trióxido de cromo (Cr_2O_3), ou seja, somente cromo trivalente.

As peles processadas nos curtumes para produção de couro podem ser de animais de várias espécies, tais como: bovino, caprino, suíno, etc. Estas peles vão se transformar em couros, que são matéria prima para calçados, cintos, bolsas, roupas, estofados e uma infinidade de outros artigos.

Os mais comuns são curtumes de peles bovinas, pela maior facilidade de aquisição da matéria-prima e boas características conferidas aos couros vacuns para a posterior fabricação dos diversos artigos, como tamanho, resistência, espessura, etc.

Os curtumes podem ser caracterizados de acordo com sua etapa de processamento de couro:

- **Curtume de *Wet Blue*:** desenvolve o primeiro processamento de couro, qual seja, logo após o abate, o couro salgado ou em sangue é despelado, graxas e gorduras são removidas (etapa denominada depilação e caleiro) e há o primeiro banho de cromo e o couro passa a exibir um tom azulado e molhado, daí o nome *wet blue*.
- **Curtume Integrado:** realiza todas as operações, processando desde o couro cru até o couro acabado.
- **Curtume de Semi-Acabado:** utiliza como matéria-prima o couro *wet blue* e o transforma em couro *crust* (semi-acabado).
- **Curtume de Acabamento:** transforma o couro *crust* em couro acabado.

Os couros cru, *wet-blue* e semi-acabado podem ser considerados como bens do tipo *quasi-commodity*, entretanto, o couro acabado oferece possibilidade para diferenciação de produto.

3.4 Situação Atual do Mercado Coureiro no Brasil

Na Figura 3.1 é apresentada a distribuição geográfica dos curtumes no Brasil. Observa-se que, a maioria dos curtumes concentra-se nas regiões Sul (40,6 %) e Sudeste (35,3 %). Essas duas regiões juntas assumem papel de destaque na indústria coureira, uma vez que detêm 75,9 % dos curtumes do Brasil. Na região Sul, o estado do Rio Grande do Sul possui aproximadamente 220 curtumes (AICSUL, 2004). Na região Sudeste, o estado de São Paulo possui a maior quantidade de curtumes desta região, com cerca de 191 curtumes, enquanto que o estado de Minas Gerais possui cerca de 91 curtumes (SINDIPELES, 2004).

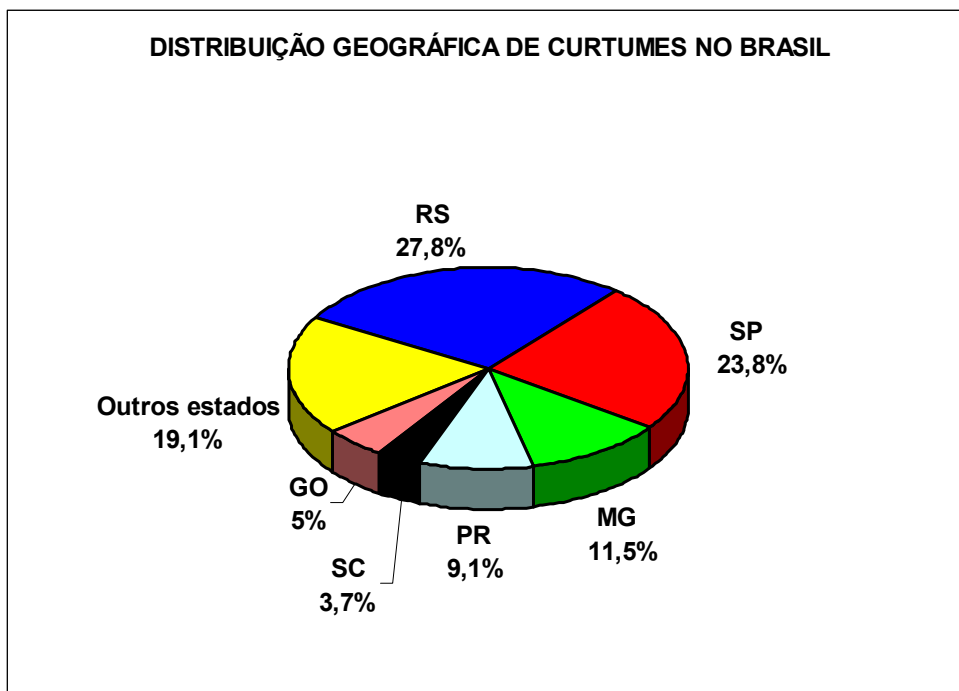


Figura 3.1 - Distribuição geográfica do número de curtumes nas diferentes regiões do Brasil (RAIS – MINISTÉRIO DO TRABALHO)

O Brasil é um dos principais países produtores de carne bovina, e seu rebanho tem evoluído, contínua e positivamente, tendo passado de 11,13% (participação no rebanho mundial), em 2001, para 11,59%, em 2003. Segundo o IBGE, no final de 2004, o rebanho bovino brasileiro ultrapassou o número de habitantes, com cerca de 195 milhões de cabeças. Enquanto o rebanho brasileiro cresce e se expande territorialmente, o mundial se mantém estável ao redor de 1,5 bilhão de cabeças, como apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Mercado mundial de couro bovino

Indicador	2001	2002	2003
*Rebanho bovino mundial	1.519,88	1.526,71	1.532,17
*Rebanho bovino brasileiro	169,10	173,30	177,60
Rebanho Brasil/Mundo (%)	11,13	11,35	11,59
**Produção de couro mundial	323,29	327,44	329,75
**Produção brasileira de couros	33,50	34,50	35,50
Produção de Couro Brasil/Mundo (%)	10,36	10,54	10,77

* Milhões de cabeças

** Milhões de couros

Fonte: Revista Couro Business, 2004

O Conselho Nacional de Pecuária de Corte (CNPC) projetou um rebanho de 220 milhões de cabeças para o ano de 2010, passando o consumo interno de carne de 34,6 kg/ano para 45,0 kg/ano, conforme pode ser observado na Tabela 3.2.

O maior número de cabeças de gado está na região Centro-Oeste (cerca de 35% do rebanho total). A região Sudeste possui o segundo maior rebanho, com 33.500 mil cabeças (23% do total), que vem declinando ano a ano. As regiões que apresentaram aumento no número de seu rebanho no período que vai de 1989 a 1998 foram o Norte e o Centro-Oeste, alcançando taxas de crescimento acumuladas de 21% e 11%, respectivamente, naquele período.

A região Sul, que detém o terceiro maior rebanho (16% do total), vem perdendo participação no total nacional. Em 2000, o rebanho dos Estados de Minas Gerais, Mato Grosso, Goiás e Mato Grosso do Sul, totalizou 70,7 milhões de cabeças, quase a metade do rebanho brasileiro.

Tabela 3.2 – Evolução prevista do rebanho Brasileiro

Discriminação	Brasil, 2000	Brasil, 2010
Rebanho	165 milhões	220 milhões
Abate	30 milhões (18,0%)	48 milhões (21,8%)
Consumo de carne per capita	34,6 kg/ano	45,0 kg/ano
Estabelecimentos pecuários	1,8 milhões	1,8 milhões
Indústrias frigoríficas	750	750
Carne para exportação	450 mil ton/ano	1.200 mil ton/ano

FONTE: CNPC - 1999

As exportações totais brasileiras atingiram o valor de US\$ 43,3 bilhões no primeiro semestre de 2004, apresentando aumento de 31,2% em relação ao mesmo período no ano anterior 2003.

No setor curtidor, as exportações brasileiras de couros e peles atingiram US\$ 630 milhões (1,5% das exportações totais do Brasil), com crescimento de 23,7% em relação a 2003. Se considerarmos somente couros bovinos, as exportações alcançaram US\$ 611 milhões (97% do total de couros e peles exportados), conforme pode ser observado na Tabela 3.3.

Considerando apenas as exportações de couro bovino, os couros *Wet Blue* e acabados apresentaram significativo aumento nas exportações em relação ao mesmo período de 2003. As exportações de couro acabado apresentaram, no primeiro semestre de 2004, aumento de 44,8% (em volume) e de 37,5% (em valor).

Já as exportações de couro bovino *Wet Blue* apresentaram crescimento de 33,8% (em volume) e de 19,9% (em valor), conforme pode-se ver na Tabela 3.4. Os principais destinos dos couros brasileiros são Itália, Hong Kong, China e Taiwan.

Tabela 3.3 – Exportações de Couro Bovino – Janeiro a Junho de 2004

Couro	2003		2004		Variação 2004/2003 (%)	
	Nº Couros	US\$	Nº Couros	US\$	Nº Couros	US\$
Salgado	139.558	1.389.957	100.130	918.641	-28,3%	-33,9%
Wet Blue	6.356.377	195.859.046	8.502.984	234.797.533	33,8%	19,9%
Crust	1.239.282	87.823.744	1.186.735	82.121.614	-4,2%	-6,5%
Acabado	2.622.158	213.305.010	3.797.863	293.281.614	44,8%	37,5%
TOTAL	10.357.375	498.377.757	13.587.712	611.119.784	31,2%	22,6%

Fonte: SECEX/AICSUL

Tabela 3.4 – Exportações Brasileiras de Couro Bovino *Wet Blue* – Janeiro a Junho de 2004

País	2003		2004	
	Número	US\$	Número	US\$
Itália	7.205.284	108.915.345	8.209.463	115.071.393
China	901.797	13.429.617	2.971.817	41.859.297
Hong Kong	1.569.167	23.821.822	2.080.493	31.420.361
Taiwan	394.039	6.232.002	746.698	11.777.385

Fonte: SECEX/CICB

3.5 Processo Produtivo de Couro

O processamento de peles em couros é composto de uma série de etapas físicas, químicas e mecânicas. Durante cada etapa são gerados diversos tipos de resíduos (gasosos, líquidos e sólidos) a serem tratados e dispostos de acordo com a legislação. De acordo com CLAAS e MAIA (1994), a transformação das peles em couro pode ser resumida em quatro etapas principais:

- A conservação das peles: para evitar a autólise e a decomposição por microorganismos, até o momento de seu processamento;
- As operações de ribeira: que promovem a limpeza e eliminação de todos os componentes que não irão constituir o produto final que é o couro;
- O curtimento: a pele limpa e isenta de todos os materiais que não interessam no produto final é, então, submetida a reações com diferentes produtos, denominados agentes curtentes;
- Acabamento e acabamento final: etapa que engloba todos os processos e operações que se seguem ao curtimento, aí incluídos os processos de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe, e todas as operações de acabamento final.

Em função dessas operações pode-se afirmar que o couro passa por quatro estágios, conforme pode ser visto na Figura 3.2.

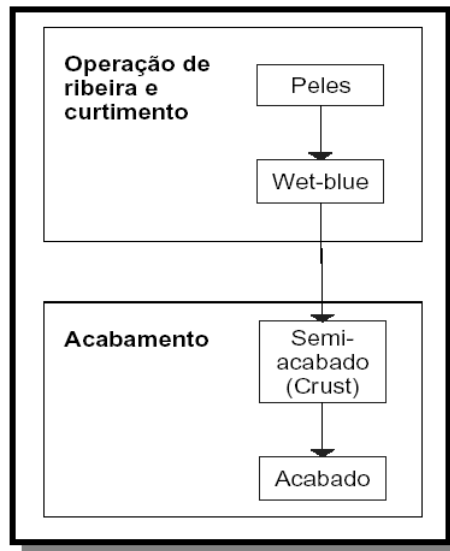


Figura 3.2 – Estágios de transformação da pele em couro.

O diagrama de blocos do processo de produção de couro encontra-se representado na Figura 3.3 (RUPPENTHAL, 2001):

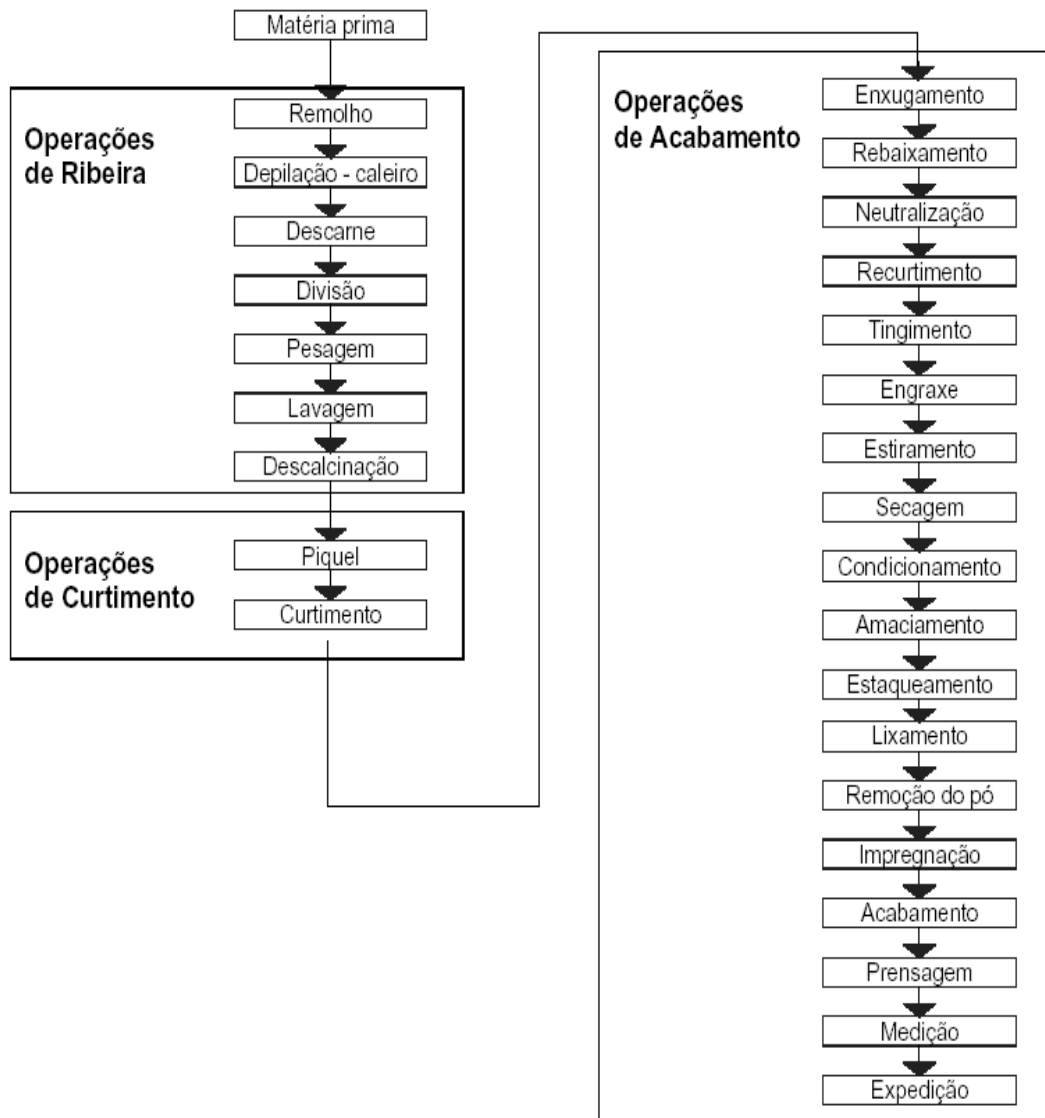


Figura 3.3 – Fluxograma simplificado do processo produtivo da indústria do couro.

Todas as etapas do processo de produção de couro são geradoras de efluentes. Porém, nesse trabalho, serão abordadas apenas as etapas de ribeira e curtimento, pois será a partir da etapa de curtimento, que o cromo é introduzido, gerando, portanto, efluentes contendo esse metal.

A seguir, tem-se um resumo das operações de ribeira e de curtimento para conhecimento dessas etapas do processo produtivo com maior detalhamento.

3.5.1 Operações de Ribeira

Remolho

O remolho pode ser conceituado como processo de limpeza e reidratação das peles, buscando devolver à pele as características de umidade e limpeza que ela apresentava logo após o abate. O processo de remolho tem quatro objetivos fundamentais: interromper a conservação da pele e retorná-la, o máximo possível, ao estado de pele fresca; restabelecer o teor de água da pele uniformemente em toda a sua superfície e espessura; eliminar proteínas solúveis em água (sangue, albuminas, etc.) e sujidades (como sujeiras e esterco) e também de preparar as peles adequadamente para a operação seguinte, denominada etapa de caleiro.

Depilação/caleiro

Neste processo é feita a remoção do pêlo através da ação química e mecânica. Outra função é a abertura da estrutura fibrosa, proporcionando maciez e limpeza interna da pele. A correta abertura da estrutura fibrosa do pele é muito importante para garantir um bom descarte e divisão e para que haja uma boa penetração de produtos químicos, dentre estes, está o cromo, adicionado na etapa de curtimento. Nesta etapa é utilizado hidróxido de cálcio (cal) em excesso evitando com que a pele absorva água e possa desentrelaçar as fibras, ajudando a controlar o inchamento e fornecendo uma maior resistência à pele na etapa de divisão. Também ocorre a elevação do pH (em torno de 12-13), cujo aumento não deve ser brusco, para evitar o inchamento excessivo da pele.

Descarne

O descarne é realizado em máquina de descarnar que tem por objetivo remover as sujeiras e gorduras aderidas ao lado do carnal da pele (tecido subcutâneo e adiposo). Sua finalidade é facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores.

Divisão

Em seguida ao descarne, a pele é submetida à divisão em duas camadas: a camada superior (flor) e a inferior (raspa). Deve-se observar que há perda da espessura das camadas assim obtidas em etapas posteriores. Por esta razão, a espessura da divisão deve ser 25% maior que a desejada no material pronto.

Desencalagem

Este processo tem como principal objetivo remover as substâncias alcalinas depositadas ou quimicamente combinadas à pele (cal). Na desencalagem, são utilizados agentes que reagem com a cal, dando origem a produtos de grande solubilidade facilmente removíveis por lavagem. Nesta etapa já inicia-se a redução do pH preparando a pele para as etapas seguintes de piqué e curtimento.

Purga

A purga é a última etapa de limpeza da pele, onde serão removidos todos os produtos químicos que foram adicionados até então, e de substâncias prejudiciais ao couro, como restos de pêlo, gordura, etc. que não farão parte do produto final. Peles não submetidas a tratamento de purga apresentam falta de maciez, com acentuação de certos defeitos nas operações complementares. A partir deste ponto pode-se considerar que a pele está totalmente limpa, ou seja, nas etapas seguintes a pele apenas receberá produtos químicos e nada mais será retirado.

3.5.2 Operações de Curtimento

Píquel

O píquel tem por objetivo principal preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração do agente curtente cromo, que será introduzido na etapa seguinte, denominada curtimento. Para tal, o píquel deve acidificar a pele. É iniciada também a redução do pH (valor final deve ser inferior a 3,0) com a utilização de ácidos, onde estes devem ser adicionados lentamente para evitar choque de pH, inchamento excessivo e até mesmo queima da flor. A operação de píquel é muito importante, pois couros mal piquelados apresentam problemas de atravessamento e distribuição do cromo, além de prejudicar a resistência do produto final.

Curtimento

O curtimento, Figura 3.4, é um processo que consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível, ou seja, a transformação da pele em couro devido a ação do cromo modificando a estrutura das protofibrilas do colágeno, propiciando um entrelaçamento de tal maneira que impeça a penetração de água, evitando assim a ação de microorganismos. Essa etapa é um dos pontos de maior contaminação de cromo em processos tradicionais. A contaminação se dá através de (Revista do couro, 2003):

- ✓ Banho residual;
- ✓ Lavagem do fulão para reinício do processo;
- ✓ Pesagem do cromo;
- ✓ Adição de cromo no fulão;
- ✓ Vazamento de fulão;
- ✓ Lavagem do chão.

Para curtimentos ao cromo, nos processos convencionais, são usados teores em torno de 2,0 a 3,0% de Cr_2O_3 em relação à massa de peles, adicionados a banhos novos, com 50% de água, ou no mesmo banho do píquel.



Figura 3.4 – Processo de curtimento. Após este processo o couro encontra-se no seu primeiro estágio de venda, *Wet Blue*.

A partir da operação de curtimento, as operações subseqüentes são consideradas operações de acabamento e acabamento final, denominadas: enxugamento, rebaixamento, neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe, e as operações de acabamento final, que podem variar muito de curtume para curtume, denominadas: secagem, condicionamento, amaciamento, estaqueamento, recorte, lixamento, desempoamento, impregnação, acabamento, prensagem e medição.

3.6 Caracterização dos Resíduos Líquidos Gerados no Processo Industrial

Os vários segmentos da indústria de peles e couros implicam em uma diferença acentuada no que se refere às características dos resíduos líquidos. Indústrias que processam peles somente até a etapa de curtimento geram um efluente de características muito diferentes das que processam, por exemplo, do recurtimento até o acabamento.

Na Tabela 3.5 é apresentada a média dos parâmetros de um efluente líquido homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo e não recicla banhos residuais (CLAAS e MAIA, 1994).

Tabela 3.5: Caracterização de efluente sem reciclagem

Parâmetro	Concentrações
DBO	2.350 mg O ₂ /L
DQO	7.250 mg O ₂ /L
Sólidos Sedimentáveis	90 mL/L
Sulfeto	26,0 mg/L
Cromo Total	94,0 mg/L
pH	8,6

Já na Tabela 3.6, apresenta-se a média dos parâmetros de um efluente homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo e recicla os banhos de caleiro e curtimento.

Tabela 3.6: Parâmetros médios encontrados nas características de resíduos de curtumes que processam curtimento ao cromo e reciclam os banhos de caleiro e curtimento.

Parâmetro	Concentrações
DBO	1.800 mg O ₂ /L
DQO	4.000 mg O ₂ /L
Sólidos Sedimentáveis	21 mL/L
Sulfeto	10,0 mg/L
Cromo Total	15,0 mg/L
pH	7,5

SELBACH *et al.* (1991) fizeram um levantamento das variações freqüentemente encontradas nos efluentes de curtumes, conforme mostrado na Tabela 3.7. Os teores de cromo nos efluentes normalmente ficaram compreendidos entre 90 e 125 ppm.

Tabela 3.7 - Variação normalmente encontrada nas características de resíduos de curtumes.

CARACTERÍSTICA	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO
DBO	500 mg O ₂ /L	1.600 mg O ₂ /L
DQO	2.500 mg O ₂ /L	3.600 mg O ₂ /L
Enxofre	240 mg/L	1.700 mg/L
Cromo	90 mg/L	125 mg/L
pH	3,2	13,1

Fonte: SELBACH *et al.* (1991)

A Resolução N° 20/1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, estabelece nos seus artigos 19 e 21 o seguinte:

Art.19 – Nas águas das Classes 1 a 8 serão tolerados lançamentos de despejos, desde que, além de atenderem ao disposto no Art. 21 desta Resolução, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

Art. 21 – Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições:

- pH entre 5 e 9;
- temperatura: inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;
- materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff;
- regime de lançamento com vazão média de até 1,5 vezes de atividade diária do agente poluidor;
- valores máximos admissíveis das substâncias segundo a Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Valores máximos admissíveis de metais

ELEMENTO	LIMITE
Arsênio	0,5 mg/L As
Cádmio	0,2 mg/L Cd
Chumbo	0,5 mg/L Pb
Cobre	1,0 mg/L Cu
Cromo Hexavalente	0,5 mg/L Cr
Cromo Trivalente	2,0 mg/L Cr
Estanho	4,0 mg/L Sn
Ferro Solúvel	15,0 mg/L Fe
Manganês Solúvel	1,0 mg/L Mn
Mercúrio	0,01 mg/L Hg
Níquel	2,0 mg/L Ni
Prata	0,1 mg/L Ag
Zinco	5,0 mg/L Zn

Fonte: CONAMA (Nº 20/1986)

Para o cromo trivalente, o teor permitido por lei pode chegar até 2,0 ppm e para o caso do cromo hexavalente, pode atingir um limite máximo de 0,5 ppm para seu descarte.

Considerando-se um valor médio de cromo no efluente de 100 ppm, e supondo que todo o cromo presente nos resíduos seja oxidado em sua forma hexavalente, a adição direta de 5,0 L de resíduo contendo cromo nessa concentração (100 ppm) em 1 m³ de água já seria suficiente para atingir o limite permitido por lei, conforme a equação (3.5):

$$100 \frac{mg}{L} Cr^{6+} \times 5,0L = 500mgCr^{6+} = \frac{500mg}{1000L} Cr^{6+} = 0,5 \frac{mg}{L} Cr^{6+} \quad (3.5)$$

Esses cálculos, embora grosseiros, servem para ilustrar por que esses resíduos não devem ser aplicados diretamente nos corpos d'água, necessitando de um destino final adequado.

Segundo levantamento de CHERNICHARO e VAN VLIET (1996) nos efluentes líquidos de um grupo de 49 curtumes de tamanho médio de Minas Gerais, estavam sendo descarregados cerca de 1.400 kg de cromo por dia. Por tonelada de pele crua, obtém-se cerca de 100 kg de resíduo contendo cerca de 4 kg de cromo.

A quantidade de resíduos sólidos contendo cromo é estimada em 32.400 kg/dia. Supondo um teor de cromo de 4%, resulta uma quantidade adicional de cerca de 1.300 kg/dia de cromo descarregado.

Conforme descrito nos itens anteriores, o emprego de cromo trivalente, na forma de trióxido de cromo, tem sido utilizado como agente curtente na grande maioria dos curtumes. Tendo em vista a necessidade de se utilizar processos para extração e ou recuperação deste cromo em resíduos industriais, a seguir serão descritas algumas das técnicas normalmente empregadas em indústrias para tratamento de resíduos.

3.7 Processos de Separação Utilizados para Tratamento de Efluentes Industriais

Existem inúmeros processos que podem ser aplicados no tratamento de efluentes gerados nas indústrias que trabalham com metais pesados, dentre os quais podem ser citados a precipitação química, cementação, extração líquido-líquido e processos de separação com membranas.

3.7.1 Precipitação

Geralmente é realizada para remoção de metais pesados em efluentes industriais. Embora este método seja operacionalmente bastante simples e economicamente viável, seu principal problema é a quantidade de lama gerada. Além disso o efluente pode apresentar concentrações residuais dos metais acima das normas previstas por lei, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Diversas variáveis afetam diretamente as características do precipitado, tais como: pH, concentração dos reagentes, tempo de reação e possíveis efeitos dinâmicos no recipiente onde se processa a precipitação. Podem ser citados, ainda, outros fatores, como o tamanho e o estado de agregação das partículas, por exemplo. A natureza do precipitado depende essencialmente das etapas básicas de cristalização: supersaturação, nucleação, crescimento dos cristais e agregação.

Definida como uma operação unitária, a precipitação é largamente utilizada em processos hidrometalúrgicos, tais como a recuperação de metais e purificação de soluções. Devido ao fato deste método ter uma significativa aplicação industrial, a operação de precipitação tem como objetivo a recuperação de um produto a partir de uma mistura de vários componentes ou mesmo a remoção de impurezas indesejáveis ao processo.

A forma dos precipitados pode ser alterada durante a precipitação devido a condições operacionais. Altas taxas de aquecimento e resfriamento, por exemplo, conduzem a altas taxas de supersaturação e de nucleação, promovendo altas densidades populacionais e, conseqüentemente, o aumento da taxa de agregação. Condições de supersaturação muito elevadas podem promover o crescimento de partículas amorfas, enquanto baixas condições de supersaturação implicam no crescimento de partículas micro-cristalinas.

Portanto, o controle das etapas de cristalização é muito importante, tendo em vista que pode acarretar a formação de precipitados mais facilmente removíveis da solução onde foram inicialmente gerados.

O processo de precipitação pode ocorrer de dois modos: contínuo ou em batelada. Na precipitação contínua, as condições no precipitador não variam com o tempo, o que permite melhor controle sobre o nível de supersaturação através do ajuste das taxas de fluxo, tempo de residência e taxa de agitação. Já na precipitação em batelada, a taxa de cada uma das etapas de cristalização varia com o tempo e, portanto, fenômenos diferentes podem dominar em tempos distintos. Além disso, o grau de controle a ser aplicado é limitado (BOCARD, 2004).

3.7.2 Extração Líquido – Líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica freqüentemente empregada nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia e metalúrgica. O objetivo é separar espécies de interesse, presentes inicialmente em uma fase líquida, através da adição de um segundo líquido, imiscível ou parcialmente miscível com relação ao primeiro, com o qual tais espécies possuam maior afinidade. Esta separação pode ser física ou química. Na separação física, as espécies são extraídas apenas com base em sua solubilidade em relação aos dois líquidos, ao passo que a separação química envolve uma reação química específica na interface líquido-líquido. Neste último caso incluem-se os processos de extração de espécies metálicas, cujo esquema de separação hidrometalúrgica, utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido, é mostrado na Figura 3.5 (MANSUR, 2004).

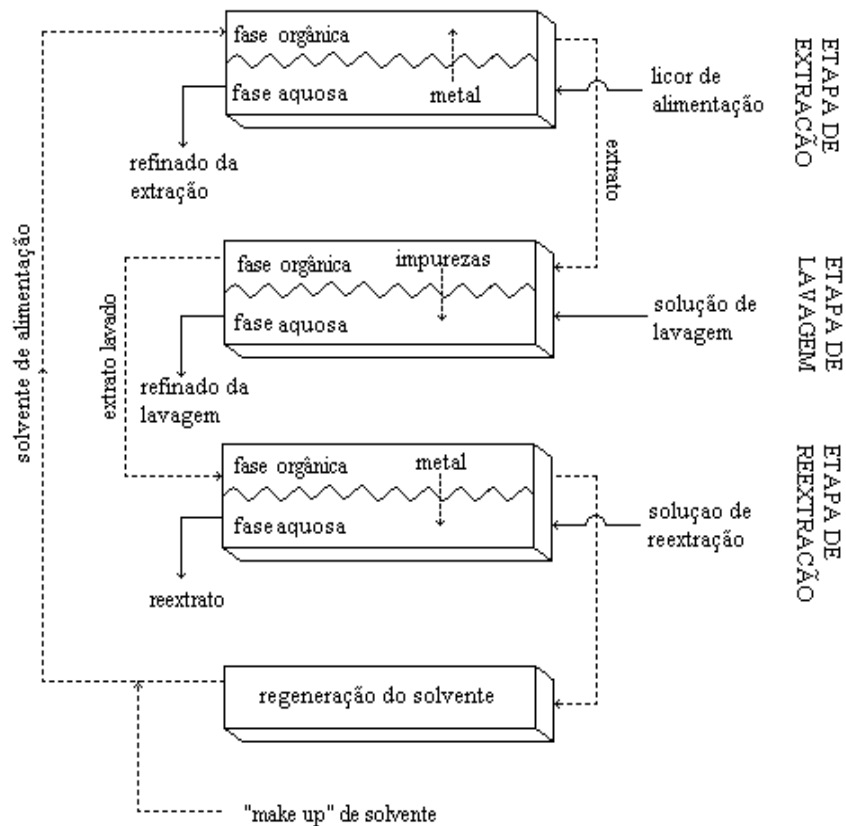


Figura 3.5 - Esquema da separação de espécies metálicas por ext. líquido-líquido.

A primeira etapa, denominada extração, consiste em misturar uma solução aquosa com um solvente orgânico adequado para permitir a transferência da(s) espécie(s) metálica(s) entre as fases líquidas. Esta contactação se dá por um tempo suficiente para que as fases atinjam uma condição de equilíbrio ou próxima a esta. Em seguida, a fase aquosa, então empobrecida no(s) metal(is) de interesse, denominada de refinado da extração, é separada e encaminhada para tratamento posterior ou descartada. A fase rica nestas espécies, denominada extrato, pode alimentar uma etapa intermediária de lavagem, para a remoção de impurezas co-extraídas durante a etapa de extração, ou ser enviada diretamente para a etapa de reextração, onde ocorre a recuperação das espécies para uma fase líquida adequada, produzindo uma solução purificada que pode ser encaminhada para uma etapa posterior de concentração. O solvente é, então, reciclado de volta à etapa de extração, fechando o circuito. Caso seja necessário, este deve ser tratado em uma etapa de regeneração do solvente antes de voltar à extração, enquanto perdas de solvente devem ser repostas mediante um *make-up*.

Como a eficiência da separação de uma dada espécie por extração líquido-líquido depende fundamentalmente da forma na qual as fases líquidas entram em contato entre si, diversos equipamentos são disponíveis. Segundo a literatura, verifica-se a existência de mais de 25 tipos de extratores em uso industrial, classificando-os em quatro categorias principais: misturadores-decantadores, centrífugas, colunas sem agitação e colunas agitadas.

A descrição de cada equipamento, além dos métodos de seleção dos mesmos para aplicações diversas, encontram-se disponíveis na literatura (LO *et al.*, 1983; SCHWEITZER, 1988; GODFREY e SLATER, 1994). Estes métodos de seleção constituem ferramentas importantes na avaliação preliminar de equipamentos. Mesmo assim, sua seleção apropriada requer o estudo detalhado das características do processo, sendo a decisão final baseada na viabilidade técnica e econômica, incluindo, também, considerações sobre segurança e variáveis que influenciam no processo, como: temperatura das fases e pH.

3.7.3 Processos de Separação por Membranas

Existem várias técnicas de separação que utilizam membranas semipermeáveis para a purificação e separação de inúmeras espécies químicas, apresentando, em muitos casos, maior eficiência e menor custo do que os processos convencionais como a precipitação, a extração por solvente e a destilação. Vantagens adicionais da utilização de membranas estão relacionadas à obtenção do produto sem a necessidade de mudança de fase, reduzindo o consumo de energia e a possibilidade de realizar o processo à temperatura ambiente, permitindo a separação de soluções termossensíveis sem que haja degradação ou alteração química de seus constituintes (SALUM, 1998).

De uma forma geral, pode-se definir uma membrana como uma interface que separa duas fases e restringe o transporte de espécies químicas de forma seletiva. Dentro deste amplo conceito existe uma grande diversidade de membranas, com características particulares ao processo de separação aos quais são destinadas. Uma membrana pode ser homogênea ou heterogênea, sólida ou líquida, carregar íons ou possuir habilidades complexantes, apresentando espessuras que podem variar de menos de 100 nm até mais de 1 cm (STRATHMANN, 1990). A seleção da membrana apropriada a um dado processo de separação irá depender de fatores como a natureza dos constituintes na mistura, o volume de solução a ser separado, o grau de separação requerido e o custo.

A separação dos componentes de uma mistura nos processos que utilizam membranas é resultante da diferença entre as taxas de transporte das espécies químicas através da membrana. A magnitude do fluxo que se estabelece, devido à existência de uma força-motriz presente entre as interfaces da membrana, depende da concentração e mobilidade da espécie dentro da membrana. O transporte de massa através da membrana pode ocorrer por difusão de moléculas individuais ou convecção, cujos mecanismos podem ser induzidos por gradientes de concentração, pressão, temperatura ou potencial elétrico (STRATHMANN, 1990).

Basicamente, as membranas líquidas podem ser preparadas sob duas formas distintas. Na primeira, a barreira líquida seletiva é estabilizada como um filme fino, por um surfatante em uma emulsão e estabelece o sistema conhecido como membrana líquida surfatante. Na segunda, uma estrutura polimérica microporosa é preenchida com a fase que constitui a membrana líquida, originando a membrana líquida suportada, conforme trabalhos de CHAUDRY *et al.* (1997).

Em ambos os casos podem ser adicionados compostos à membrana líquida que promovam o transporte seletivo do componente de interesse através da formação de um complexo soluto-transportador. A adição do transportador ao sistema acelera a transferência de massa através da membrana e é denominado transporte facilitado (STRATHMANN, 1990).

3.7.4 Membranas Líquidas Surfatantes (M.L.S)

A técnica de extração por membranas líquidas surfatantes (M.L.S) foi inicialmente desenvolvida por Norman N. LI em 1968, e resultou em uma planta piloto para recuperação de metais na década de 70.

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para aplicação da técnica de MLS, entre as quais estão o fracionamento e recuperação de hidrocarbonetos (LI, 1971), a recuperação e concentração de íons metálicos em processos industriais (SALUM, 1998; CHAUDRY, 1997; DRAXLER e MARR, 1986), ácidos fracos como ácido cítrico (KONZEN, 2000; BOEY *et al.*, 1987), ácido láctico (TRINDADE, 2002) e diferentes aplicações nas áreas bioquímica e biomédica.

Tendo como principal objetivo aumentar a estabilidade da membrana e também a área para a permeação, preparou-se uma emulsão entre a solução contendo o surfatante e a fase de alimentação. Tal modificação no sistema permitiu a obtenção de glóbulos com várias gotículas internas, com diâmetro de aproximadamente 0,01 mm, favorecendo a transferência de massa, porém dificultando a quebra da membrana. Este novo problema foi resolvido utilizando-se técnicas de aquecimento ou coalescência eletrostática para promover a recuperação da fase encapsulada na emulsão (LI, 1971).

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva entre duas fases. O modo pelo qual o transporte seletivo de material ocorre entre essas duas fases pode variar de acordo com as propriedades químicas e estruturais da membrana e com a natureza das interações entre a superfície da membrana e a fase através da qual o transporte ocorre.

A técnica de separação de membranas líquidas surfatantes tem como princípio a permeabilidade seletiva da membrana ou película imiscível existente entre a fase de alimentação, que contém o soluto que se deseja purificar e/ou concentrar, e a fase receptora, que irá armazenar o soluto extraído.

A seletividade é proveniente das diferentes taxas de difusão dos componentes presentes na alimentação através da membrana, e que são induzidas pela diferença de potencial químico entre as suas interfaces. O gradiente de potencial químico é a força-motriz do sistema e pode ser, muitas vezes, representado pela diferença de concentração entre as interfaces da membrana.

3.8 Técnica de Separação por Membranas Líquidas Surfatantes

As membranas líquidas surfatantes consistem de três fases líquidas imiscíveis: a fase de alimentação que possui o(s) soluto(s) de interesse (fase externa), a fase membrana que contém o agente extratante e a fase receptora desse(s) soluto(s) (fase interna). O transporte do soluto através da fase membrana ocorre devido à diferença de potencial químico entre as fases externa e interna.

As membranas líquidas surfatantes podem apresentar duas configurações possíveis: fase aquosa / fase orgânica / fase aquosa (A/O/A), quando a fase membrana é orgânica e as fases externa e interna aquosas; e fase orgânica / fase aquosa / fase orgânica (O/A/O), quando a fase membrana é aquosa e as demais de natureza orgânica (DATTA e BHOWAL, 2001).

Independentemente da configuração escolhida, as fases são denominadas como: fase interna ou receptora (I), responsável pela captação do soluto extraído pela membrana da fase de alimentação; fase membrana (II), responsável pela permeação seletiva do soluto da fase doadora para a fase receptora; e fase de alimentação, doadora ou externa (III), que contém o soluto que se deseja purificar e/ou concentrar.

A estrutura da membrana é formada em duas etapas: na primeira, a fase interna é dispersa na fase membrana, sob forte agitação, formando uma emulsão denominada emulsão primária; na segunda etapa, a emulsão primária é dispersa na fase externa, sob agitação mais branda, formando uma dispersão denominada emulsão múltipla.

Na Figura 3.6 é apresentada a disposição das fases considerando-se um glóbulo de emulsão múltipla (KONZEN, 2000).

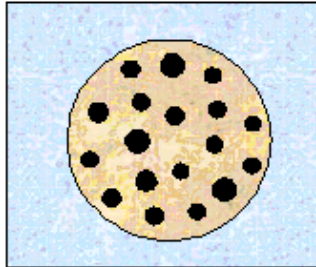
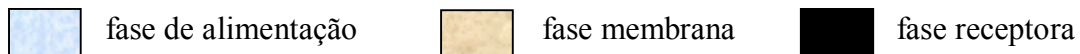


Figura 3.6 - Representação esquemática das fases do sistema M.L.S em um glóbulo de emulsão múltipla A/O/A.



3.9 Etapas do Processo de Separação por M.L.S

O processo M.L.S é composto por quatro etapas que serão descritas a seguir, representadas na Figura 3.7.

3.9.1 Emulsificação

A etapa de emulsificação consiste em formar, sob intensa agitação, uma emulsão denominada emulsão primária, constituída por duas fases imiscíveis, uma fase dispersa, que se encontra sob a forma de gotículas, conhecida como fase interna (FI), e uma fase contínua, denominada fase membrana (FM). Essa emulsão pode ser de dois tipos: emulsão A/O, quando a fase dispersa é aquosa e a contínua orgânica; e emulsão O/A, quando se tem uma fase orgânica dispersa em uma fase aquosa.

Como uma emulsão possui elevada tensão interfacial, ela é termodinamicamente instável. Assim, há uma tendência à coalescência das fases para minimizar a área interfacial, desfazendo a emulsão. Para tornar essa dispersão estável, é necessária a adição de uma substância tensoativa, de caráter ambifílico, denominada emulsificador ou surfatante, que atua na interface entre os líquidos, reduzindo a tensão interfacial entre eles (ELLER *et al.*, 1979).

As principais variáveis envolvidas nesta etapa são velocidade de agitação, variando entre 5.000 a 25.000 rpm e o tempo, que influenciam diretamente no número e no tamanho dos glóbulos formados, na viscosidade e na estabilidade da emulsão (SALUM, 1998).

A escolha do surfatante está baseada em uma escala numérica relativamente simples que caracteriza o equilíbrio hidrofílico/lipofílico da molécula do surfatante: o balanço HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico), baseado no percentual em peso dos grupos hidrofílicos dividido por 5. Uma molécula totalmente hidrofílica apresenta valor HLB igual a 20, enquanto que uma molécula hidrofóbica pura tem um valor igual a zero.

Os surfatantes utilizados em emulsões do tipo A/O, que futuramente irão formar emulsões múltiplas do tipo A/O/A, normalmente para casos de extração de metais, possuem HLB variando entre 3 e 8 (ELLER *et al.*, 1979).

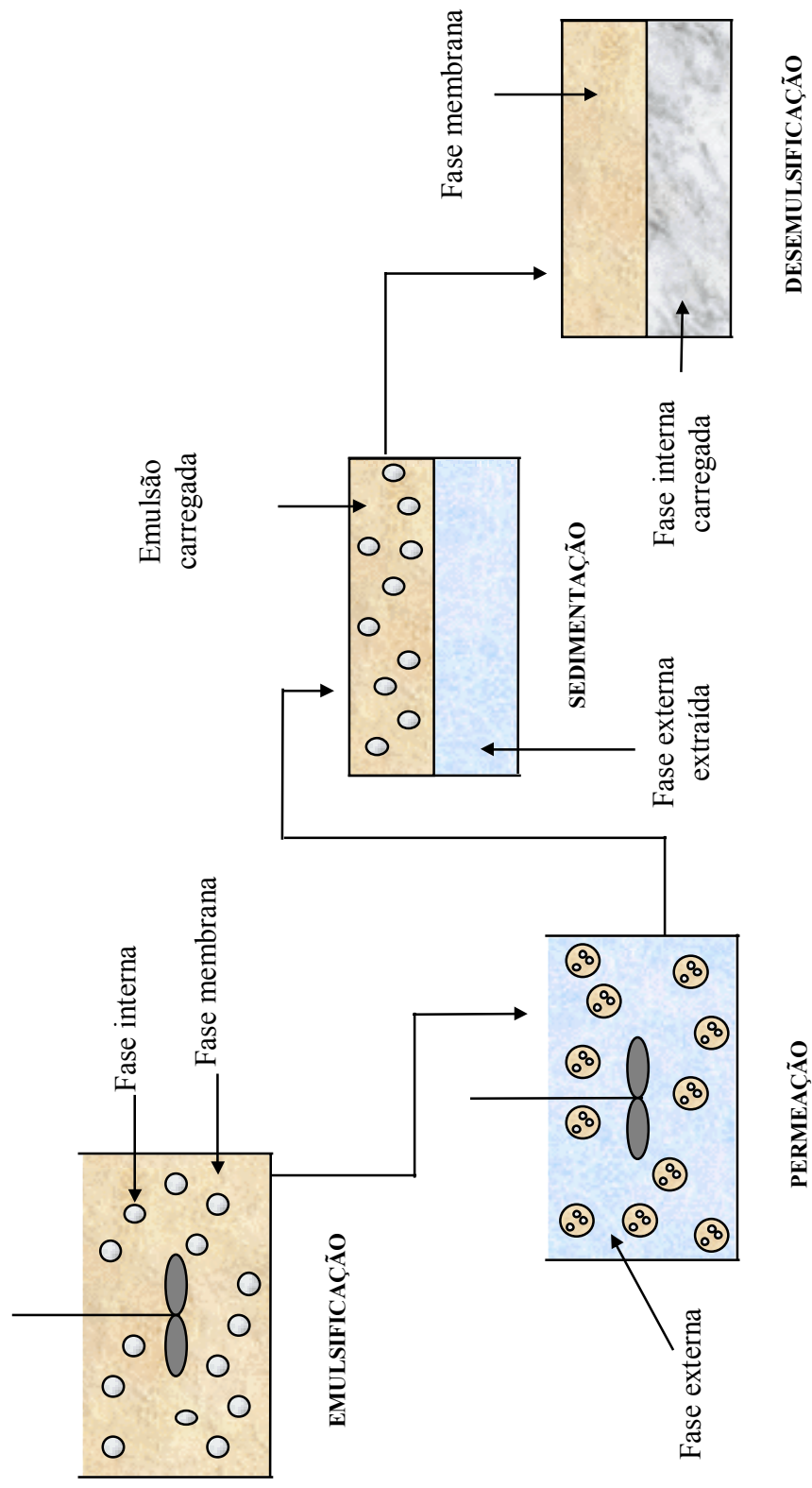
Para que um surfatante seja adequado para o processo M.L.S, ele deve possuir as seguintes características:

- possibilitar uma pequena taxa de quebra dos glóbulos;
- aumentar a seletividade do soluto a ser separado;
- estabilizar o sistema, sem no entanto, inviabilizar a desemulsificação;
- ser estável quimicamente;
- possuir custo viável e ser de fácil síntese.

Além do surfatante apropriado, há alguns fatores que determinam a estabilidade das emulsões:

- natureza física do filme interfacial: deve ser resistente e elástico;
- existência de barreira elétrica ou estérica entre as gotículas: evita a coalescência das gotículas;
- viscosidade da fase contínua: deve ser alta, diminuindo os choques entre gotículas, reduzindo, dessa forma, a coalescência;
- razões de volume fase contínua / fase dispersa: o volume da fase dispersa deve ser menor que o da fase contínua, evitando a inversão de fases;
- temperatura: altera as propriedades físico-químicas dos componentes da emulsão, podendo causar a inversão de fases ou até mesmo a quebra da emulsão.

Figura 3.7: Etapas do processo de extração pela técnica de membranas líquidas surfatantes (KONZEN, 2000).



3.9.2 Permeação

Na permeação, a solução contendo o(s) soluto(s) de interesse é misturada à emulsão primária, formando glóbulos que constituem uma emulsão múltipla (Figura 3.7). A agitação na permeação deve ser moderada, entre 100 e 400 rpm (SALUM, 1998), para evitar a quebra dos glóbulos. Na emulsão múltipla, a fase externa ao glóbulo é constituída pela solução contendo o(s) soluto(s), que pode ser aquosa ou orgânica, desde que seja de natureza oposta à da fase membrana. Já os glóbulos encontram-se dispersos na fase externa e são constituídos por uma emulsão O/A ou A/O.

Na etapa de permeação, o(s) soluto(s) será(ão) transportado(s) da fase externa para a fase interna, devido à uma diferença de potencial químico entre essas fases, através da fase membrana, ocorrendo, então, a separação e/ou concentração desse(s) soluto(s).

Esse transporte se dá por diversos mecanismos, a depender da natureza química do soluto e de sua capacidade de difusão através da fase membrana. Essa etapa é a mais lenta, por envolver reações químicas ou solubilização e difusão, sendo, portanto, a etapa controladora do processo de separação por M.L.S. Na Figura 3.8 observa-se a preparação da emulsão múltipla - início da etapa de permeação.

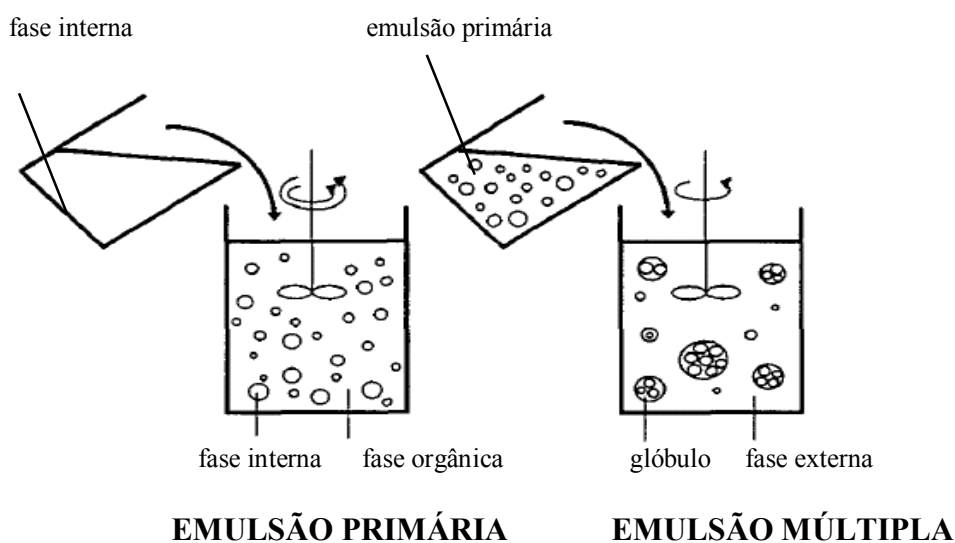


Figura 3.8 – Preparação da emulsão múltipla (PATNAIK, 1995).

3.9.3 Sedimentação

Nessa etapa, a emulsão carregada é separada da fase externa empobrecida no(s) soluto(s) por uma operação estritamente física: a sedimentação. A separação dependerá não somente da diferença de densidade, como também da viscosidade da fase contínua, do tempo de residência e da área disponível para a sedimentação. A fase externa pode ser descartada ou submetida a tratamento subsequente.

3.9.4 Desemulsificação

A desemulsificação é a etapa onde ocorre a quebra da emulsão primária e, conseqüentemente, a liberação da fase interna, rica no(s) soluto(s) de interesse. A desemulsificação pode ser realizada utilizando-se processos térmicos, químicos, ultrassom, centrifugação ou coalescência eletrostática.

Esta última técnica tem sido mais empregada no processo de quebra, pois apresenta alta eficiência e não oferece riscos de contaminação com produtos químicos de difícil separação, além de evitar degradação do soluto por exposição ao calor. Neste método, o campo elétrico aplicado polariza as gotículas de fase interna fazendo com que elas se alinhem em longas cadeias na direção do campo, promovendo a sua coalescência pelo choque entre as gotículas, causada pela força elétrica resultante da presença do campo (SALUM, 1998).

As demais técnicas apresentam algumas limitações. Na quebra por processos térmicos, o gasto com energia elétrica é elevado. Além disso, muitos sistemas apresentam instabilidade térmica. Os processos químicos, apesar de muito eficientes, são onerosos e a presença de reagentes químicos na membrana podem dificultar sua reciclagem. A centrifugação consiste em um método com alto custo de implantação, além de não ser eficiente em sistemas com gotículas pequenas e com baixa diferença de densidade.

A etapa de desemulsificação é muito importante para que o processo seja eficiente. Normalmente, a quebra das emulsões deve ser efetuada em um coalescedor eletrostático cuja frequência utilizada é um parâmetro fundamental na quebra da emulsão primária. Usualmente frequências elevadas tornam mais eficiente o processo de desemulsificação, porém pode-se efetuar esta quebra utilizando-se frequências usuais de rede, 50 ou 60 Hz. A condição recomendada para a quebra das emulsões associa à alta frequência, de 3 a 10 kHz, uma elevada voltagem, entre 5 e 10 kV (SALUM, 1998).

3.10 Mecanismos de Permeação

A extração do soluto na técnica M.L.S é efetuada pela transferência de massa entre as fases externa e interna através da fase membrana. Os mecanismos que regem a permeação do soluto através da membrana dependem das características do soluto e das propriedades físicas e químicas da fase membrana e fase interna.

A etapa de permeação, onde ocorre a transferência de massa, pode ser dividida em 5 etapas (SALUM, 1998):

1. Difusão do soluto através da película da fase externa próxima à superfície do glóbulo;
2. Solubilização do soluto ou reação química na interface fase externa / fase membrana;
3. Difusão do soluto ou complexo através da membrana;
4. Descomplexação, caso haja reação química, ou solubilização do soluto na interface fase membrana / fase interna;
5. Difusão do soluto na película de fase interna próxima à superfície das gotículas.

Na primeira etapa, o soluto difunde-se inicialmente na película de fase externa próxima ao glóbulo, havendo um pequeno gradiente de concentração, representado por um perfil levemente inclinado. Na segunda etapa, ocorre uma descontinuidade no perfil de concentração, correspondendo à solubilização ou à partição do soluto entre a fases externa e membrana devido a uma reação química. A próxima etapa envolve a permeação do soluto ou complexo através da membrana causada por um elevado gradiente de concentração, cujo perfil apresenta uma inclinação acentuada devido à maior resistência à transferência de massa oferecida por esta fase. Nas duas últimas etapas, os perfis de concentração são análogos àqueles presentes nas duas primeiras etapas, conforme Figura 3.9.

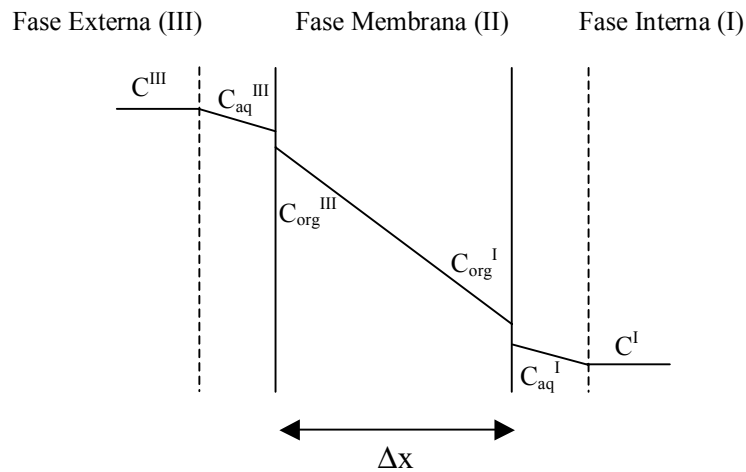


Figura 3.9 - Perfil de concentração através de uma membrana líquida plana (KONZEN, 2000).

A permeação de um soluto através de uma membrana líquida pode ocorrer segundo diferentes mecanismos de transferência de massa. É importante relacionar as seguintes considerações:

- Prevalece o equilíbrio químico e de fases nas interfaces externa e interna;
- O sistema encontra-se em regime permanente;
- A difusão na fase membrana é a etapa determinante do processo;
- A membrana apresenta as interfaces limites planas e paralelas entre si.

Através destas hipóteses, considera-se que o fluxo de soluto através da membrana é difusivo e atua em regime permanente, podendo-se, dessa forma, descrever a transferência de massa do soluto pela primeira lei de Fick. Estas duas suposições fornecem uma boa aproximação do sistema real porque não há agitação no interior da membrana ou presença de soluto em altas concentrações que possam induzir a formação de um fluxo convectivo. A aproximação de um regime permanente também é válida, pois a membrana oferece grande resistência à transferência de massa, tornando a difusão do soluto lenta o bastante para se desconsiderar uma dependência significativa da concentração com o tempo (SALUM, 1998).

Quanto aos mecanismos de transporte de soluto, existem duas classificações principais segundo PATNAIK (1995): mecanismos de difusão simples e mecanismos de difusão facilitada. O primeiro deles é denominado mecanismo de difusão simples, e é caracterizado pela separação física através da membrana. Este transporte é governado pela capacidade da espécie desejada em se difundir através da membrana em detrimento de outras substâncias presentes na fase de alimentação. A força-motriz é simplesmente o gradiente de concentração, mais apropriadamente de potencial químico, entre a fase externa e a fase interna.

De fato, para a obtenção de um elevado gradiente de concentração através da membrana, é preciso converter o soluto transportado em uma forma química que possa impedir que haja difusão reversa do soluto para a fase externa.

Apesar deste mecanismo ser simples e pouco dispendioso, sua seletividade e eficiência, geralmente, não são satisfatórias. Além disto, a neutralização, ou outra reação, do soluto que ocorre na fase interna pode não ser suficiente para manter um elevado gradiente de concentração através da membrana quando a fase externa for pobre no soluto. Por essas razões, existe limitação do uso de processos de separação que usam este mecanismo em soluções diluídas ou que contenham mais de uma espécie presente na fase interna.

O segundo tipo de transporte de soluto é denominado mecanismo de difusão facilitada, também conhecido usualmente como mecanismo facilitado (PATNAIK, 1995). Está presente nos sistemas que utilizam um transportador na fase membrana para aumentar a solubilidade do soluto na membrana através da formação de um complexo soluto-transportador. Este tipo de mecanismo descreve os processos de separação de vários íons metálicos, como cádmio, cromo, cobre e mercúrio, utilizando aminas como transportadores. Em todos os casos, o uso do transportador tem como função maximizar a transferência de massa através da membrana.

O mecanismo de difusão facilitada pode ser subdividido em: transporte facilitado simples, transporte facilitado simples com reação química, co-transporte e contra-transporte que serão detalhados a seguir.

Nas figuras que serão representadas abaixo, M_1 e M_2 são os solutos a serem permeados através da membrana, E é o extratante e R é um reagente auxiliar presente na fase interna ou externa.

- a) **Transporte facilitado simples:** o soluto M_1 é transportado da fase externa para a fase interna através da reação com o extratante E , formando o complexo M_1E solúvel na membrana. Na interface com a fase interna, o soluto é liberado e o transportador livre retorna a interface com a fase externa para captar outra molécula de soluto, dando continuidade ao processo de extração conforme mostra a Figura 3.10. Neste caso, a permeação depende do gradiente de concentração entre as interfaces da membrana e da concentração do transportador (KONZEN, 2000). Este mecanismo explica as extrações de fenóis e amônia em águas residuárias, de ácido benzóico e de uréia.

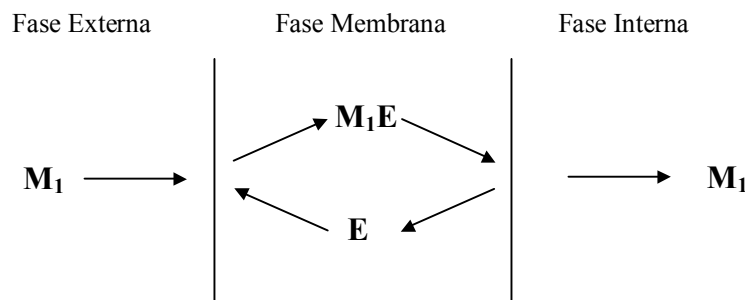


Figura 3.10 – Transporte facilitado simples

- b) **Transporte facilitado simples com reação química:** o soluto M_1 , transportado através da membrana pela formação do complexo M_1E , reage com o reagente R ao ser liberado pelo extratante na interface com a fase interna, formando o produto M_1R , insolúvel na membrana como mostrado na Figura 3.11.

Esta condição permite que M_1 seja extraído da fase externa até que a sua concentração atinja níveis muito baixos, pois a força motriz do processo é mantida devido ao consumo do soluto pelo reagente R . Este mecanismo é comum na extração de ácido láctico e ácido cítrico.

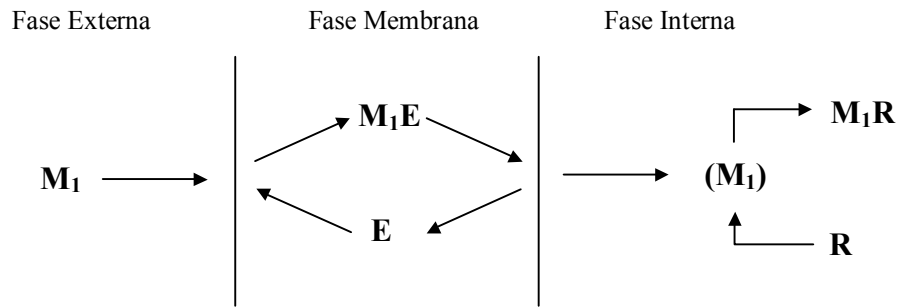


Figura 3.11 – Transporte facilitado simples com reação química.

c) **Co-transporte:** a permeação dos solutos M_1 e M_2 através da membrana ocorre simultaneamente e no mesmo sentido, sendo o extratante E responsável pela sua captação na interface com a fase externa através da formação do complexo M_1M_2E . Este se difunde através da membrana até a interface com a fase interna, onde E é regenerado pela liberação de M_1 e M_2 (Figura 3.12). A presença do reagente R nesta fase leva à formação do produto M_2R , impermeável na membrana, permitindo a extração de M_1 mesmo após sua concentração na fase interna e externa se igualarem, pois a força motriz passa a ser o gradiente de potencial químico de M_2 (KONZEN, 2000). Este mecanismo de co-transporte ocorre na extração de íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) que será o objetivo deste trabalho.

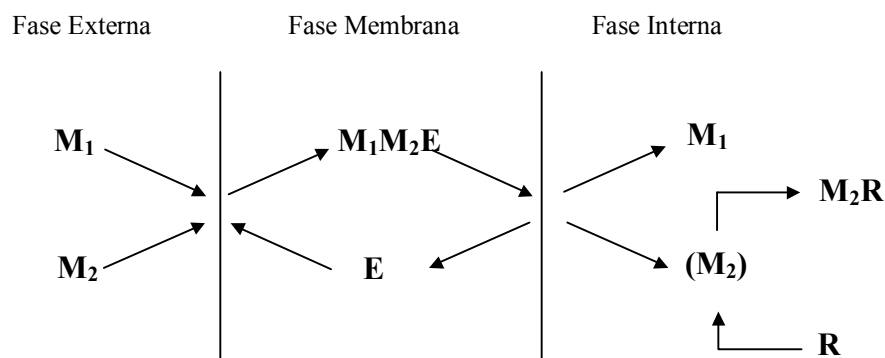


Figura 3.12 – Co-transporte.

- d) **Contra-transporte:** os solutos M_1 e M_2 são transportados em sentidos opostos através da membrana, pela formação dos complexos M_1E e M_2E . Primeiramente, E capta o soluto M_1 na interface com a fase externa, transportando-o até a fase interna. Nesta interface, E libera M_1 e capta M_2 formando o complexo M_2E que se difunde através da membrana em direção a fase externa. Nesta interface M_2 é liberado e o extratante livre pode captar outra molécula de M_1 , continuando o ciclo de extração conforme a Figura 3.13 (KONZEN, 2000). Este mecanismo é muito comum na extração de aminoácidos e da maioria dos metais, como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , dentre outros.

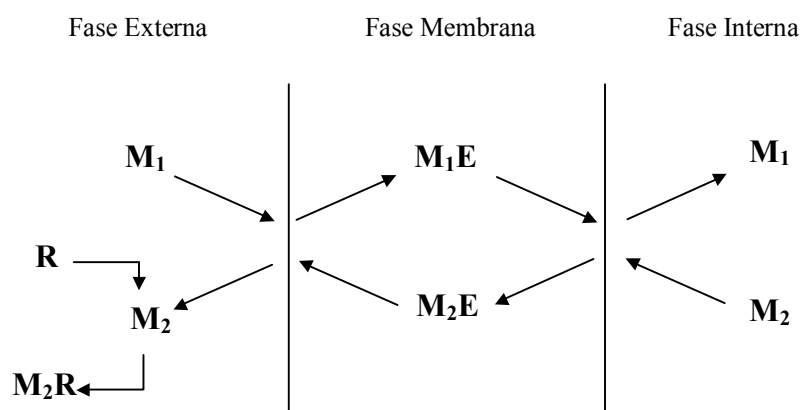


Figura 3.13 – Contra-transporte.

Para a extração de íons dicromato, normalmente, são utilizadas aminas terciárias (R_3N), cujo mecanismo mais provável para o processo de extração neste caso é o co-transporte. A representação esquemática deste mecanismo, utilizando-se hidróxido de sódio como reagente da fase interna, é apresentada na Figura 3.14.

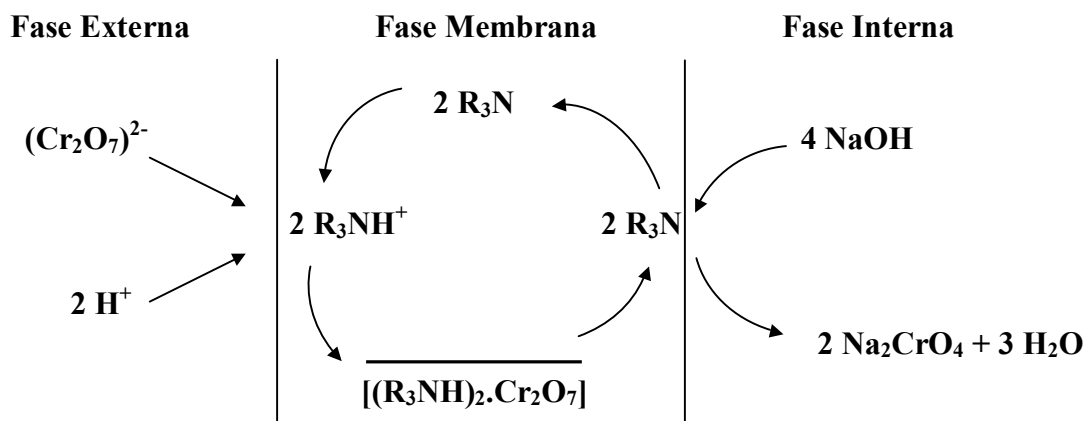
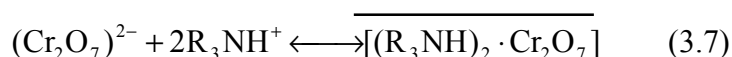
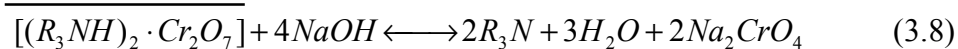


Figura 3.14 – Mecanismo de extração de íons dicromato por co-transporte, utilizando NaOH como reagente de fase interna.

Neste mecanismo apresentado acima, a extração do soluto ocorre em três etapas. Na primeira etapa, ocorre a protonação da amina em meio ácido formando o complexo R_3NH^+ , conforme a equação (3.6). Este complexo reage com o íon dicromato, formando um complexo orgânico de acordo com a equação (3.7):



A segunda etapa envolve a difusão do complexo formado até a interface com a fase interna (meio básico). Finalizando, a última etapa ocorre com liberação do metal através de reação com hidróxido de sódio, formando cromato de sódio, água e liberando o extratante em sua forma original, conforme equação (3.8):



A amina no estado livre retorna à interface com a fase externa para formar novos complexos e dar continuidade ao processo de extração.

3.11 Problemas Associados à Técnica M.L.S

A técnica de MLS apresenta-se, atualmente, como uma valiosa ferramenta a ser utilizada na purificação de rejeitos líquidos industriais, pois não somente remove as impurezas contidas na corrente a ser tratada, como também as concentra, permitindo que sejam reutilizadas posteriormente.

Entretanto, alguns problemas ocorrem durante a etapa de permeação: o inchamento dos glóbulos de emulsão, causado pela transferência osmótica de água para o interior das gotículas de fase interna, a quebra da membrana devido à redução na estabilidade do sistema e a permeação reversa do soluto devem ser destacados. Estes efeitos podem comprometer seriamente a eficiência do processo de separação, e portanto, devem ser minimizados.

A instabilidade da membrana é um dos principais problemas da técnica MLS. Basicamente são quatro fatores principais (MIKUCKI, 1984):

- Ruptura da membrana;
- Coalescência de gotículas de fase interna dentro dos glóbulos de emulsão;
- Coalescência dos glóbulos de emulsão;
- Entrada de fase externa para dentro dos glóbulos de emulsão.

Caso haja a ruptura da membrana, todo o soluto presente na fase interna será liberado para a fase externa, conseqüentemente diminuindo a taxa de extração. Esta ruptura pode ser causada pela deformação dos glóbulos na etapa de permeação, causado pelo cisalhamento imposto ao sistema pela agitação. O uso de uma quantidade maior de surfatante pode minimizar o efeito da ruptura pela deformação, uma vez que tornará a emulsão primária mais viscosa, dificultando a deformação do glóbulo.

A ruptura da membrana pela coalescência das gotículas de fase interna, deve-se ao aumento destas gotículas facilitar a perda da fase interna pelo rompimento da região nodal. Este fenômeno pode ser evitado pelo aumento da quantidade de surfatante.

A coalescência dos glóbulos de emulsão, outro fator de instabilidade da membrana, ocorre em função do choque entre os glóbulos durante a agitação, que leva à coalescência destes glóbulos diminuindo assim a área interfacial disponível para a reação de extração do soluto. O aumento do uso de surfatantes neste caso também pode minimizar este efeito.

A entrada de fase externa para dentro dos glóbulos é uma das principais causas de quebra da emulsão. Pode ocorrer por dois motivos:

- Oclusão;
- Fenômeno osmótico.

A oclusão consiste na entrada de fase externa para dentro do glóbulo, quando a emulsão primária é adicionada à fase externa sob agitação. Há, então, a retenção de uma porção da fase externa dentro do glóbulo como fase dispersa, no momento de sua formação. A oclusão pode ainda ocorrer em virtude da coalescência dos glóbulos de emulsão. Nesse caso, parte da fase externa, que constitui o filme que separa dois glóbulos, é retida como fase dispersa nos glóbulos de maior tamanho.

O fenômeno osmótico ocorre quando há o transporte de água da fase externa para a fase interna, ocorrendo o inchamento dos glóbulos, também conhecido como *Swelling*, conseqüentemente levando à diluição do soluto na fase interna, podendo provocar a quebra da membrana.

A permeação reversa do soluto ocorre quando um soluto já transferido da fase externa para a fase interna retorna à fase externa. Condições apropriadas devem ser escolhidas na etapa de permeação para evitar este fenômeno, como tempo, força iônica da fase externa e pH.

3.12 Tipos de Extratantes Usados na Extração de Metais

A extração de metais ocorre via reação química entre o metal a ser extraído e uma espécie reativa presente na fase orgânica, denominada extratante. A reação pode ser interfacial ou ocorrer em uma região qualquer no seio de uma ou de ambas as fases líquidas, próximas à interface. O comportamento da reação depende do metal e do tipo de extratante empregado. Normalmente o íon metálico existe na solução aquosa como um íon hidratado, com pouca ou nenhuma tendência de se transferir para a fase orgânica. Assim, é preciso convertê-lo numa forma química de natureza lipofílica. Os extratantes podem ser classificados como (MANSUR, 2004; RITCEY e ASHBROOK, 1984):

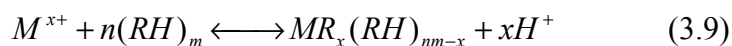
- Extratantes Catiônicos: quelantes e ácidos;
- Extratantes Aniônicos ou de Associação Iônica;
- Extratantes de Solvatação.

Tais classes de extratantes não são mutuamente exclusivas, ou seja, alguns extratantes podem pertencer a mais de uma classe, dependendo das condições experimentais aplicadas.

Os extratantes catiônicos formam compostos via troca de cátions entre a molécula do extratante e o metal na fase aquosa, podendo ser quelante ou ácido. Os quelantes (ligante que dispõe de mais de um local de ligação com metal) apresentam grupos doadores capazes de formar complexos multidentados com os íons metálicos, sendo derivados substituídos de oximas, quinolinas e dicetonas.

Já os extratantes ácidos formam complexos via substituição de prótons da sua molécula por íons metálicos presentes no meio aquoso e são derivados substituídos de ácidos carboxílicos e organofosforados. O comportamento dos extratantes quelantes e ácidos é bastante semelhante. Os quelantes possuem comportamento mais simples, logo possuem tratamento teórico razoavelmente esclarecido.

Sistemas com extratantes ácidos são mais complexos, uma vez que as moléculas desses extratantes interagem entre si formando espécies polimerizadas ($m \neq 1$, $n \neq x$, conforme Eq. 3.9) cujo grau de polimerização depende do tipo de diluente empregado e da concentração do extratante.



Os extratantes aniônicos são constituídos geralmente por derivados de aminas primárias (RNH_2), secundárias (R_2NH), terciárias (R_3N) e por sais de amônio quaternário (R_4N^+). Assim, para a formação da espécie solúvel na fase orgânica, este precisa ser inicialmente convertido em um sal apropriado. O mecanismo de extração ocorre via substituição do ânion formado no sal da amina pela espécie metálica aniônica presente na fase aquosa. Além da influência do diluente, esses sistemas são afetados pelo tipo de ânion, pela etapa de ativação da amina para a formação do sal, pela concentração das espécies envolvidas, etc., o que implica em um tratamento teórico do equilíbrio, feito geralmente por modelos semi-empíricos.

A extração de metais por extratantes de solvatação baseia-se na substituição das moléculas de água de hidratação que envolvem as espécies metálicas ionizadas na fase aquosa por compostos altamente polares do extratante. Estes extratantes são comumente derivados de compostos organofosforados ($\equiv P=O$) e carboxílicos como éteres (C-O-C), ésteres (-COOR), álcoois (C-OH) e cetonas (C=O). A depender da polaridade do extratante, a substituição da água hidratada pode ser parcial, o que pode alterar o volume das fases via arraste da água para a fase orgânica.

Assim, a modelagem do equilíbrio torna-se bastante complexa, já que esses fatores são responsáveis por variações significativas nas propriedades físicas do sistema líquido (densidade, viscosidade, tensão interfacial), sendo realizada mediante modelos puramente empíricos.

Como citado anteriormente, a forma da reação de extração depende da classe a qual pertence o extratante, do tipo de metal inicialmente a ser extraído e das condições operacionais. Assim, é importante estabelecer relações de equilíbrio líquido-líquido que descrevam o comportamento do coeficiente de distribuição do metal em função de parâmetros operacionais mensuráveis e/ou controláveis para:

- Entender a química envolvida nas reações de extração;
- Antecipar o comportamento do sistema líquido-líquido frente às mudanças operacionais;
- Desenvolver modelos teóricos ou empíricos (preferencialmente com alguma base teórica) aplicados no projeto e controle do processo.

3.13 Seleção do Extratante

Os extratantes são empregados na técnica de membranas líquidas surfatantes (M.L.S) para permitir a permeação do soluto através da membrana. O transporte é feito através da formação de um complexo orgânico entre estes componentes, mais solúvel na fase membrana que o soluto isoladamente, e que se difunde pela fase membrana e libera o soluto na interface com a fase interna.

Fatores importantes ligados à escolha do extratante são a seletividade, solubilidade do complexo na fase membrana e o tipo de mecanismo de complexação. Segundo a literatura, vários extratantes são utilizados para remoção de íons cromo, sendo mais comumente encontrados extratantes aniônicos (R_3N) para o caso específico dos íons dicromato, tanto em processos de extração líquido-líquido como também em processos de membranas líquidas surfatantes.

Aminas secundárias podem ser utilizadas para extração do cromo, a partir de soluções de ácido sulfúrico, mas demonstrou eficiência apenas na remoção de cromo em seu estado de oxidação hexavalente (Cr^{6+}). A amina utilizada foi AMBERLITE LA – 2, com bons resultados na extração de Cr^{6+} , Fe^{3+} , Ti e Zr e separação com gás clorídrico (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Íons cromo (Cr^{6+}) também podem ser extraídos utilizando aminas quaternárias, como ALIQUAT 336 ou ADOGEN 464, têm apresentado bons resultados na extração de cromo e vanádio presentes em soluções alcalinas. Resultados mostram que em apenas um estágio de extração, em pH 5, consegue-se aproximadamente 80% de extração de cromo utilizando como extratante ALIQUAT 336 e o álcool Isodecanol como agente modificador.

Na medida em que o pH aumenta, a taxa de extração do cromo diminui, sendo que em pH 9, tem-se a maior taxa de extração para o vanádio, em torno de 70% de extração e, para o cromo, a taxa de extração reduz-se para 20% apenas. (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Outros autores também desenvolveram pesquisas utilizando aminas quaternárias, como ALIQUAT 336 dissolvido em querosene (FOURNIER-SALAÛN, 2002) para recuperação de íons cromo a partir de efluentes aquosos com o uso de membranas líquidas em modo contínuo. A fase orgânica é constituída pelo referido extratante e também pelo álcool n-octanol, com o intuito de evitar a formação de uma terceira fase. Como reagente de fase interna foi utilizado uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração 3M.

Em pH 2, partindo-se de uma solução aquosa com concentração inicial de cromo na alimentação de 0,46 mmol/L, a concentração no refinado reduz-se para 0,053 mmol/L após um período de 2h de permeação. Com relação ao reextrato, esse apresentou uma concentração de 0,9 mmol/L na fase interna.

ALIQUAT 366 também diluído em querosene foi empregado por CUKROWSKA, (2002) em suas pesquisas na extração e pré-concentração de íons Cr^{6+} a partir de urina humana.

A utilização de ALIQUAT na técnica de membranas líquidas suportadas parece ser eficiente. MATHIASSEN *et al.* (1999) desenvolveram um método para especiação de cromo baseada na extração seletiva e enriquecimento de espécies aniônicas, com o cromo em sua forma hexavalente (Cr^{6+}) e catiônicas, em seu estado de oxidação trivalente (Cr^{3+}), utilizando duas unidades de membranas líquidas suportadas conectadas em série. Os extratantes utilizados foram ALIQUAT 366 e ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA), respectivamente, na membrana líquida.

FULLER e LI (1984) analisaram a extração de Cr^{6+} e zinco a partir de torres de resfriamento de efluentes pela técnica de membranas líquidas surfatantes contendo uma poliamina como surfatante. Utilizaram como extratante ALIQUAT 336 e usaram ainda um modificador para eliminar uma terceira fase que estava se formando.

CHAKRAVARTI *et al.* (1995) também usaram na separação de íons cromo a partir de efluentes líquidos aminas quaternárias, ALIQUAT 336 ou ALAMINA 336, pelo processo de membranas líquidas surfatantes.

Ainda dentro do uso de amins quaternárias como extratante, DATTA e BHOWAL (2001), desenvolveram um modelo matemático para análise de extração de Cr^{6+} a partir de soluções aquosas ácidas pela técnica de membranas líquidas surfatantes utilizando ALIQUAT 336 como extratante e hidróxido de sódio (NaOH) como reagente de fase interna. A validade deste modelo foi comprovada através de comparação com curvas simuladas e dados experimentais utilizando constantes de equilíbrio das reações químicas.

Todavia, o uso de amins terciárias (R_3N) parece ter uma eficiência melhor comparando com as amins citadas anteriormente. HOCHHAUSER e CUSSLER (1975) estudaram a separação/concentração de Cr^{6+} a partir de soluções aquosas, com membranas líquidas surfatantes contendo amina terciária como extratante e SPAN-80 como surfatante.

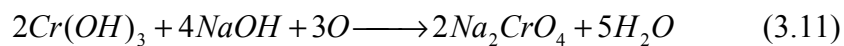
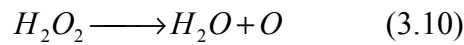
MORI *et al.* (1990) utilizaram membranas líquidas surfatantes contendo *tri-n-octil amina* (TOA) como extratante, SPAN-80 ou ECA-4360 como surfatantes e hidróxido de lítio (LiOH) como reagente de fase interna para recuperação e concentração de íons Cr^{6+} a partir de soluções aquosas de ácido sulfúrico.

WEISS e CASTANEDA (1988) estudaram a influência de diferentes variáveis na extração de íons Cr^{6+} a partir de soluções ácidas usando a técnica de membranas líquidas surfatantes, utilizando amins terciárias como extratante (TOA) e uma mistura de éster de ácidos graxos insaturados como surfatante.

Um estudo realizado para a separação de íons cromo a partir de efluentes de curtumes merece destaque. CHAUDRY *et al.* (1997) avaliaram a aplicabilidade da técnica de membranas líquidas suportadas para remoção de cromo Cr^{6+} a partir de resíduos de efluentes provenientes de curtumes. A amina utilizada foi a tri-n-octilamina, diluída em tolueno (fase orgânica).

Primeiramente, os íons Cr^{3+} foram oxidados à Cr^{6+} utilizando H_2O_2 e NaOH, já que as amostras coletadas continham cromo no estado Cr^{3+} e eram muito ácidas. O pH destas amostras foi elevado a 10 com uma solução de NaOH, e um dado volume de 30% de H_2O_2 foi adicionado seguido de aquecimento até a remoção total da água oxigenada.

A solução final foi restaurada adicionando água. Este procedimento foi realizado para garantir a oxidação de todo o cromo trivalente em sua forma hexavalente, devido ao fato do extratante não ser eficiente para remoção de íons cromo na forma trivalente, de acordo com as equações:



A condição ideal para o tratamento foi de $0,87 \text{ mol.dm}^{-3}$ do extratante (TOA) na membrana com o pH ajustado em 1. A temperatura no qual foram realizados os testes foi de aproximadamente $23 \text{ }^\circ\text{C}$, porém em temperaturas mais elevadas a viscosidade será menor, conseqüentemente o fluxo esperado será ainda maior e o processo poderá ser ainda mais eficiente.

SIRKAR *et al.* (1994) analisaram a remoção de metais pesados, tais como: Cu^{2+} , Cr^{6+} e Hg^{2+} utilizando o processo de extração por M.L.S. Íons Cr^{6+} provenientes de uma solução diluída de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram removidos por co-transporte através de membranas líquidas orgânicas, usando aminas terciárias (R_3N) como extratante. Como no caso anterior, a amina escolhida também foi a tri-n-octilamina (TOA), porém diluída em xileno.

Os resultados obtidos por esses autores para extração de Cr^{6+} utilizando TOA como extratante demonstraram uma excelente eficiência de extração do referido metal por esse processo, pois a concentração inicial na fase de alimentação de 100 p.p.m reduziu-se para aproximadamente 0,5 p.p.m no refinado.

Na Tabela 3.9, tem-se em resumo os trabalhos citados anteriormente, mostrando o tipo de extratante e sua utilização para extração de metais.

Tabela 3.9 – Tipos de extratantes utilizados na extração de íons cromo.

AUTOR	TIPO EXTRATANTE UTILIZADO	NOME COMERCIAL	UTILIZAÇÃO
RITCEY e ASHBROOK (1984)	AMINA SECUNDÁRIA	AMBERLITE LA - 2	Extração de metais: Cr ⁶⁺ , Fe ³⁺ , Ti e Zr.
HOCHHAUSER e CUSSLER (1975)	AMINA TERCIÁRIA	TOA	Separação/Concentração de Cr ⁶⁺ a partir de soluções aquosas.
MORI <i>et al.</i> (1990)	AMINA TERCIÁRIA	TOA	Recuperação/Concentração de íons Cr ⁶⁺ a partir de soluções aquosas de ácido sulfúrico.
CHAUDRY <i>et al.</i> (1997)	AMINA TERCIÁRIA	TOA	Remoção de Cr ⁶⁺ a partir de resíduos de efluentes líquidos de curtumes.
SIRKAR <i>et al.</i> (1994)	AMINA TERCIÁRIA	TOA	Remoção de metais pesados: Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ e Hg ²⁺
WEISS e CASTANEDA (1988)	AMINA TERCIÁRIA	TOA	Remoção de Cr ⁶⁺ a partir de soluções ácidas usando a técnica de membranas líquidas emulsionadas.

CHAKRAVARTI <i>et al.</i> (1995)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 336 ou ALAMINA 336	Separção de Cr ⁶⁺ a partir de efluentes líquidos.
RITCEY e ASHBROOK (1984)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 336 ou ADOGEN 464	Extração de vanádio
FOURNIER- SALAÛN (2002)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 336	Recuperação de íons cromo a partir de efluentes líquidos.
CUKROWSKA (2002)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 366	Extração e pré-concentração de íons cromo
MATHIASOON <i>et al.</i> (1999)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 366	Extração seletiva e enriquecimento de espécies aniônicas e catiônicas de cromo
FULLER e LI (1984)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 366	Extração de Cr ⁶⁺ e zinco a partir de torres de resfriamento de efluentes
DATTA e BHOWAL (2001)	AMINA QUATERNÁRIA	ALIQUMAT 336	Extração de Cr ⁶⁺ a partir de soluções aquosas ácidas.

4. METODOLOGIA

A extração de íons cromo Cr^{6+} em solução, a partir de soluções de dicromato de potássio, utilizando a técnica de Membranas Líquidas Surfatantes (M.L.S), é o objetivo principal deste estudo experimental. Assim, foi avaliado o comportamento do sistema frente a algumas variáveis que interferem diretamente no processo, de modo a se obter melhores condições de extração. Para isso, foram realizados ensaios completos descontínuos, envolvendo as 4 etapas do processo M.L.S: emulsificação, permeação, sedimentação e desemulsificação. No capítulo subsequente, serão apresentados os resultados obtidos.

4.1 Definição da Fase Membrana

Através de dados da literatura (CUKROWSKA, 2002; FOURNIER-SALAÜN, 2002; DATTA e BHOWAL, 2001; KONZEN, 2000; MATHIASSEN *et al.*, 1999; SALUM, 1998; CHAUDRY *et al.*, 1997; CHAKRAVARTI *et al.*, 1995; SIRKAR *et al.*, 1994; MORI *et al.*, 1990; WEISS e CASTANEDA, 1988; RITCEY e ASHBROOK, 1984), conforme descrito no item 3.13, selecionou-se uma fase membrana composta por uma amina terciária, a tri-n-octilamina (TOA), o diluente alifático do tipo querosene (EXXSOL™ D225/275) e o surfatante ECA 4360, uma poliamina, constituindo a fase orgânica. A fase externa é constituída de uma solução aquosa de dicromato de potássio contendo 353 p.p.m de cromo hexavalente e a solução de reextração (fase interna) consiste de uma solução aquosa de NaOH – 10 g/L. Todos os reagentes foram utilizados conforme fornecidos pelo fabricante.

Para se avaliar o comportamento deste sistema na extração de Cr^{6+} , pela técnica de membranas líquidas surfatantes, adotou-se a metodologia de avaliação de uma variável por vez, mantendo-se todas as outras fixas, apesar de uma variável poder interferir na outra. As quantidades utilizadas de cada reagente foram de 5% p/p de extratante, 2% p/p de surfatante e a relação de fases foi previamente estabelecida para cada ensaio (vide item 4.3).

4.2 Procedimento Experimental

A primeira etapa do estudo consiste na preparação das fases que compõem o sistema de extração, ou seja, fase externa, fase membrana e fase interna. Em seguida, são realizadas as 4 etapas da técnica M.L.S, que são: emulsificação, permeação, sedimentação e desemulsificação, descritas a seguir.

A etapa de emulsificação é realizada em um liquidificador com capacidade para 1,5 L, sob uma velocidade de agitação de 13.000 r.p.m. Segundo SALUM (1998), essa velocidade de agitação proporciona uma distribuição do tamanho das gotículas de fase interna bastante homogênea (diâmetro médio de 1 μ m), independentemente de outros parâmetros. O tempo de agitação foi estipulado em 7 minutos, à temperatura ambiente. O volume mínimo no liquidificador para que haja uma agitação homogênea é de 200 mL, respeitando sempre a proporção das fases previamente definida (vide item 4.3).

O procedimento de emulsificação envolve, primeiramente, a adição da fase membrana ao liquidificador e início da agitação na rotação especificada. Com o sistema sob agitação, adiciona-se lentamente a fase interna, e inicia-se a contagem do tempo após a adição de toda a fase interna ao liquidificador. Ao final desse procedimento, tem-se uma emulsão primária (fase membrana + fase interna).

A etapa seguinte, permeação, é realizada em reator de acrílico encamisado, com 9 cm de diâmetro interno, 15 cm de diâmetro externo, 12 cm de altura e volume de aproximadamente 750 mL, e com 4 aletas em sua parede igualmente espaçadas. O impelidor é uma hélice de vidro com 3 pás, de aproximadamente 2,7 cm cada inclinadas 60° graus. Na Figura 4.1, é mostrada a montagem utilizada.

Nessa etapa, o objetivo principal é formar a emulsão múltipla, através da mistura da fase externa com a emulsão primária obtida na etapa anterior, dando início ao processo de permeação. Nos ensaios realizados, foram preparados 320 mL de emulsão múltipla (Fase Externa + Emulsão Primária) numa proporção de fases pré-estabelecida. Os experimentos foram conduzidos inicialmente à temperatura ambiente, porém esta é uma das variáveis a estudar no processo.

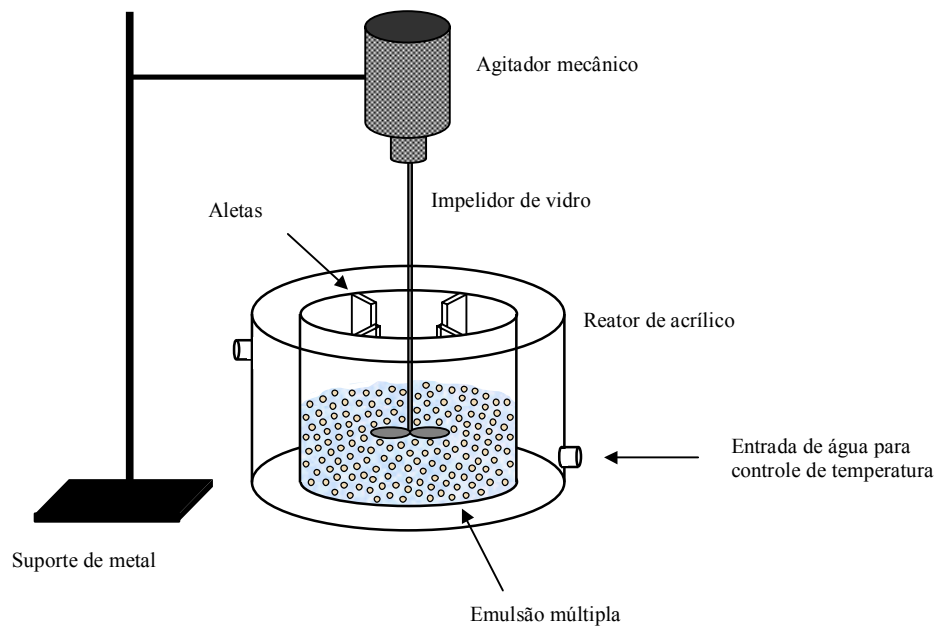


Figura 4.1 - Representação esquemática da etapa de permeação e das características do reator de extração.

Inicialmente, é feita a adição da fase externa ao reator, posicionando-se o impelidor, de modo a ficar parcialmente imerso na solução a uma altura de 6,5 cm da base do reator, para permitir uma agitação homogênea e sem a formação de áreas de estagnação. O agitador mecânico é acionado e ajustado na rotação de 150 r.p.m. Após a estabilização da agitação, a emulsão primária é adicionada lentamente ao reator, iniciando-se a contagem do tempo da permeação após o término da adição. O tempo de permeação utilizado para os experimentos realizados foi de 10 minutos. Porém, esta é uma variável que pode ter grande influência no processo, sendo, portanto outra variável a ser estudada.

Encerrada a etapa de permeação, a próxima etapa é a de sedimentação, em que a emulsão múltipla é transferida para um funil de separação para promover a separação das fases, e mantida sob repouso por aproximadamente 2-3 horas. O volume da fase externa final (agora empobrecida com o soluto de interesse) é, então, medido em uma proveta, e uma alíquota desta fase é retirada para determinação da concentração de cromo por espectrofotometria de absorção atômica.

A emulsão primária, restante no funil de separação, também tem seu volume medido em uma proveta, para então ser encaminhada para a última etapa do processo M.L.S, a desemulsificação.

A etapa de desemulsificação da emulsão primária, carregada com o soluto de interesse, é realizada em um coalescedor eletrostático, o qual promove a coalescência das gotículas de emulsão através da ação de um campo elétrico de alta intensidade, permitindo uma separação rápida e eficiente das fases que compõem a emulsão. Nesse processo, a emulsão é introduzida em uma célula de desemulsificação, constituída de um capacitor cilíndrico isolado, conectado a uma fonte de alta tensão (1500kV), na qual é aplicada uma frequência de 5kHz (frequência máxima do equipamento), durante o tempo necessário para a quebra da emulsão. Em intervalos de 15 minutos, a fonte é desligada, e promove-se o deslocamento suave, verticalmente, do eletrodo interno dentro da célula, para facilitar a coalescência das gotículas de fase interna. Os tempos de quebra são anotados para cada emulsão.

O final do processo de quebra é caracterizado pela presença de uma interface aquosa/orgânica bem definida, no qual a fase interna carregada apresenta uma coloração alaranjada, evidenciando a presença do cromo. Não foram realizadas análises de concentração de cromo nesta fase aquosa carregada.

Após o término da etapa de desemulsificação, as duas fases obtidas (aquosa e orgânica) são transferidas para um funil de separação para a recuperação do Cr^{6+} e, em seguida, o volume obtido em cada uma das fases é medido para determinação do inchamento da fase interna e avaliação das perdas associadas ao processo de separação.

Todas as etapas envolvidas na extração de Cr^{6+} pela técnica M.L.S estão representadas esquematicamente na Figura 4.2.

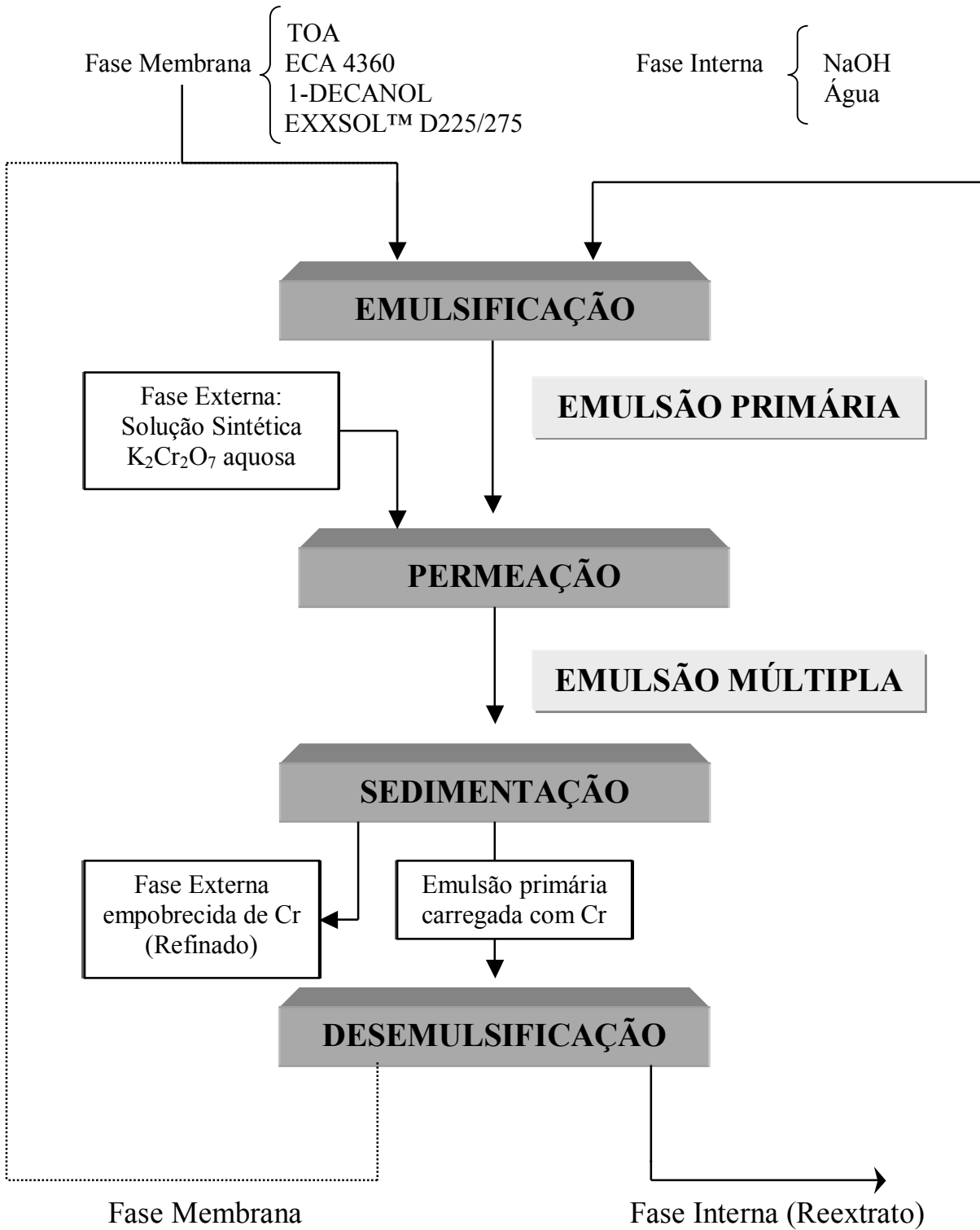


Figura 4.2 – Representação esquemática do processo M.L.S.

4.3 Parâmetros Investigados

4.3.1 Ensaio Preliminares

Previamente, foi definida uma proporção entre as fases externa, membrana e interna que manteve o sistema estável e que foi suficientemente eficaz na extração da espécie de interesse. Na literatura, há registros de alguns trabalhos que apontam as relações entre as fases comumente utilizadas para extração de Cr^{6+} a partir de soluções de dicromato (FOURNIER-SALAÜN, 2002; DATTA e BHOWAL, 2001; CHAKRAVARTI *et al.*, 1995). Um levantamento das condições de remoção de outros metais, com diversos extratantes, é apresentado por SALUM (2004).

Existem inúmeras variáveis que interferem diretamente no rendimento da extração, conforme se pode observar pela Tabela 4.1 e pela revisão apresentada no capítulo 3 anterior. Para o caso específico dos testes preliminares, as condições operacionais estipuladas foram baseadas em trabalhos encontrados na literatura sobre extração de diferentes metais.

Foram testadas 4 proporções de fases distintas (F.E : F.M : F.I): 6 : 1 : 1; 9 : 2 : 1; 8 : 3 : 1 e 18 : 5 : 1. O objetivo era definir uma proporção entre estas fases a ser utilizada em todos os experimentos. Assim, uma vez definida a proporção entre as fases, esta tornou-se uma variável pré-fixada e o comportamento do sistema passou a ser avaliado para outras variáveis influentes no processo.

Tabela 4.1 – Condições pré-fixadas utilizadas nos ensaios preliminares para determinação da proporção das fases.

VARIÁVEIS FIXAS	CONDIÇÕES
Veloc. de Agitação da Emulsificação	13.000 r.p.m
Veloc. de Agitação da Permeação	150 r.p.m
Tempo Emulsificação	7 min
Tempo Permeação	10 min
Volume Emulsão Múltipla	320 mL
Temperatura Emulsificação	Ambiente
Temperatura Permeação	
FASES	CONDIÇÕES DAS VARIÁVEIS
Externa	Conc. inicial de cromo: 353 p.p.m pH = 2
Membrana	Conc. Extratante: 5% p/p Conc. Surfatante: 2% p/p
Interna	Conc. NaOH: 10 g/L

Dentre as diversas variáveis que afetam o sistema de extração, foram selecionadas três delas para realização dos estudos preliminares, de acordo com a sua importância no processo e a viabilidade na realização dos experimentos.

As faixas iniciais de operação foram estabelecidas com base na literatura (FOURNIER-SALAÜN, 2002; DATTA e BHOWAL, 2001; KONZEN, 2000; SALUM, 1998; CHAUDRY *et al.*, 1997; CHAKRAVARTI *et al.*, 1995;) e no conhecimento prévio de processos de extração de metais. As variáveis selecionadas e seus níveis iniciais de operação são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Variáveis avaliadas nos ensaios preliminares e seus respectivos níveis.

VARIÁVEIS INVESTIGADAS	NÍVEIS DE OPERAÇÃO
pH da Fase Externa	1 - 5
Concentração de Extratante	2 – 20% p/p
Concentração de Surfatante	1 – 6% p/p

Nos ensaios preliminares, a variável-resposta utilizada foi o percentual de extração de cromo da fase aquosa inicial (fase externa), conforme descrito pela Equação 4.1.

$$\%E = 100 \times \left[1 - \left(\frac{C_f^{III} \times V_f^{III}}{C_i^{III} \times V_i^{III}} \right) \right] \quad (4.1)$$

Nessa equação, tem-se que C_i^{III} representa a concentração (p/p) de cromo presente na fase externa antes da extração, C_f^{III} representa a concentração (p/p) de cromo presente na fase externa depois da extração, V_i^{III} representa o volume inicial de fase externa e V_f^{III} representa o volume final de fase externa.

Com relação à variação do volume da fase interna, ou inchamento da fase interna (variável-resposta que será analisada nos ensaios subseqüentes) esta pode ser determinada através da Equação 4.2:

$$\%Inchamento = 100 \times \left(\frac{V_f^I - V_i^I}{V_i^I} \right) \quad (4.2)$$

onde V_i^I e V_f^I são os volumes de fase interna inicial e final, respectivamente.

4.3.2 Ensaio Definitivos

Nesta etapa foram refeitos os testes analisados nos ensaios preliminares, pelo fato que nesses ensaios não foram realizadas a etapa de desemulsificação para avaliar tanto o tempo de quebra das emulsões quanto avaliar o percentual de inchamento da fase interna. Também foram testadas outras variáveis operacionais, por apresentarem uma grande influência no sistema de extração.

Tabela 4.3 – Variáveis avaliadas nos ensaios definitivos e seus respectivos níveis.

VARIÁVEIS INVESTIGADAS	NÍVEIS DE OPERAÇÃO
Concentração de Extratante	2 – 20% p/p
Concentração de Surfatante	1 – 6% p/p
Concentração 1-Decanol	0 - 10% p/p
Temperatura	10 - 50°C
pH da Fase Externa	1 - 5
Tempo Contactação	3 - 30 min

Nesses ensaios, a variável-resposta é o percentual de extração de cromo de fase externa (refinado), descrito pela Equação 4.1. Não foram analisados os percentuais de inchamento e de quebra da membrana.

Foram realizados, também, experimentos para se avaliar a reprodutibilidade dos resultados. Para tal, foram realizados testes em triplicata, nas melhores condições operacionais obtidas no estudo. Avaliou-se, também, a reutilização da fase membrana no processo de extração e a extração de cromo em 2 estágios.

4.4 Materiais e Reagentes Utilizados

Em todos os testes realizados, as fases membranas foram preparadas utilizando-se os reagentes discriminados a seguir.

- EXXSOL™ D225/275, da ExxonMobil Chemicals Ltda., como diluente, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos;
- a poliamina ECA 4360, da Paramins, como surfatante, com concentração definida em 2% p/p, com densidade 0,9213 g/cm³ a 25°C;
- o agente modificador 1-DECANOL, da Merck, com massa molar 158,29 g/mol e densidade 0,83 g/cm³ a 20°C;
- o extratante tri-n-octilamina (TOA), da Sigma-Aldrich, com massa molar 353,68 g/mol e densidade 0,809 g/cm³ a 25°C, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 4.3.

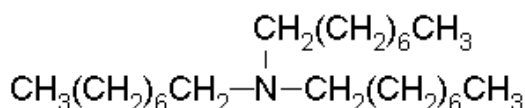
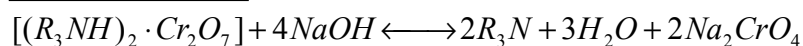


Figura 4.3 – Estrutura molecular do TOA

A fase externa foi preparada utilizando-se o sal K₂Cr₂O₇ (Vetec) e água destilada, formando a solução aquosa de dicromato de potássio K₂Cr₂O₇ – 1.000 p.p.m, representando uma concentração de cromo de aproximadamente 353 p.p.m. O pH da solução foi ajustado em 2 utilizando-se uma solução concentrada de HCl (Ecibra), com a finalidade de ativação do extratante.

Na preparação da fase interna, foram utilizados a base NaOH (Vetec), massa molar 40,00 g/mol e pureza 98,5%, e água destilada, formando, assim, uma solução aquosa de hidróxido de sódio, conforme CHAUDRY *et al.* (1997).

A concentração do hidróxido de sódio utilizada na fase interna foi determinada através da estequiometria da reação entre o complexo soluto-extratante e o hidróxido de sódio, que tem uma relação 1 : 4 entre o número de moles entre estas espécies, conforme a Eq. 3.8 do item 3.8.



Com base na massa de dicromato de potássio inicialmente presente na fase externa, calculou-se que a concentração do hidróxido de sódio presente na fase interna, necessária para reagir com todo o complexo soluto-extratante deveria ser de, aproximadamente, 7 g/L. Para garantia de que todo o metal fosse transportado para a fase interna, foi utilizada uma concentração de NaOH em excesso (10 g/L).

Os materiais utilizados são:

- pH-metro digital DIGIMED – Modelo DM 21;
- Agitador mecânico FISATOM – Modelo 713 D;
- Agitador magnético FISATOM – Modelo 752;
- Liquidificador PHILIPS;
- Balança analítica PRECISION – Modelo 1000 PR;
- Cronômetro digital HERWEG;
- Desemulsificador eletrostático.

4.5 Metodologia Analítica

As determinações analíticas de cromo nas fases aquosas foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento CG AA 7000 SBC, da CG Instrumentos Científicos Ltda. Na Tabela 4.4 são apresentados os comprimentos de onda referentes às concentrações das amostras.

Tabela 4.4 – Comprimentos de onda e faixa ótima de leitura lidas pelo espectrofotômetro de absorção atômica.

Comprimento de onda (nm)	Faixa ótima de trabalho ($\mu\text{g/mL}$)	Sensitividade ($\mu\text{g/mL}$)
357,9	2 - 15	0,05
359,3	4 - 20	0,09
360,5	5 - 30	0,10
425,4	7 - 40	0,17
428,9	15 - 60	0,35

4.6 Ensaio de Viscosidade

Para o caso específico da definição da proporção entre as fases do sistema, foram realizados testes de viscosidade em determinadas amostras (vide item 5.1 do capítulo 5), pelo método SAYBOLT UNIVERSAL, em viscosímetro marca PRECISION SCIENTIFIC CO. Esta técnica baseia-se na medição do tempo de escoamento de 60 mL das amostras em análise através de um orifício de diâmetro conhecido. Determinado este tempo, através de uma tabela de conversão, determina-se então a viscosidade (em centistokes) através dos tempo obtidos para cada amostra em questão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente, seguidos da discussão. A análise destes resultados envolveu a definição da proporção entre as fases do sistema M.L.S e a avaliação dos parâmetros operacionais, considerados que teriam uma maior influência no sistema, tais como: concentração de extratante, concentração de surfatante e concentração de um agente modificador presentes na fase membrana, temperatura de permeação, pH da fase externa, tempo de contactação na etapa de permeação, reciclo da fase membrana e operação realizada em 2 estágios. A variável-resposta empregada foi o percentual de extração de cromo presente na fase externa final (refinado), uma vez que o sistema não apresentou, em nenhum momento, inchamento da fase interna e o percentual de quebra da membrana não foi analisado.

5.1 Proporção de Fases

Após o estabelecimento das condições operacionais para os ensaios de emulsificação, deve-se definir, a priori, a proporção de fases para o sistema adotado. Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos para a extração de Cr^{6+} da fase externa, em função das diferentes relações entre as fases utilizadas, conforme resultados dos ensaios preliminares.

Tabela 5.1 – Resultados experimentais de extração utilizando-se diferentes proporções de fases. (*)

Ensaio	Proporção de Fases (FE : FM : FI)	Extração de Cr^{6+} (%)
1	6 : 1 : 1	82
2	9 : 2 : 1	84
3	8 : 3 : 1	80
4	18 : 5 : 1	70

(*) Condições operacionais conforme Tabela 4.1.

Como pode-se observar, nos experimentos 1, 2 e 3 foram obtidos percentuais de extração acima de 80%. Portanto, qualquer uma das três relações de fases poderia ser utilizada para dar continuidade aos testes.

Na Figura 5.1 é apresentado um gráfico das relações Fase Membrana / Fase Interna testadas experimentalmente em função do percentual de extração de Cr^{6+} da fase externa e da viscosidade da emulsão primária. Como pode ser observado, à medida que a relação entre as fases aumenta, há uma queda tanto do percentual de extração como também da viscosidade da emulsão.

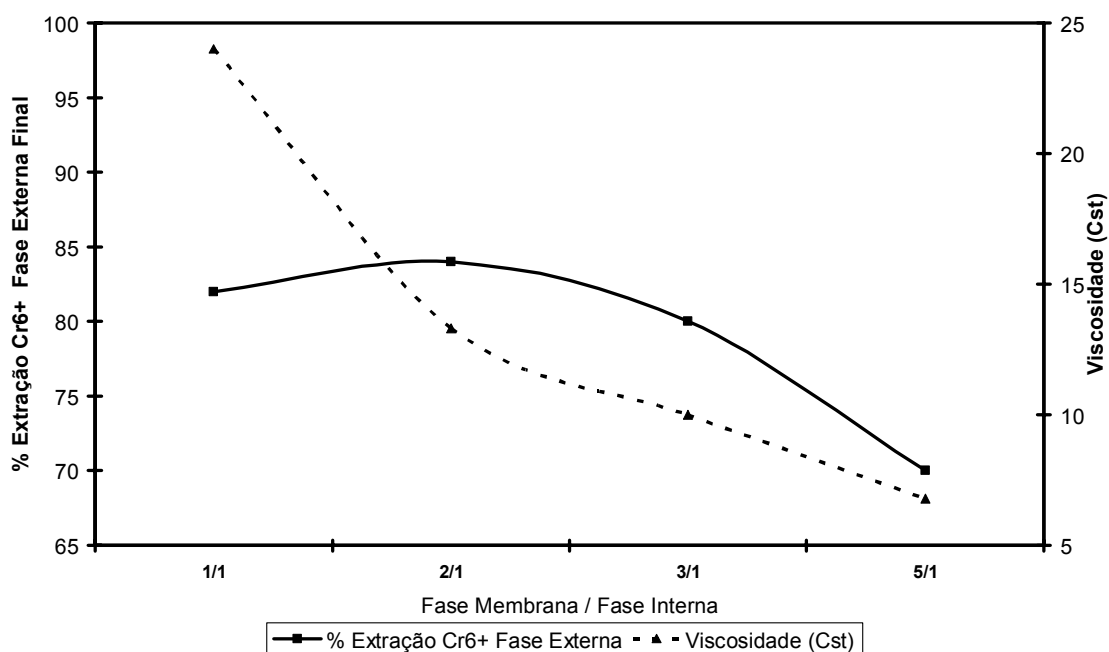


Figura 5.1 – Relação entre proporção F.M/F.I relacionada com % extração e a viscosidade : $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; $[\text{TOA}] = 5\%$ p/p; $[\text{ECA}] = 2\%$ p/p; Temperatura = Ambiente; pH da Fase Externa = 2; Tempo de Emulsificação = 7 min.; Tempo de Contactação na Etapa de Permeação = 10 min.; Veloc. de Agitação na Emulsificação = 13.000 r.p.m; Veloc. de Agitação na Permeação = 150 r.p.m; Vol. de Emulsão Primária = 80 mL; Vol. de Emulsão Múltipla = 320 mL; $[\text{NaOH}]$ na Fase Interna = 10 g/L.

Uma possível causa para esse comportamento seria o aumento da viscosidade com o aumento da relação entre as fases, pois com o aumento da relação fase orgânica / fase interna era de se esperar que houvesse um aumento da viscosidade da emulsão primária. Porém, como foi comprovado pelos testes de viscosidade (SAYBOLT UNIVERSAL) para as emulsões testadas, o resultado obtido foi exatamente o oposto do esperado, ou seja, a viscosidade diminuiu com o aumento da proporção da fase membrana/fase interna, conforme mostrado pela Figura 5.1.

A possível causa para justificar a queda na taxa de extração está relacionada com o fato da massa total de reagente presente na fase interna diminuir com o aumento da relação fase membrana/fase interna, não havendo quantidade de hidróxido de sódio suficiente para reagir com todo o complexo soluto-extratante formado, ocasionando desta maneira uma redução na taxa de extração, conforme mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Relação entre as quantidades (g) de NaOH presente na fase interna necessária e utilizada no sistema nas diferentes proporções de fases analisadas.

Proporção de Fases (FE:FM:FI)	Relação de Volume entre as Fases (mL)	Massa NaOH na Fase Interna inicial (g)	Massa NaOH Necessária (g)	Extração de Cr ⁶⁺ (%)
6 : 1 : 1	240/40/40	0,4	0,176	82
9 : 2 : 1	240/53,33/26,67	0,267	0,179	84
8 : 3 : 1	213,33/80/26,67	0,266	0,160	80
18 : 5 : 1	240/66,67/13,33	0,1333	0,176	70

Observa-se que nas três primeiras relações de fases analisadas, existe quantidade suficiente do reagente de fase interna (NaOH) necessária para reagir com o complexo soluto-extratante formado. Nestes casos, a taxa de extração manteve-se praticamente constante. Com relação ao último caso (18:5:1), percebe-se que a quantidade de NaOH necessária é maior que a quantidade utilizada, por este motivo houve uma ligeira queda na taxa de extração. Resultado similar também foi obtido por PALANIVELU (2004) em testes para determinação de diferentes concentrações de fases A/O em sistema contendo o extratante TBAB pela técnica de extração líquido-líquido em pH ácido.

Em virtude dos resultados obtidos, optou-se pela relação entre as fases de 9 : 2 : 1 (F.E : F.M : F.I) para dar prosseguimento aos testes por esta ter proporcionado uma boa taxa de extração e por não tornar o sistema muito viscoso, o que dificultaria futuramente na separação entre as fases na etapa de coalescência.

Além disso, dentre as três relações de fases possíveis de se utilizar, em função da taxa de extração e da quantidade de NaOH necessária para remoção de todo o cromo na fase externa, a relação 9 : 2 : 1 é a que possibilita a utilização de uma quantidade de fase membrana relativamente baixa, mantendo-se uma boa estabilidade, o que irá influenciar diretamente nos custos de operação do processo.

5.2 Influência da Utilização de um Agente Modificador na Fase Membrana para Avaliar o Tempo de Quebra da Emulsão Primária

A utilização de um agente modificador torna-se necessária quando o tempo necessário para a quebra da emulsão primária formada é muito elevado ou quando há formação de uma terceira fase. Nos ensaios preliminares de quebra da emulsão primária, observou-se tempos superiores a 2 horas. Desta forma, decidiu-se fazer uso de um agente modificador que atuasse no sentido de “desestabilizar” a emulsão primária, fazendo com que o tempo de quebra fosse diminuído de maneira substancial.

Dados da literatura demonstram que a utilização de álcoois como agentes modificadores é bastante comum. NASCIMENTO *et al.* (2003) e THIEN *et al.* (1988) utilizaram 1-Decanol como agente modificador para reduzir o tempo de quebra de emulsões na extração de fenilalanina em um sistema contendo a membrana constituída pelo extratante ADOGEN 464, o surfatante ECA 4360 e o diluente ESCAID 110. FOURNIER-SALAÜN (2002) em suas pesquisas em extração/concentração de Cr^{6+} a partir de efluentes líquidos, fizeram uso de n-octanol (com concentração de 5% p/p na fase membrana) com intuito de evitar o aparecimento de uma terceira fase que se formava entre a fase aquosa e a fase orgânica, onde essa fase era constituída pelo extratante ALIQUAT 336 dissolvido em querosene. FULLER e LI (1984) também fizeram uso de agente modificador em suas pesquisas, onde utilizaram o álcool nonyl-decyl presente na fase orgânica, para extração de íons cromo e zinco, onde o sistema era composto por ALIQUAT 336 como extratante e o uso de uma poliamina como surfatante.

Na Figura 5.2 são apresentados os resultados obtidos nos 5 ensaios realizados com a utilização de 1-Decanol em diferentes concentrações, com objetivo de avaliar o tempo de coalescência das emulsões formadas.

Para estes ensaios, foram realizadas apenas as etapas de emulsificação e a etapa de desemulsificação, pois tinham como objetivo apenas avaliar o tempo de coalescência da emulsão primária formada. O primeiro ensaio foi realizado sem a adição do referido álcool e o tempo de quebra foi superior a 2 horas.

A utilização de 2,5% p/p de 1-Decanol na fase membrana reduziu o tempo de quebra para aproximadamente 40 minutos, e para a concentração de 5% p/p, este tempo reduziu-se ainda mais, ficando em torno de 25-30 min. A partir de concentrações acima de 7,5% p/p, o tempo de quebra estabilizou-se em 15-20 min, como foi comprovado para o ensaio de 10% p/p.

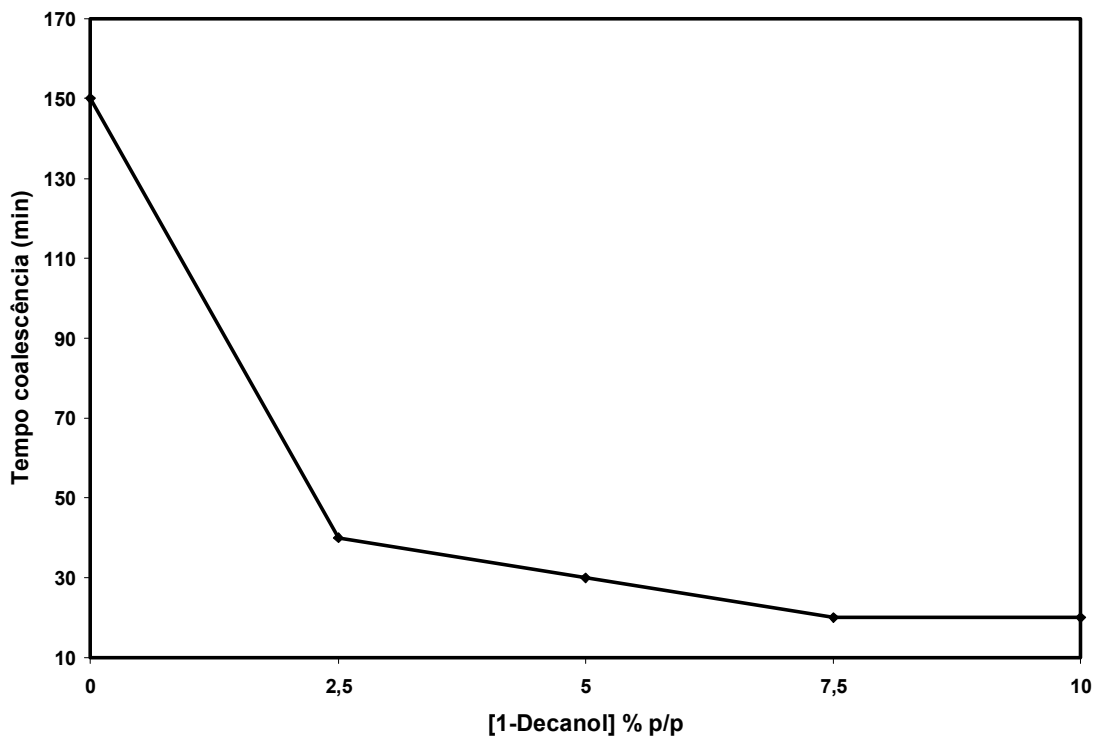


Figura 5.2 – Concentração de 1-Decanol utilizada em função do tempo de coalescência da emulsão: [TOA] = 2% p/p; [ECA] = 2% p/p; Tempo de Emulsificação = 7 min.; F.M/F.I = 2/1; Vol. de Emulsão Primária = 80 mL; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L.

Em virtude dos bons resultados apresentados com sistemas contendo aminas e também pela sua disponibilidade, optou-se por utilizar o álcool 1-Decanol como agente modificador na fase membrana, com uma concentração de 5% p/p, pelo fato de propiciar um tempo de quebra relativamente baixo associado a uma quantidade de álcool razoavelmente pequena.

A influência do modificador presente na fase membrana com o tempo de quebra da emulsão pode ser explicada através da Figura 5.3. No caso de uma emulsão do tipo A/O, caso do sistema em questão, o tipo de surfatante utilizado, que neste caso são solúveis em fase orgânica, onde suas moléculas possuem um caráter ambifílico, ou seja, são compostas por uma parte polar e uma cadeia apolar, sendo que a parte solúvel em água fica direcionada nas fases externa e interna (que também são aquosas) e a cadeia apolar fica solúvel na fase membrana orgânica. Na medida em que aumenta-se a concentração do agente modificador, no caso o álcool 1-Decanol, este passa a “concorrer” com as moléculas do surfatante, fazendo com que a emulsão se torne menos estável, conseqüentemente, diminuindo seu tempo de coalescência, como foi comprovado nos testes realizados.

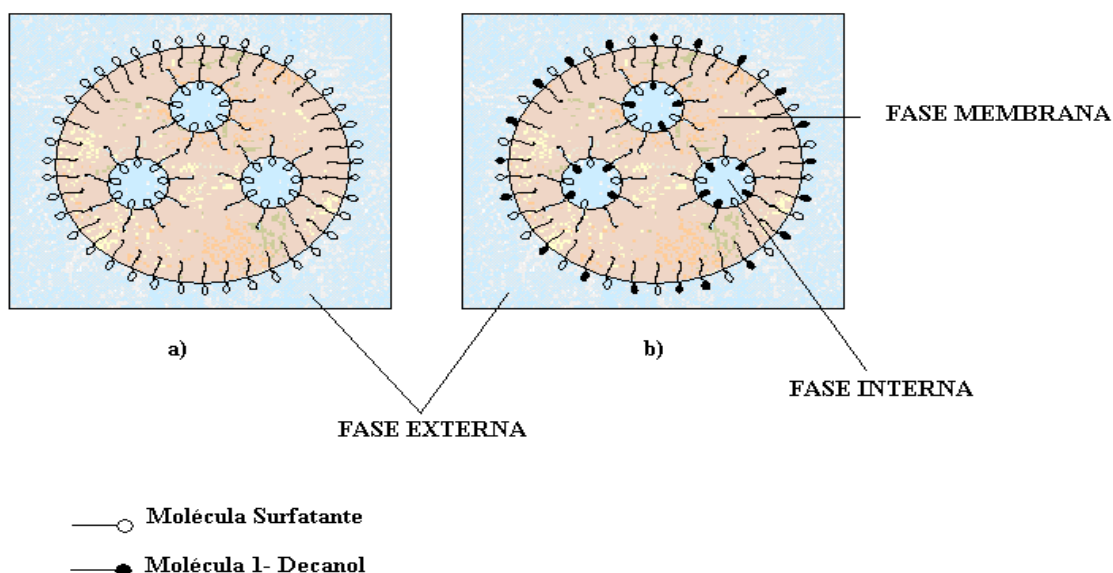


Figura 5.3 – a) Sistema sem utilização de 1-Decanol; b) Sistema com a presença de 1-Decanol. Fonte: MIKUCKI, 1984 (com adaptações).

5.3 Influência da Concentração de Extratante sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

Uma das grandes vantagens da técnica M.L.S em relação à extração líquido-líquido é a menor quantidade de extratante utilizada para níveis de extração semelhantes. Como o extratante atua como transportador do metal da fase externa enriquecida no metal de interesse para a fase interna receptora do metal, o extratante acaba não se saturando e, desse modo, fica disponível para retomar o ciclo novamente. Portanto, é possível se trabalhar com relações de fase bastante elevadas (relação fase externa/ emulsão primária), utilizando-se menor quantidade de extratante para tratar maiores volumes da fase externa (licor).

Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações do extratante TOA: 2, 5, 10, 15 e 20% p/p obtendo-se um percentual de extração acima de 70% para todas as concentrações de extratante utilizadas (nas condições operacionais efetuadas). Os percentuais de extração obtidos em função da concentração do extratante, para uma relação entre as fases pré-estabelecida, podem ser observadas na Figura 5.4.

Os resultados obtidos mostram que houve um aumento no percentual de extração com o aumento da concentração do extratante na fase membrana até a concentração de 10% p/p. Acima desse valor, observa-se uma queda no percentual de extração, que pode estar relacionado ao aumento da viscosidade da fase membrana, o que dificultaria a transferência de massa através da membrana.

Com relação à fase externa empobrecida (refinado), observa-se que o menor valor obtido foi de 65 p.p.m, quando se utilizou uma concentração de extratante de 10% p/p. Esse valor está muito acima daquele permitido pelos órgãos ambientais para descarte (0,5 p.p.m segundo CONAMA), demonstrando a necessidade de se estudar as melhores condições operacionais para esse processo de maneira a aumentar o percentual de extração e, conseqüentemente, diminuir a concentração de cromo no refinado.

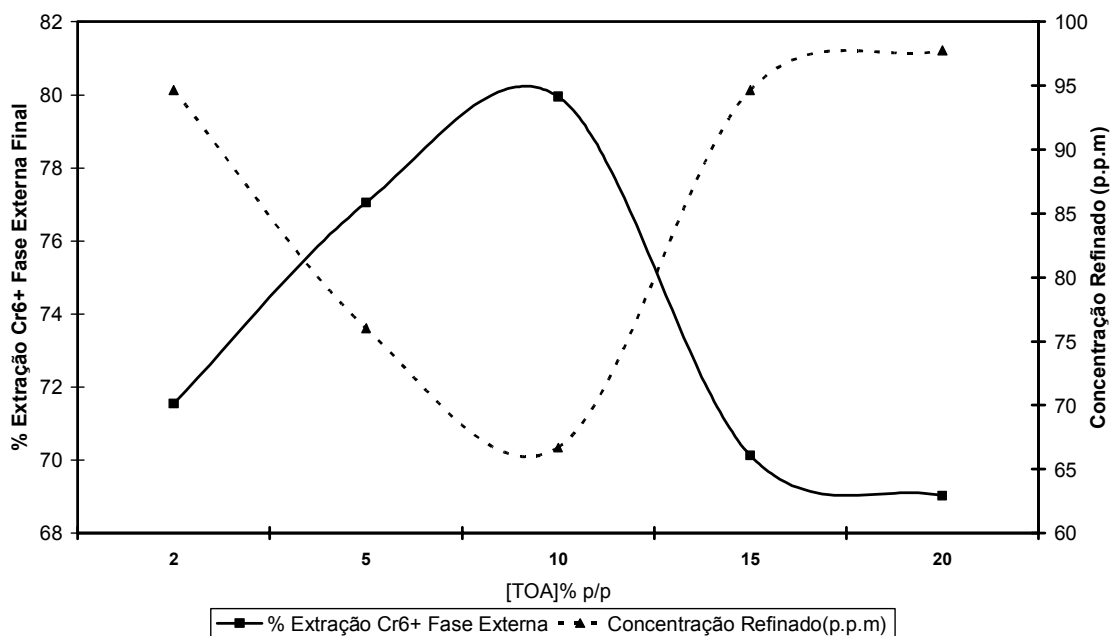


Figura 5.4 – Concentração de extratante TOA com relação a % de extração de cromo e concentração final do refinado (p.p.m): $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 2,25; Temperatura = Ambiente; [ECA] = 2% p/p; [1-Decanol] = 5% p/p; $V_{\text{permeação}}$ = 180 r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L.

Como pode ser observado na Figura 5.4, foram obtidos bons resultados de extração de cromo para todas concentrações de extratante utilizadas, podendo-se, a princípio, selecionar qualquer uma dessas concentrações de tri-n-octilamina analisadas. A extração máxima foi obtida com a concentração de 10% p/p de TOA, obtendo um percentual de extração de aproximadamente 80% de cromo. Já para a concentração de 2% p/p, a extração atingiu em média 71%.

A escolha de uma determinada concentração está relacionada a outros fatores, como por exemplo, quantidade e custo de reagentes utilizados. Em virtude deste fato, optou-se por utilizar a concentração de 2% p/p do referido extratante para dar prosseguimento aos demais testes a serem realizados.

Na Figura 5.5 observa-se a variação do pH final obtido, após as extrações, tanto nas fases externa e interna na medida em que a concentração do extratante foi variando na fase membrana. Observa-se que, para a fase interna, onde o pH inicial era de aproximadamente 13,4, o pH final manteve-se praticamente constante em 13,0. Por outro lado, para o caso da fase externa, onde o pH inicial era ajustado em 2,25, o pH final variou entre 6 e 7.

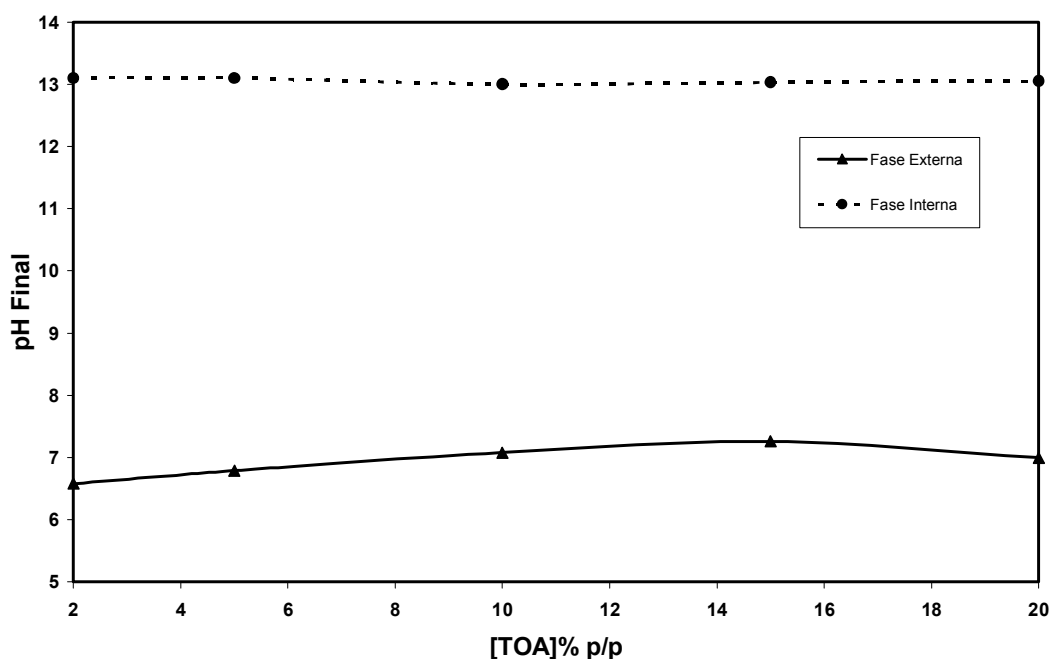


Figura 5.5 – pH final das fases interna e externa, após extração de cromo, em função da concentração de extratante: $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; [ECA] = 2% p/p; [1-Decanol] = 5% p/p; pH da Fase Externa = 2,25; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L.

Como o pH inicial da fase externa foi ajustado em 2,25 e os valores finais (após a extração) variaram entre 6 e 7, observa-se que a concentração de prótons H^+ presentes na fase externa não foi suficiente para promover toda a ativação da amina terciária presente na fase membrana, isto justifica os valores de extração não terem sido maiores. Esta questão será discutida com maiores detalhes no item da influência do pH no sistema de extração.

Na Figura 5.6 é apresentada a relação entre a concentração de extratante utilizada na fase membrana em função do tempo de coalescência da emulsão primária carregada.

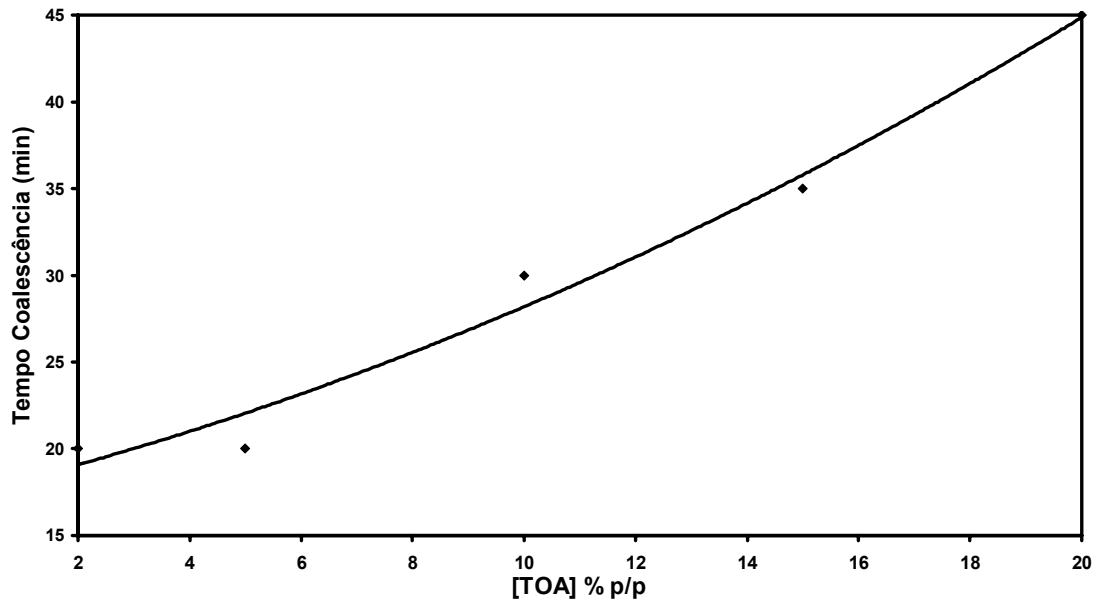


Figura 5.6 – Concentração de extratante utilizada em função do tempo de coalescência da emulsão primária carregada: $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; Temperatura = Ambiente; pH da Fase Externa = 2,25; [ECA] = 2% p/p; [1-Decanol] = 5% p/p; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L.

Nota-se claramente o efeito que o extratante exerce no sentido de estabilizar a emulsão formada, dificultando, assim, a sua quebra.

5.4 Influência da Concentração de Surfatante sobre o Percentual de Extração de Cr^{6+}

O surfatante é o reagente que tem como principal característica conferir uma maior ou menor estabilidade a uma membrana líquida surfatante. No presente trabalho, avaliou-se a influência da concentração do surfatante ECA 4360 na extração de Cr^{6+} pelo processo M.L.S. A faixa de concentração investigada para tal reagente variou de 1 a 6% p/p na fase membrana.

Na Figura 5.7, encontram-se os resultados obtidos para o estudo da influência da concentração do surfatante na extração de Cr^{6+} presente na fase externa.

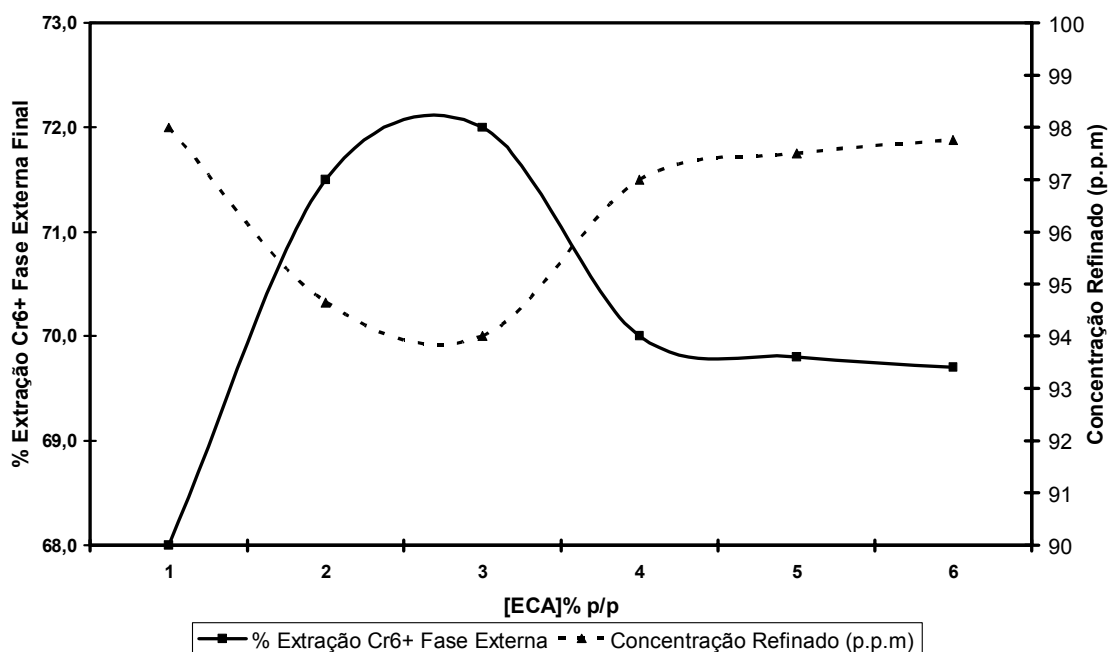


Figura 5.7 – % Extração de cromo na fase externa e concentração final de Cr^{6+} (p.p.m) na fase externa em função da concentração de surfatante utilizada: $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; Temperatura = Ambiente; pH da Fase Externa = 2,25; $[\text{TOA}] = 2\%$ p/p; $[\text{1-Decanol}] = 5\%$ p/p; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[\text{NaOH}]$ na Fase Interna = 10 g/L.

Como pode ser observado, os melhores resultados obtidos foram para concentrações de surfatante de 2 e 3% p/p. Entretanto, parece não haver uma diferença significativa entre os resultados para todas as concentrações utilizadas. Nas condições em que foram realizados os experimentos, a menor concentração de cromo no refinado foi de 94 p.p.m.

Observa-se um comportamento muito semelhante ao obtido no estudo do efeito da concentração do extratante apresentado na Figura 5.4, ou seja, o percentual de extração também apresentou pequena variação com relação à concentração de surfatante utilizada. Pode-se observar, também, um efeito muito semelhante à concentração de extratante no que diz respeito à estabilidade da membrana. Em concentrações maiores de surfatante há uma maior estabilidade no sistema, conseqüentemente, tornando a emulsão menos suscetível a quebra, conforme demonstrado pela Figura 5.8.

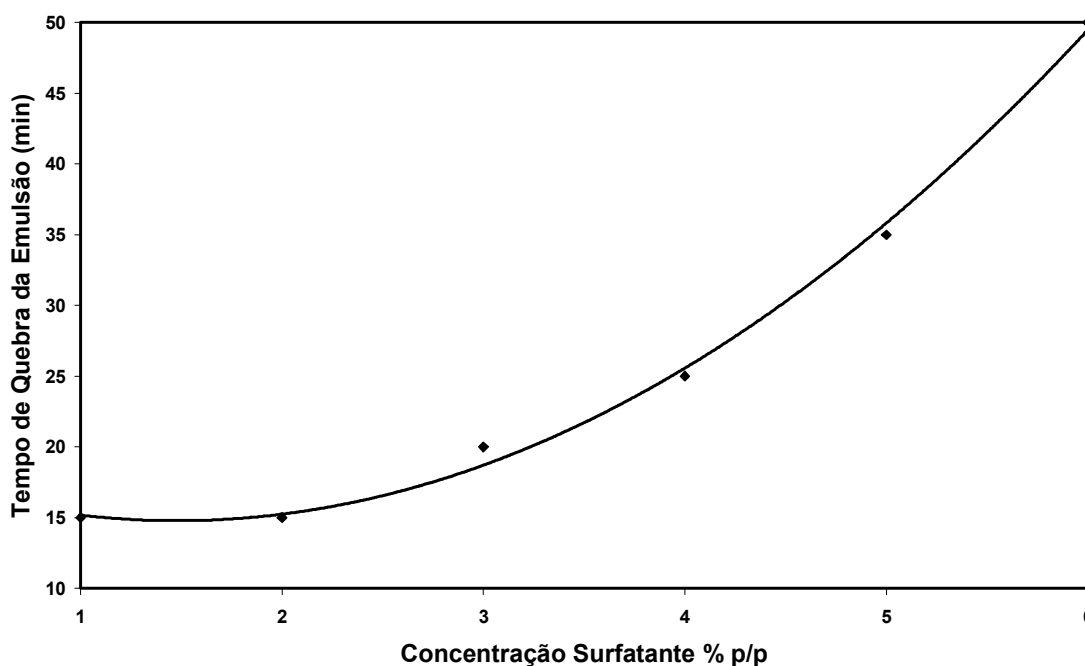


Figura 5.8 – Influência da concentração de surfatante ECA 4360 sobre o tempo de coalescência da emulsão primária carregada: $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 2,25; [TOA] = 2% p/p; [1-Decano] = 5% p/p; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase interna = 10 g/L.

Em virtude dos resultados obtidos, optou-se por realizar os experimentos subseqüentes com uma concentração de surfatante na membrana de 2% p/p, pois favoreceu uma boa taxa de extração aliada a tempo de coalescência da emulsão relativamente baixo (em torno de 15-20 minutos).

Através dos resultados obtidos, a fase membrana foi definida então em:

- **2% p/p tri-n-octilamina (TOA);**
- **2% p/p ECA 4360;**
- **5% p/p 1-Decanol como agente modificador;**
- **91% p/p de EXXSOL™ D225/275 como diluente.**

Para todos os ensaios subseqüentes utilizou-se, então, esta composição de fase membrana. Nas etapas seguintes deste trabalho foram determinar algumas variáveis operacionais que influenciaram diretamente o sistema M.L.S, tais como: temperatura, pH da fase externa inicial e tempo de contactação na etapa de permeação, conforme estabelecido nos objetivos propostos.

5.5 Influência da Temperatura sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

A temperatura é sem dúvida, uma variável muito importante no processo M.L.S, afetando diretamente o resultado da extração. Observa-se pela Figura 5.9 que, com o aumento da temperatura, aumenta-se a taxa de extração de cromo da fase externa. A maior extração do referido metal, a temperaturas mais elevadas, está associada à redução da viscosidade da fase membrana, aumentando assim, a taxa de extração. De acordo com a teoria cinética, as moléculas se movem mais rápido com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, a difusão do metal através da membrana também aumenta.

Resultados similares também foram encontrados por outros autores: CHAUDRY *et al.* (1997) na extração de íons dicromato com o uso de tri-n-octilamina como extratante a partir de efluentes líquidos de curtumes utilizando a técnica de membranas líquidas suportadas, e também por SALUM (1998) na extração de cobalto e níquel com a utilização de Cyanex 302 como extratante, ECA 4360 como surfatante e o diluente Escaid 110, utilizando-se a técnica de membranas líquidas surfatantes.

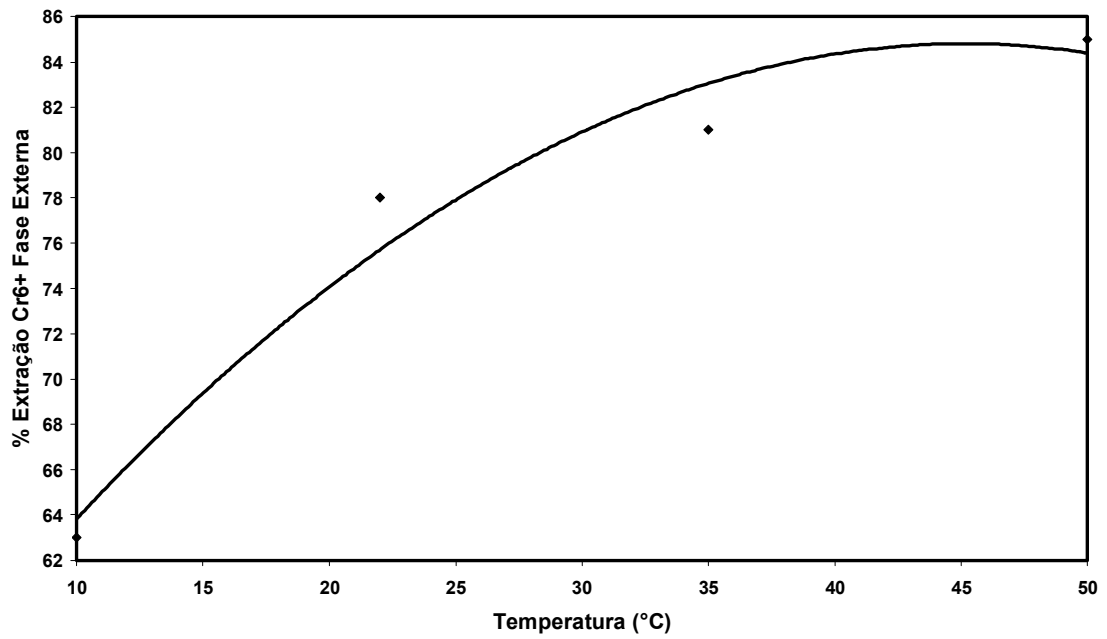


Figura 5.9 – % Extração de cromo (VI) em função da temperatura: $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 2,25; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[\text{NaOH}]$ na Fase Interna = 10 g/L.

Na Figura 5.10 são apresentados os percentuais de extração de cromo em função do tempo de contactação na etapa de permeação e da temperatura.

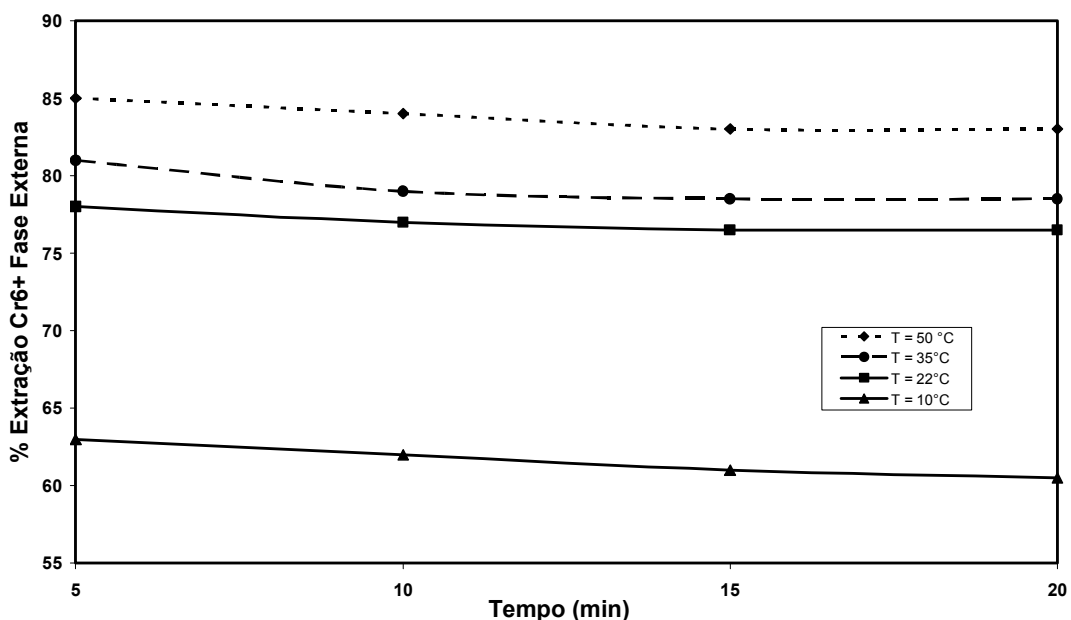


Figura 5.10 – % Extração de cromo (VI) em função do tempo de contactação na etapa de permeação e da temperatura: $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 2,25; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[NaOH]$ na Fase Interna = 10 g/L.

Como se pode observar, os resultados mais favoráveis foram obtidos para tempos de contactação mais baixos (5 e 10 min) e temperaturas mais elevadas. Com o aumento da temperatura e do tempo pode estar ocorrendo um aumento na quebra dos glóbulos da emulsão, durante a etapa de permeação. Assim, parte do cromo extraído pode estar retornando à fase externa mostrando uma queda no percentual de extração.

5.6 Influência do pH sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

O pH da fase externa é, juntamente com a temperatura, uma das mais importantes variáveis no processo M.L.S. Independentemente das outras variáveis operacionais, após a definição da proporção entre as fases do sistema e também da composição da fase membrana a ser utilizada (conc. extratante, conc. surfatante e conc. modificador), o pH ótimo deve ser então determinado. A partir dessa determinação, adotar-se-á esse pH, que será mantido em todos os ensaios subseqüentes. Por esse motivo, foram realizados experimentos de permeação em uma faixa ampla de pH, variando de 0,5 a 5,0 mantendo-se todas as outras variáveis fixas. A relação de fases adotada foi estabelecida nos testes anteriores (9 : 2 : 1).

Os resultados preliminares revelaram a forte influência temperatura sobre o comportamento do sistema. Assim, optou-se então, por realizar os testes de pH e os demais na seqüência à temperatura ambiente para melhor visualização do efeito de cada variável sobre o sistema. Pois, a temperaturas mais elevadas o percentual de extração era acima de 80%, o que dificultaria a percepção do efeito das outras variáveis.

Os melhores resultados foram obtidos para pH na faixa entre 0,5 e 1,5, onde se observou uma elevada taxa de extração do cromo (acima de 94%). Para valores de pH entre 1,5 e 2,25, a extração tem sua eficiência reduzida, ficando entre 92 e 70%. Para valores de pH acima de 2,5 o percentual de extração sofre uma queda acentuada chegando a 30% de extração em pH 3,0, conforme pode ser observado pela Figura 5.11.

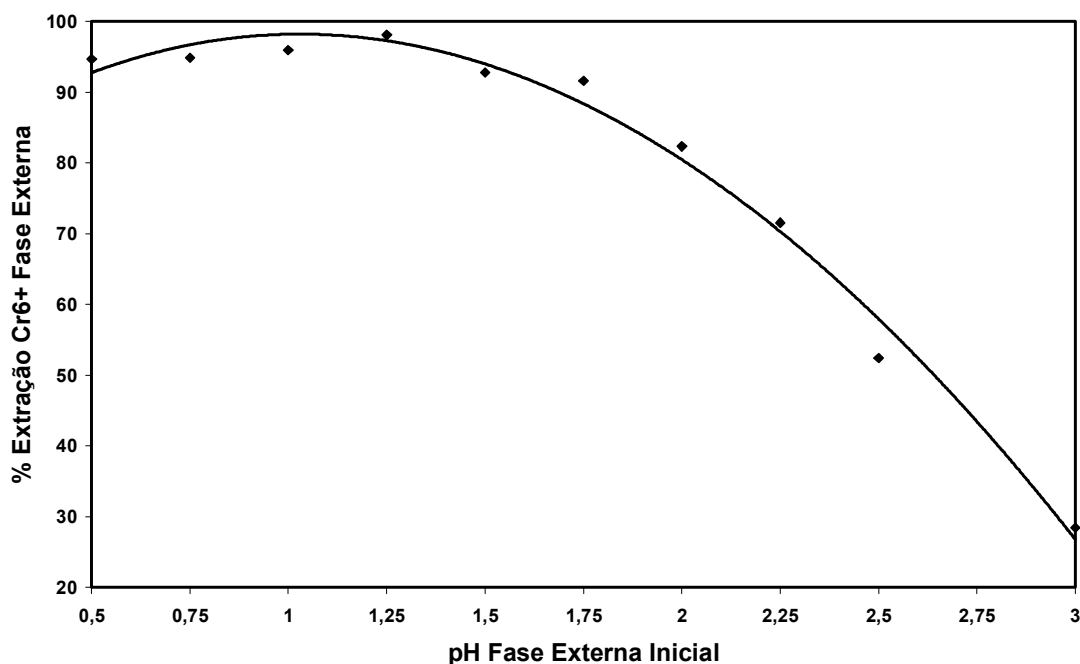
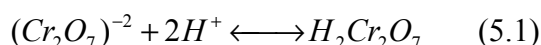


Figura 5.11 – % Extração de cromo (VI) em função do pH: $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; Temperatura = ambiente; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[\text{NaOH}]$ na Fase Interna = 10 g/L.

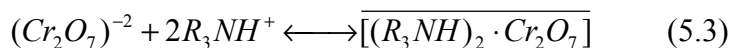
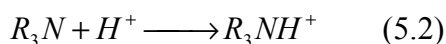
A partir dos resultados apresentados, selecionou-se o valor 1,25, como sendo o pH ótimo da solução de dicromato de potássio (fase externa), a ser utilizado em todos os ensaios subsequentes. O pH inicial da solução de dicromato de potássio (fase externa inicial) era de aproximadamente 4,3. Para os estudos do efeito do pH sobre o percentual de extração de cromo, o pH da fase externa era ajustado por meio da adição de quantidades adequadas de uma solução de ácido clorídrico.

Para valores de pH muito baixos, a permeabilidade e o fluxo diminuem, conforme foi observado no teste de pH 0,5. Segundo CHAUDRY *et al.* (1997), o transporte de íons Cr^{6+} aumenta com o acréscimo da concentração de prótons até um certo limite, como por exemplo, pH 1.

Após alcançar um valor máximo, o fluxo e a permeabilidade diminuem com o aumento da concentração de H^+ no meio. Isto pode ser explicado pelo fato do acréscimo da concentração de prótons na fase externa começar a formar espécies como $H_2Cr_2O_7$ ou $(HCr_2O_7)^-$, conforme a equação 5.1, as quais podem não ionizar completamente a uma concentração ácida elevada dificultando a ativação da amina (R_3NH^+) (RITCEY e ASHBROOK, 1984):



Portanto, começará a ocorrer um aumento na competição, pelos cátions H^+ , entre o extratante e os ânions dicromato, fazendo com que haja um decréscimo na extração. Abaixo, são apresentados as reações de ativação da amina terciária (Equação 5.2) e da extração de íons dicromato pela espécie ativada (Equação 5.3).



Pode-se observar que os resultados obtidos são semelhantes aos apresentados por PALANIVELU (2004) em pesquisas realizadas na extração de cromo hexavalente utilizando o extratante TBAB (tetrabutil brometo de amônio) pela técnica de extração líquido-líquido, e também por CHAUDRY *et al.* (1997), em que também foi analisada a eficiência da extração de Cr^{6+} com o extratante TOA, proveniente de resíduos de curtumes (vide página 61, item 3.13).

Já para valores de pH superiores a 3, a extração cai sensivelmente, conforme pode ser observado nos resultados dos testes apresentados na Figura 5.12. Para valores de pH entre 3 e 4, a extração varia de 28 a 13%. Para valores de pH superiores a 4, a taxa de extração se torna menor que 10%, chegando a praticamente a 2%, em pH 5.

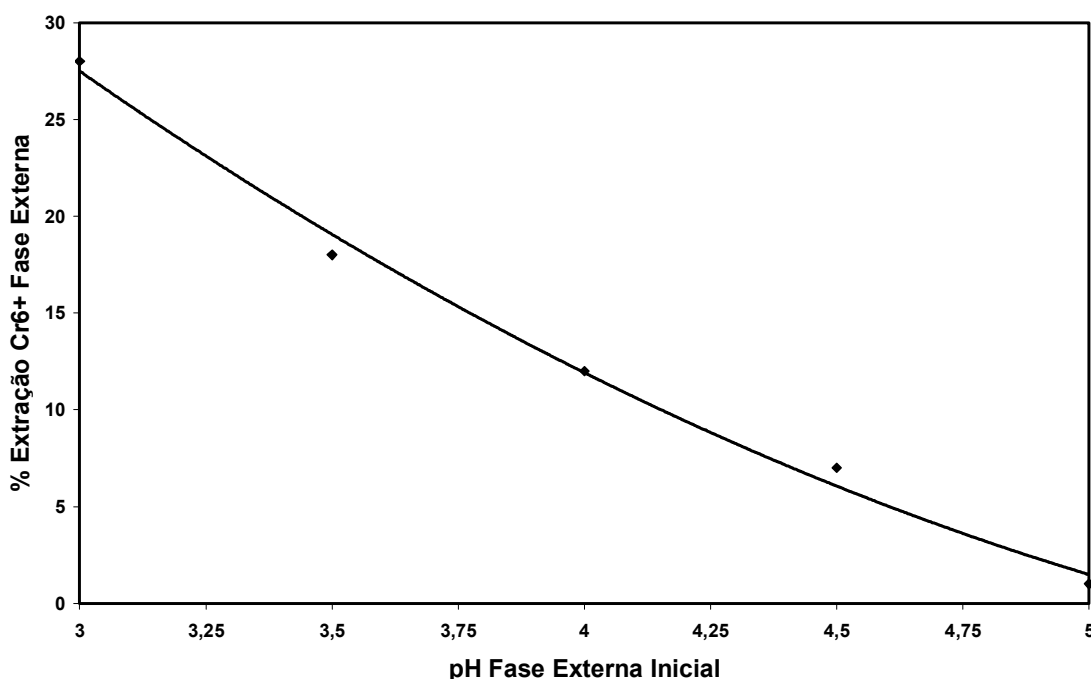


Figura 5.12 – % Extração de cromo (VI) em função do pH para valores superiores a 3:
[Cr⁶⁺] Inicial = 353 p.p.m; Temperatura = Ambiente; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m;
F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L.

Estes resultados já eram esperados, visto que as amins terciárias necessitam de ativação para reagir com os íons dicromato presentes na fase externa, formando o complexo soluto-extratante (vide Eqs. 5.2 e 5.3). Em valores de pH elevados, a amina não se protona ficando, assim em uma condição de neutralidade, o que acarreta em uma baixa extração no sistema, conforme demonstrado nos resultados obtidos.

Na Figura 5.13 é mostrada a relação pH da fase externa inicial (fase alimentação) e pH da fase externa final (após extração). Como pode ser observado, o pH da fase externa final sofre pouca variação quando se tem um pH inicial menor ou igual a 1,25 e uma brusca elevação para valores de pH da fase externa inicial iguais ou superiores a 2,5. Esses resultados podem ser explicados com base no mecanismo de extração do Cr^{6+} pelo TOA, conforme apresentado no item 3.10. Como esse mecanismo é por co-transporte, os íons H^+ são extraídos juntamente com o cromo e, como não foi utilizado nenhum tipo de reagente tampão na fase externa, o pH dessa fase vai se elevando à medida em que a extração ocorre, pois a concentração de íons H^+ vai diminuindo. Se a quantidade de íons H^+ não for suficiente para protonar a amina durante todo o processo de extração implicará em um baixo percentual de extração, conforme observado nos resultados apresentados pela Figura 5.12.

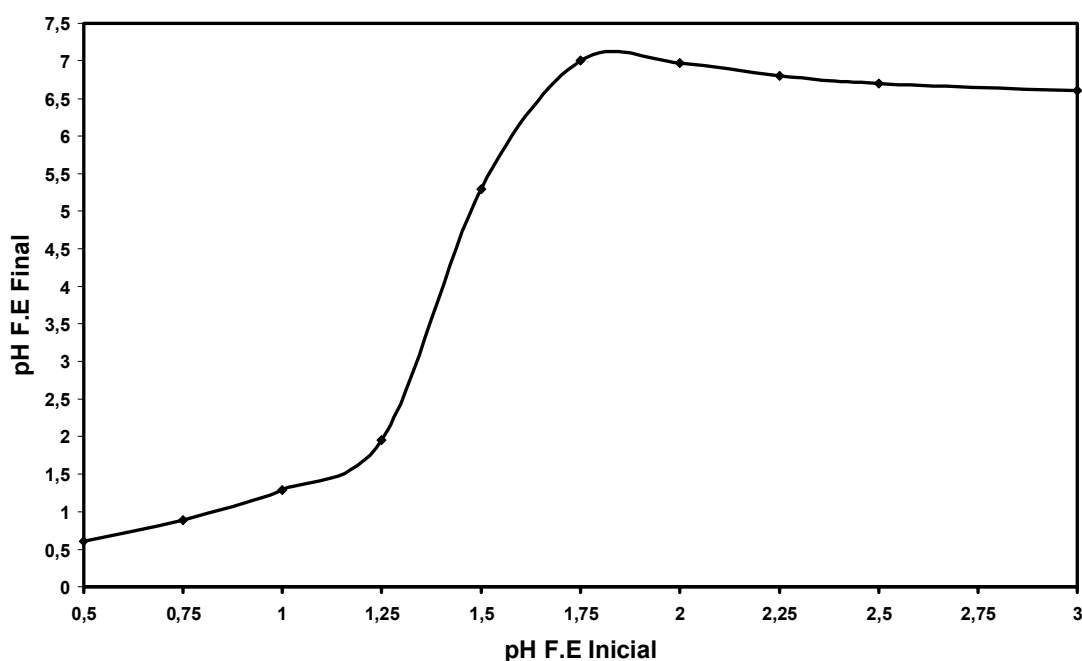


Figura 5.13 – pH da fase externa inicial em função do pH da fase externa final :
 $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1;
 F.M/F.I = 2/1; $[\text{NaOH}]$ na fase interna = 10 g/L.

Com o valor de pH ajustado para 1,25, condição satisfatória dentre os valores analisados, conseguiu-se gerar um refinado com um teor de cromo inferior a 10 p.p.m. Isto demonstra a importância desta variável operacional frente a sistemas que utilizam aminas terciárias como transportador.

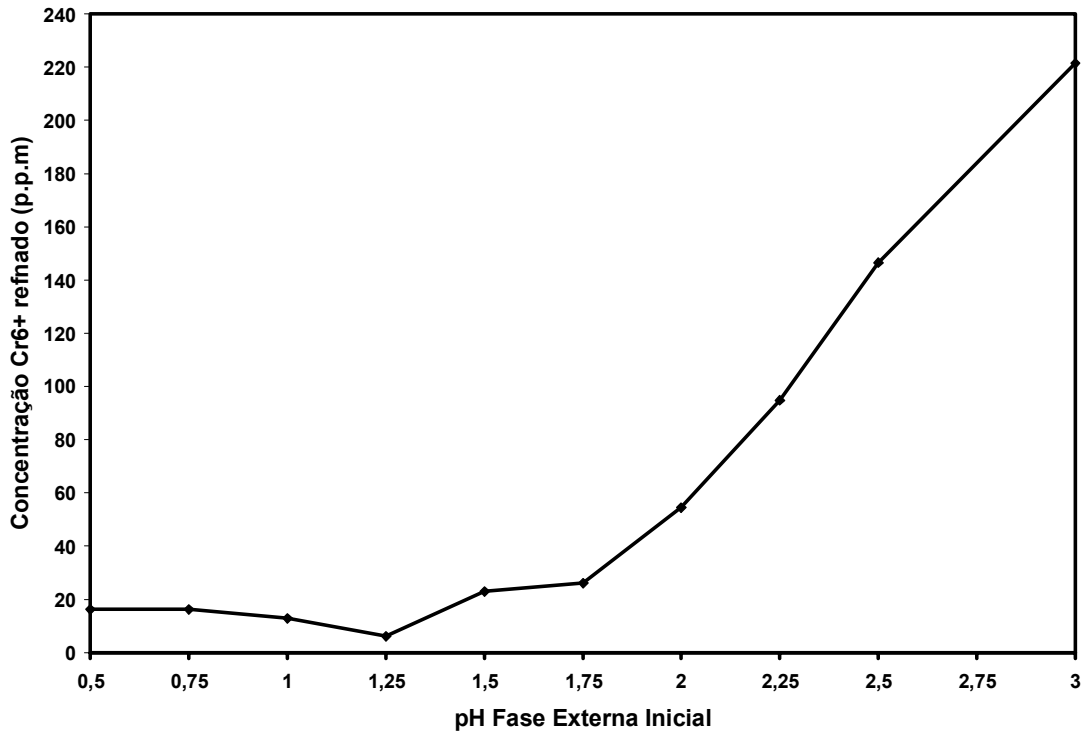


Figura 5.14 – pH da fase externa inicial em função da concentração final de cromo no refinado (p.p.m) : $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[NaOH]$ na fase interna = 10 g/L.

Na Figura 5.15 tem-se a relação entre o pH da fase externa inicial com o tempo de coalescência da emulsão primária carregada. Para valores de $\text{pH} < 1,5$, os tempos de quebra são relativamente altos, e para valores de $\text{pH} \geq 1,5$, o tempo se estabilizou em aproximadamente 15 minutos. A explicação provável para esses resultados é que, em valores de pH baixos possa ocorrer toda a ativação da amina presente na fase membrana, fazendo com que as moléculas do complexo soluto-extratante envolvam toda a área das gotículas de fase interna, causando um efeito de estabilidade no sistema, dificultando assim a sua quebra.

Por outro lado, para valores de pH superiores a 1,5, como já foi comprovado através dos resultados apresentados na Figura 5.11 do item 5.6, sabe-se que não ocorre toda a ativação da amina presente na fase membrana, pelo fato de não haver íons H^+ suficientes na fase externa, e, conseqüentemente, a membrana não fica “saturada” com o complexo soluto-extratante, ao final da extração. Portanto, o sistema fica “menos estável”, o que leva a tempos de coalescência da emulsão carregada mais baixos.

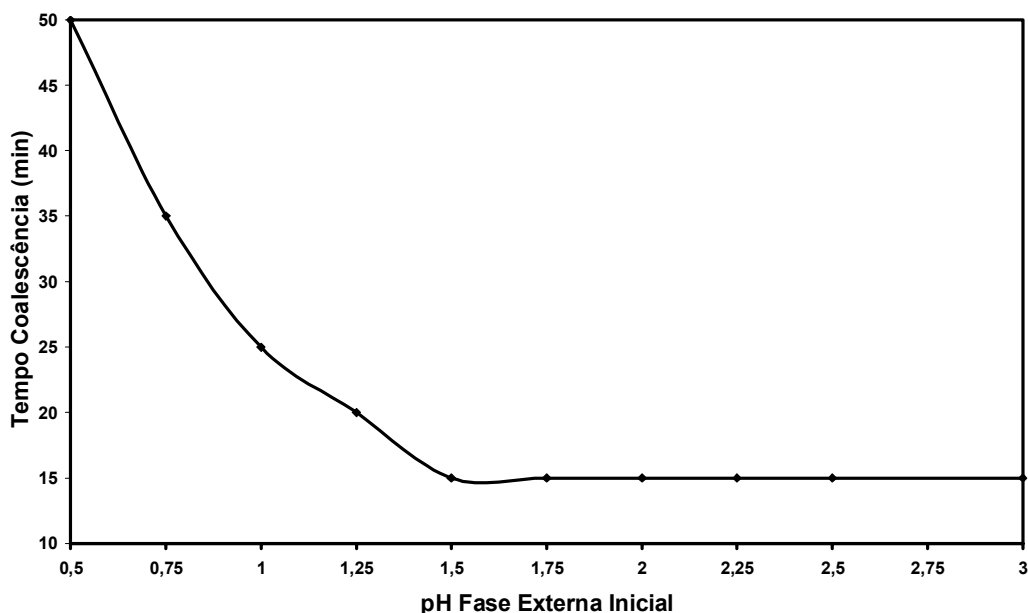


Figura 5.15 – pH da fase externa inicial em função do tempo de coalescência da emulsão primária carregada: $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[\text{NaOH}] = 10$ g/L.

5.7 Influência do Tempo de Contactação na Etapa de Permeação sobre o Percentual de Extração de Cr^{6+}

O tempo de contactação na etapa de permeação é uma variável muito importante a ser investigada no processo M.L.S. Por este motivo, analisou-se esta variável em intervalos de 3 a 30 minutos. Na Figura 5.16 são apresentados resultados obtidos do percentual de extração de Cr^{6+} em função do tempo de permeação. Observa-se que a taxa de extração foi acentuada já nos primeiros minutos de permeação (acima de 97%), mantendo-se praticamente constante para todos os intervalos de tempo utilizados.

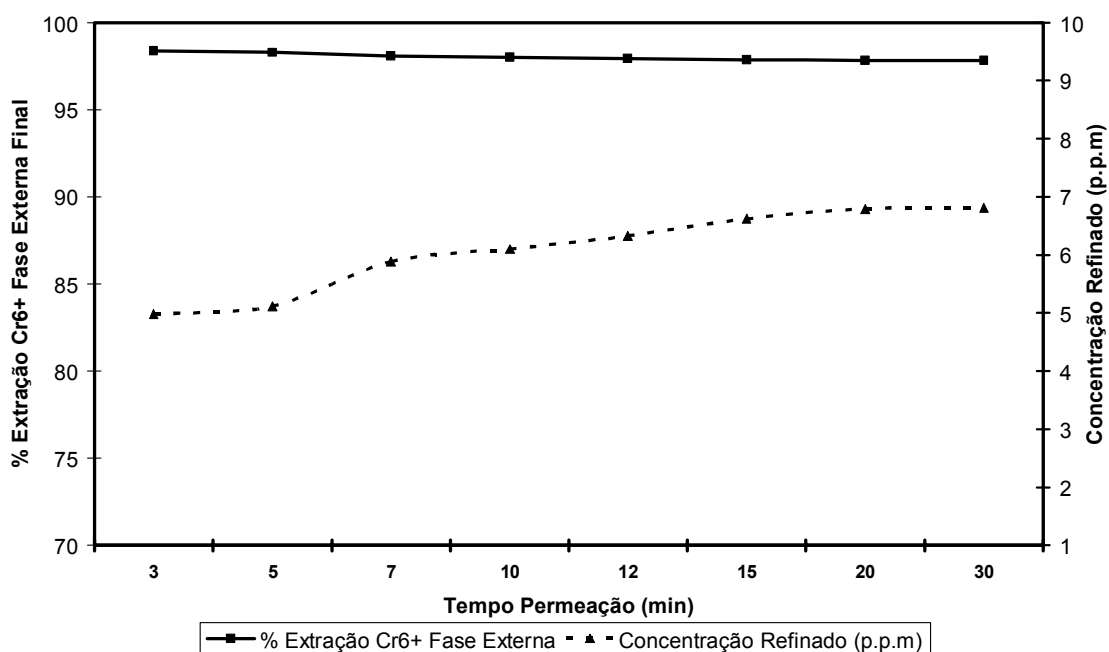


Figura 5.16 – % Extração de cromo (VI) e da concentração final de Cr^{6+} na fase externa (p.p.m) em função do tempo de contactação na etapa de permeação: $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 1,25; Temperatura = Ambiente; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[\text{NaOH}]$ na Fase Interna = 10 g/L.

Através dos resultados obtidos, observa-se que a cinética de extração é muito rápida, pois mais de 98% de Cr^{6+} são extraídos já nos primeiros minutos da etapa de permeação. Por outro lado, a quebra dos glóbulos parece ser baixa, pois a queda na extração foi suave.

Os resultados observados foram similares aos obtidos por diversos outros autores: PALANIVELU (2004), FOURNIER-SALAÜN (2002) e SALUM (1998), CHAUDRY *et al.*, (1997), CHAKRAVARTI *et al.*, (1995), porém a diferença ocorre no tempo de estabilização que cada sistema apresenta. Nos exemplos citados acima, o percentual de extração aumenta consideravelmente com o aumento do tempo de permeação para intervalos de tempo pequenos, e na medida em que ocorre um acréscimo no tempo de permeação ocorre a estabilização na taxa de extração. Por outro lado, para o sistema estudado, verificou-se que no menor tempo analisado (3 minutos) ocorre praticamente toda a extração dos íons dicromato presentes na fase externa.

Como os percentuais de extração foram praticamente constantes em todos os intervalos de tempo estudados, definiu-se, então, o tempo de 5 minutos como sendo o tempo de permeação ideal, pois que levou a melhores condições de extração, que refletiram em um percentual de extração de cromo da fase externa acima de 98,3%.

Na Figura 5.17 pode-se observar a variação do pH final tanto nas fases interna como externa, na medida em que o tempo de contactação na etapa de permeação varia. Observa-se que, para os diferentes tempos de permeação analisados, o pH da fase externa final manteve-se praticamente constante em 2,2 em todos os tempos analisados. Por outro lado, o pH final da fase interna apresentou uma pequena variação nos 5 primeiros minutos na etapa de contactação, e logo depois, estabilizou-se em aproximadamente 2,7.

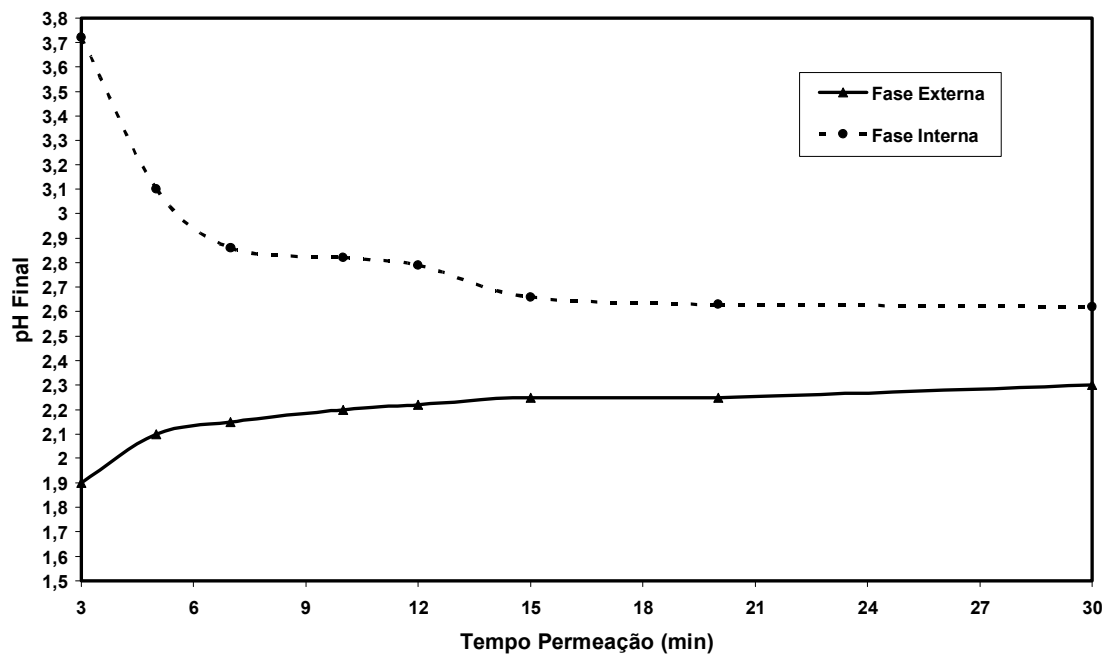


Figura 5.17 – pH final das fases interna e externa em função do tempo de contactação na etapa de permeação: $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 1,25; Temperatura = Ambiente; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; $[NaOH]$ na Fase Interna = 10 g/L.

5.8 Reprodutibilidade dos Ensaio Obtidos com a Condição Satisfatória de Extração

Na Tabela 5.3 é apresentado um resumo das melhores condições operacionais obtidas no presente trabalho para extração de cromo hexavalente, proveniente de soluções sintéticas de dicromato de potássio, pela técnica de membranas líquidas surfatantes.

Tabela 5.3 – Melhores condições operacionais obtidas para extração de Cr^{6+} pela técnica M.L.S.

FASES	CONDIÇÃO SATISFATÓRIA DE EXTRAÇÃO
EXTERNA	Temperatura = 35°C pH = 1,25
MEMBRANA	Conc. Extratante tri-n-octilamina = 2% p/p Conc. Surfatante ECA 4360 = 2% p/p Conc. Agente Mod. 1-Decanol = 5% p/p Diluyente EXXSOL™ D225/275 = 91% p/p
INTERNA	Conc. NaOH = 10 g/L

Com base nessas condições, foram realizados três experimentos idênticos, com o objetivo de se avaliar a reprodutibilidade do sistema. Na Figura 5.18 observa-se que o percentual de extração obtido nos três experimentos foi idêntico, demonstrando a reprodutibilidade do sistema.

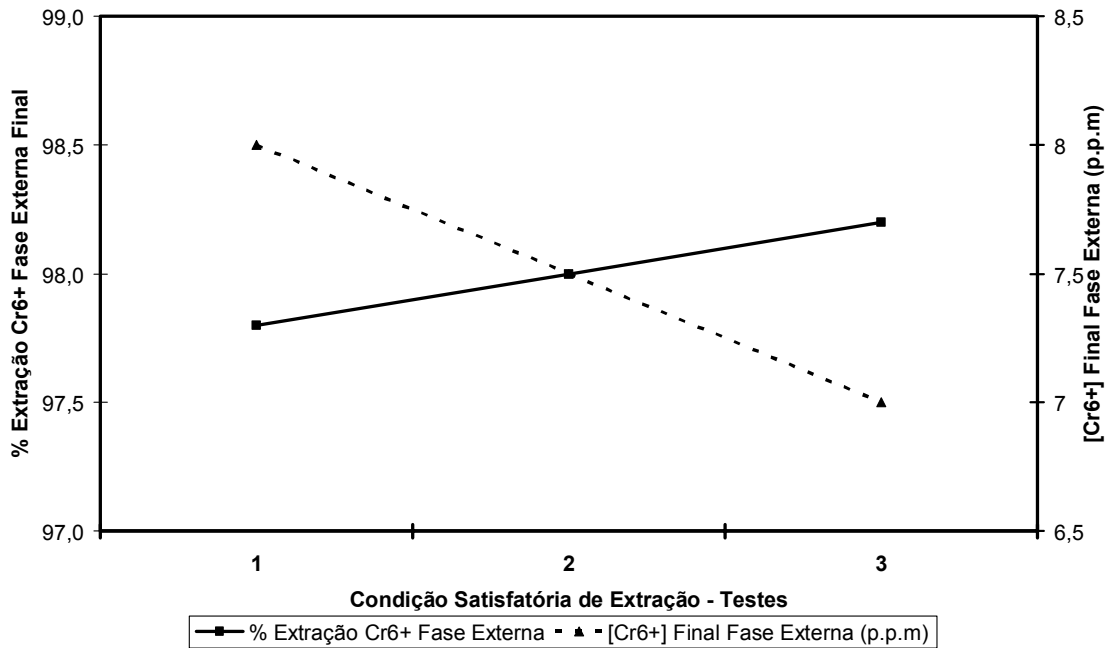


Figura 5.18 – Reprodutibilidade dos ensaios na condição satisfatória de extração: $[Cr^{6+}]$ Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 1,25; Temperatura = Ambiente; [TOA] = 2% p/p; [ECA] = 2% p/p; [1-Decanol] = 5% p/p; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L; Tempo de Contactação na Etapa de Permeação = 5 min.

Observa-se, também, que foram obtidos elevados índices de extração de cromo hexavalente (aproximadamente 98% de extração) deixando o refinado com uma concentração final de no máximo 8 p.p.m de Cr^{6+} , conforme Figura 5.18. Com relação ao pH final do refinado, este manteve-se praticamente constante em 2,4.

5.9 Influência da Reutilização (Reciclo) da Fase Membrana Carregada sobre o Percentual de Extração de Cr^{6+}

Neste item decidiu-se então reutilizar a fase membrana carregada, ou seja, partindo-se de uma fase externa inicial com uma concentração de cromo de aproximadamente 353 p.p.m e reutilizar esta mesma fase membrana carregada, em uma nova operação. Na Figura 5.19 são apresentados os resultados obtidos.

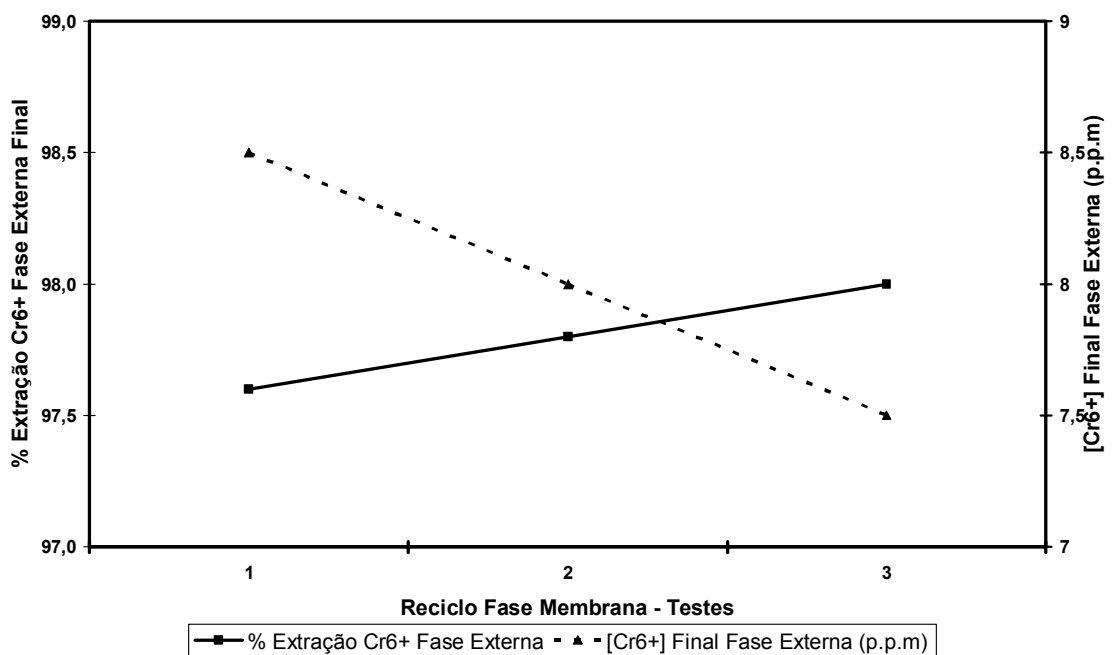


Figura 5.19 – Reutilização da Fase Membrana carregada sobre a taxa de extração de cromo da Fase Externa: [Cr^{6+}] Inicial = 353 p.p.m; pH da Fase Externa = 1,25; Temperatura = Ambiente; [TOA] = 2% p/p; [ECA] = 2% p/p; [1-Decanol] = 5% p/p; $V_{\text{permeação}}$ = 180 r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L; Tempo de Contactação na Etapa de Permeação = 5 min.

Os resultados demonstram a possibilidade de reutilização da fase membrana, diretamente no processo, sem nenhum tratamento, pois o percentual de extração ficou muito próximo aos valores obtidos quando a membrana foi utilizada pela primeira vez, que foi de aproximadamente 97,8%.

Esses resultados são muito importantes do ponto de vista econômico e, conseqüentemente, do sucesso de uma possível implantação desse sistema para tratamento de efluentes de curtumes.

5.10 Avaliação da Operação em 02 Estágios sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

Os resultados obtidos sob as melhores condições operacionais do sistema demonstraram que o percentual máximo de extração ficou em torno de 98%, gerando um refinado com concentração de cromo de aproximadamente 8 p.p.m. Como esse valor ainda está bem acima do valor permitido para descarte (0,5 p.p.m), decidiu-se por avaliar o processo de extração em 2 estágios, ou seja, utilizar o refinado de um primeiro experimento, com concentração de Cr⁶⁺ de 8 p.p.m, como fase alimentação para um segundo estágio, mantendo-se todas as outras condições operacionais previamente estabelecidas (condição ótima apresentada na Tabela 5.3).

Com relação a nova fase externa inicial utilizada, que apresentava uma concentração de aproximadamente 7,5 p.p.m de Cr⁶⁺ e pH inicial de aproximadamente 2,4, esse valor foi ajustado novamente para o valor ótimo de pH estipulado em 1,25, para que esta variável não interferisse nos resultados de extração. O valor do pH final do refinado ficou constante em 1,5. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.20.

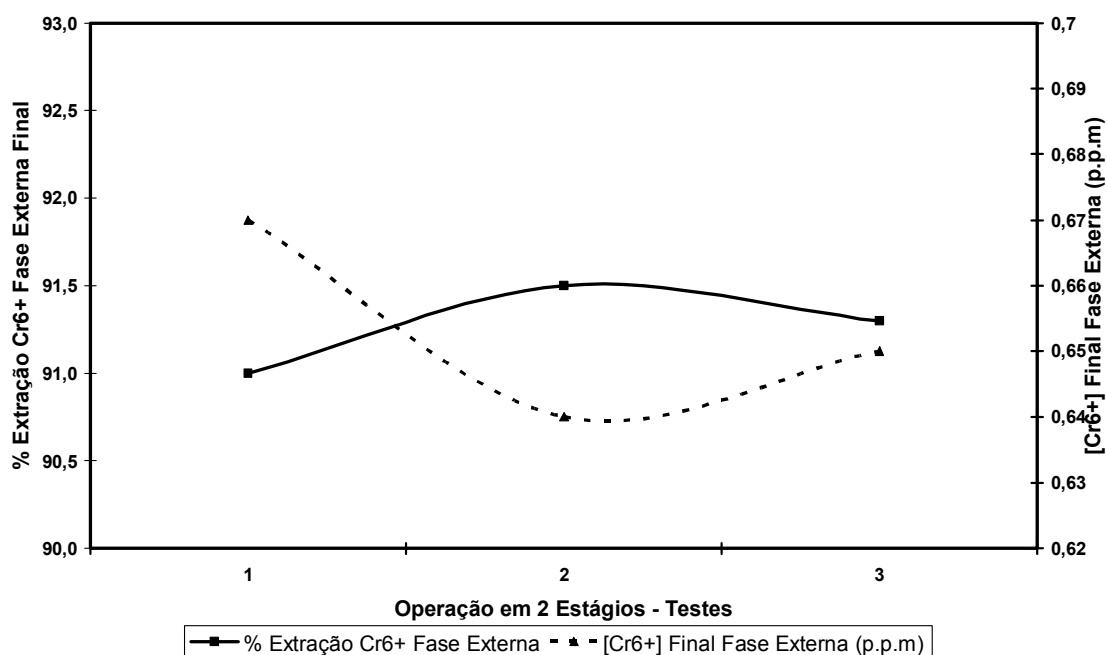


Figura 5.20 – Avaliação do sistema de extração operando em 2 estágios sobre a taxa de extração de cromo da Fase Externa: $[\text{Cr}^{6+}]$ Inicial = 7,5 p.p.m; pH da Fase Externa = 1,25; Temperatura = Ambiente; [TOA] = 2% p/p; [ECA] = 2% p/p; [1-Decanol] = 5% p/p; $V_{\text{permeação}} = 180$ r.p.m; F.E/Emulsão = 3/1; F.M/F.I = 2/1; [NaOH] na Fase Interna = 10 g/L; Tempo de Contactação na Etapa de Permeação = 5 min.

Observa-se que para o sistema operando em dois estágios obteve-se um refinado final com concentrações de cromo bastante reduzidas, em torno de 0,65 p.p.m de cromo hexavalente, valores estes muito próximos ao das condições estabelecidas pelo CONAMA para descarte do referido metal em corpos de água.

Outro ponto a ser destacado é a potencialidade da técnica M.L.S para extração de espécies a partir de soluções bastante diluídas, visto que, partindo-se de uma solução com concentração 7,5 p.p.m de Cr^{6+} , os percentuais de extração mantiveram-se acima de 90%.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo da extração de cromo hexavalente utilizando a técnica de membranas líquidas surfatantes, visando a redução desta espécie em efluentes líquidos de curtumes. Para tal, foram empregadas soluções sintéticas que continham o referido metal a uma determinada concentração conhecida.

A realização da pesquisa referente à técnica M.L.S envolveu um estudo mais aprofundado do sistema de extração, incluindo o efeito de diversas variáveis operacionais que influenciam diretamente no comportamento do sistema. Com relação a proporção entre as fases do sistema, foram analisadas 4 proporções distintas entre as fases que compõem o sistema, definindo-se a relação 9 : 2 : 1 (fase externa : fase membrana : fase interna) a ser utilizada em todos os experimentos do trabalho.

Definida então a proporção entre as fases do sistema M.L.S, foram estudadas algumas variáveis operacionais que teriam uma influência maior no sistema. A partir da análise das variáveis estudadas, obteve-se a melhor condição de extração para:

- [TOA] = 2% p/p;
- [ECA] = 2% p/p;
- [1-Decanol] = 5% p/p;
- Temperatura = 35°C;
- pH = 1,25;
- Tempo de contactação na etapa de permeação = 5 minutos.

Esta condição apresentou resultados muito satisfatórios, com taxas de extração de cromo de aproximadamente 98%, deixando o refinado com uma concentração máxima de 8 p.p.m de Cr^{6+} . Observou-se, ainda, que o pH da fase externa juntamente com a temperatura foram as variáveis que tiveram a maior influência neste sistema.

Na seqüência do trabalho, estudou-se, também, a reutilização (reciclo) da fase membrana carregada, sem tratamento, com o objetivo de avaliar sua capacidade de extração. Os resultados obtidos demonstram que esta fase membrana carregada ainda tem grande potencial extrativo, pois obteve-se excelentes taxas de extração, muito próximas aos valores encontrados na utilização da membrana virgem (aproximadamente 98%).

Finalmente, avaliou-se o sistema para uma operação em 2 estágios, sendo que, no segundo estágio, utilizou-se como fase externa inicial o refinado obtido na operação do 1º estágio. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, atingindo um percentual de extração de cromo acima de 90%, deixando a fase externa final com um teor de cromo hexavalente inferior a 1 p.p.m, valor este próximo ao estabelecido pelo CONAMA para descarte do referido metal.

Os resultados apresentados no presente trabalho demonstram a potencialidade da técnica M.L.S para aplicação em tratamento de efluentes líquidos, mais especificamente para a remoção de Cr^{6+} de efluentes, pois além de deixar o refinado com concentração muito próxima da concentração de descarte, permite a reutilização da fase membrana sem que seja necessário nenhum tipo de tratamento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas pesquisas que podem ser sugeridas como forma de continuação dos temas abordados neste trabalho estão relacionadas à avaliação de certos parâmetros não estudados aqui, como:

- Estudo do percentual de enriquecimento da fase interna (concentração de cromo final na fase interna após a etapa de desemulsificação, também chamado de reextrato), para posterior recuperação do cromo;
- Avaliação do sistema de extração frente a utilização de outros tipos de extratantes, no qual merecem destaque a utilização de aminas quaternárias como agentes transportadores;
- Outras variáveis operacionais que podem exercer alguma influência no sistema como a velocidade de agitação na etapa de permeação e a utilização de outros reagentes na fase interna;
- A utilização de uma solução tampão na fase externa inicial;
- Estudo do comportamento do sistema de extração por M.L.S em amostras de efluentes líquidos de curtumes (provenientes da etapa de curtimento) para avaliar a capacidade de extração em um sistema real.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABQTIC - Associação Brasileira de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro
Disponível em: <<http://www.abqticnews.com.br>>. Acesso em: 15 mai. 2004.

AICSUL - Associação das Indústrias de Curtumes do Rio Grande do Sul.

ALCÂNTARA, M.A.K. **Eluviação de cromo (III) de resíduo de curtume em colunas de dois latossolos com diferentes texturas**. Campinas, 1999. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas – S.P, 1999.

ARAVINDHAN, R. et al. *Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: An approach for chrome recovery and reuse*. *Environmental Science Technology*, v. 38, n. 1, p. 300-306, 2004.

BOCARD, P.A.E. **Precipitação de ferro (III) utilizando óxido de magnésio em leite fluidizado**. Belo Horizonte, 2004. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ/UFMG, 2004).

BOEY, S.C. et al. *Extraction of citric acid by liquid membrane extraction*. *Chem. Eng. Res. Design*, 65, p. 218-223, 1987.

CHAKRAVARTI, A.K. et al. *Liquid membrane multiple emulsion process of chromium (VI) separation from waste waters*. *Colloids and Surfaces*, v. 103, p. 59-71, 1995.

CHAUDRY, M.A. et al. *Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes*. *Waste Management*, v. 17, n. 4, p. 211-218, 1997.

CHERNICHARO, C.A.L.; VAN VLIET, M. *Strategies for pollution control in tannerys located in Minas Gerais state, Brazil case study. Water Science Techonology*, v. 34, n. 11, p. 201-207, 1996.

CLAAS, I.C.; MAIA, R.A.M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume.** centro tecnológico do couro – SENAI. Ed. SENAI/FIERGS/CNPq : 664p. Estância Velha, 1994.

COTTON, A.F.; WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry, fifth ed., Wiley, New York*, p. 680, 1988.

CUKROWSKA, E.; SOKO, L. *Extraction and preconcentration of Cr(VI) from using supported liquid membrane. Analytica Chimica Acta*, v. 474, p. 59-68, 2002.

DATTA, S.; BHOWAL, A. *Studies on transport mechanism of Cr (VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes. Journal of Membrane Science*, v. 188, p. 1-8, 2001.

DRAXLER, J.; MARR, R. *Emulsion liquid membranes. Part I: Phenomenon and industrial application. Chemical Engineering and Processing*. v. 20, p. 319-329 apud **SALUM, Adriane. Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas surfatantes.** Belo Horizonte, 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica – CPGEM/UFMG, 1998).

ELLER, R.; OTHMER, D.F.; GRAYSON, M. **Emulsions.** *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. Ed., New York, John Wiley & Sons, v. 8, p. 900-929, 1978-1984.

FABIANI, C. et al. *Chromium (III) salts recovery process from tannery wastewaters. Desalination*, v. 108, p. 183-191, 1996.

FARENZENA, M.; FERREIRA, L.S.; TRIERWEILER, P.; AQUIM, P.M. **Curtumes: do desperdício à sustentabilidade.** 15º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA / 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 2004.

FOURNIER-SALAÜN, M.C. *Recovery of chromique ions from aqueous effluents by liquid membrane in continuous mode.* **Desalination**, v. 144, p. 227-229, 2002.

FULLER, E.J.; LI, N.N. *Extraction of chromium and zinc from cooling tower blow down by liqid membranes,* **Journal of Membrane Science**, v. 18, p. 251, 1984.

GOCHFELD, M. *Setting the research agenda for chromium risk assessment.* **Environmental Health Perspectives**, v.92, p.3-5, 1991.

GODFREY, J.C.; SLATER, M.J. **Liquid-liquid extraction equipment.** USA: John Wiley & Sons, inc. 1994.

GUTTERRES, M. Tecnologia da Produção do Couro. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1996, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: UFRGS, 1996.

HOCHHAUSER, E.L. CUSSLER, *Concentrating chromium with liquid surfactant membranes,* **AIChE Symp. Ser.** 152 (1975) 136.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/pub/producao_pecuaria>. Acesso em: 26 nov. 2004.

KELLER, W.; CHERNICHARO, C.A. O Cromo nos Resíduos Sólidos de Curtumes – Imobilização em Materiais Cerâmicos. 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. p. 1759-1768, 1997.

KIMBROUGH, D.E. et al. *A critical assessment of chromium in the environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. v.29, n.1, p.1-46, 1999.

KONZEN, C. **Estudo da Técnica de Extração por Membranas Líquidas Sulfatantes Aplicada à Separação de Ácido Cítrico**. Belo Horizonte, 2000. 169f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ/UFMG, 2000).

LI, N.N. *Separation of hydrocarbons by liquid membrane permeation. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, v. 10, p. 215- 221, 1971 apud SALUM, A. **Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas sulfatantes**. Belo Horizonte, 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica – CPGEM/UFMG, 1998).

LO, C.T.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. *Handbook of solvent extraction. USA: John Wiley & Sons, Inc.* 1983.

LUNARDELLI, M.F. Caracterização e disposição final dos resíduos sólidos gerados em curtume. 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. p. 3680-3690, 1999.

MANSUR, M.B. **Modelagem e simulação da técnica de membranas líquidas sulfatantes aplicada à extração de zinco**. Belo Horizonte, 1994. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ/UFMG, 1994.

MANSUR, M.B. **Extração líquido-líquido aplicada a sistemas metálicos**. Belo Horizonte, 2004. 37p. (Apostila da disciplina Tópicos Especiais em Engenharia Química ministrada pelo referido Professor). UFMG, 2004/2.

MATHIASSEN, L. et al. *Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes. Talanta*, v. 48, p. 1121-1132, 1999.

MIKUCKI, B. *Metal extraction with liquid surfactant membranes: The role of the emulsifying agent*. M.Sc. Thesis, The Pennsylvania State University, USA. 315p, 1984.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 24 mar. 2004.

MORI, Y. et al. *Proper conditions of the surfactant liquid membrane for the recovery and concentration of chromium(VI) from aqueous acid solution*, *Int. Chem. Eng.* 30 v.124, 1990.

NAKASHIO, F.; KASAINI, H. *Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions*. *Journal of Membrane Science*, v. 146, p. 159-168, 1998.

NASCIMENTO, L.C.; ANDRADE, F.M.; GUIMARÃES, J.P.; LOPES, P.M. **Extração de fenilalanina, pela técnica de membranas líquidas surfatantes – Estudo preliminar**. Belo Horizonte, 2003. 89f. (Trabalho realizado na disciplina Laboratório de Operações e Processos).

PALANIVELU, K. *Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution*. *Separation and Purification Technology*, v. 40, p. 279-284, 2004.

PATNAIK, P.R. *Liquid emulsion membranes: Principles, problems and applications in fermentation processes*. *Biotechnology Advances*, v. 13, n. 2, p. 175-208, 1995.

PEREIRA, C.G. **Análise preliminar de indústrias do setor coureiro do vale do rio dos sinos em relação ao gerenciamento ambiental: Estudo de casos em indústrias exportadoras**. Porto Alegre, 1997. 164f. Dissertação (Mestrado em Administração) – PPGA-UFRGS, 1997.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. *Chemical engineers' handbook*. 7th. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

Revista Couro Business. Disponível em: <<http://www.courobusiness.com.br>>. Acesso em: 15 set. 2004.

Revista do Couro.

Revista Química e Derivados.

Revista Tecnicouro.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. *Solvent extraction: Principles and applications to process metallurgy; Part I*, 1984.

ROSA, M.F. *Couro – História e Arte*. 1º ed. 127p, 2003.

RUPPENTHAL, J.E. **Perspectivas do setor couro do estado do Rio Grande do Sul**. Florianópolis, 2001. 244f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – PPGEF-UFSC, 2001.

SALUM, A. *Cobalt extraction and cobalt-nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using cyanex 302 as carrier*. *Journal of Membrane Science*, v. 241, p. 45-54, 2004.

SALUM, A. **Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas surfatantes**. Belo Horizonte, 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica – CPGEM/UFMG, 1998).

SANTOS, A.M.M.; CORRÊA, A.; ALEXIM, F.M.; PEIXOTO, G.T. **Panorama do setor de couro no Brasil**. BNDS Setorial, Rio de Janeiro, nº 16, p. 57-84, set 2002.

SCHWEITZER, P. *Handbook of separation technique for chemical engineer*, 2nd ed. New York, 1988.

SELBACH, P.A. et al. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. *Revista do Couro*, nov., p. 83-94, 1991.

SINDIPELES - Sindicato da Indústria de Curtimento de Couros e Peles no Estado de Minas Gerais. 2004.

STRATHMANN, H. *Membranes and membrane separation process*. In: *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: VHC, 1990. v. A16, p. 187-263 apud **SALUM, A. Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas surfatantes**. Belo Horizonte, 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica – CPGEM/UFMG, 1998).

TREBIEN, D.O.P. **Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo**. Porto Alegre, 1994. 81f. Tese (Doutorado em Agronomia – UFRGS, 1994).

TRINDADE, M.C. **Estudo da recuperação de ácido cítrico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surfatantes**. Belo Horizonte, 2002. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - PPGEQ/UFMG, 2002).

VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa I**. 1981. Ed. Mestre Jou. São Paulo.

WEISS, S.; CASTANEDA, A. *Mass transfer of chromium through a liquid membranes*. **ISEC 88, Moscow, USSR Academy of Sciences 3, 1988.**

ANEXOS

Ensaio	[TOA] (% p/p)	[ECA] (% p/p)	[1-DECANOL] (% p/p)	pH	Temperatura (°C)	Tempo de Permeação (min)	Taxa Extração Cr ⁶⁺ (%)
Avaliação da Utilização do Álcool 1-DECANOL							
1	2	2	0	-	-	-	-
2	2	2	2,5	-	-	-	-
3	2	2	5	-	-	-	-
4	2	2	7,5	-	-	-	-
5	2	2	10	-	-	-	-
Avaliação da Concentração do TOA							
6	2	2	5	2,25	Ambiente	10	71,55
7	5	2	5	2,25	Ambiente	10	77,05
8	10	2	5	2,25	Ambiente	10	79,95
9	15	2	5	2,25	Ambiente	10	70,13
10	20	2	5	2,25	Ambiente	10	69,02

Ensaio	[TOA] (% p/p)	[ECA] (% p/p)	[1-DECANOL] (% p/p)	pH	Temperatura (°C)	Tempo de Permeação (min)	Taxa Extração C _r ⁶⁺ (%)
Avaliação da Concentração do ECA							
11	2	1	5	2,25	Ambiente	10	68,0
12	2	2	5	2,25	Ambiente	10	71,5
13	2	3	5	2,25	Ambiente	10	72,0
14	2	4	5	2,25	Ambiente	10	70,0
15	2	5	5	2,25	Ambiente	10	69,8
16	2	6	5	2,25	Ambiente	10	69,7
Avaliação da Influência da Temperatura							
17	2	2	5	2,25	10	10	63,0
18	2	2	5	2,25	22	10	78,0
19	2	2	5	2,25	35	10	81,0
20	2	2	5	2,25	50	10	85,0

Ensaio	[TOA] (% p/p)	[ECA] (% p/p)	[1-DECANOL] (% p/p)	pH	Temperatura (°C)	Tempo de Permeação (min)	Taxa Extração Cr ⁶⁺ (%)
Avaliação da Influência do pH da Fase Externa							
21	2	2	5	0,5	Ambiente	10	94,7
22	2	2	5	0,75	Ambiente	10	94,88
23	2	2	5	1,0	Ambiente	10	95,95
24	2	2	5	1,25	Ambiente	10	98,1
25	2	2	5	1,5	Ambiente	10	92,8
26	2	2	5	1,75	Ambiente	10	91,6
27	2	2	5	2,0	Ambiente	10	82,35
28	2	2	5	2,25	Ambiente	10	71,55
29	2	2	5	2,5	Ambiente	10	52,44
30	2	2	5	3,0	Ambiente	10	28,45
31	2	2	5	3,5	Ambiente	10	18,0
32	2	2	5	4,0	Ambiente	10	12,0
33	2	2	5	4,5	Ambiente	10	7,0
34	2	2	5	5,0	Ambiente	10	1,0

Ensaio	[TOA] (% p/p)	[ECA] (% p/p)	[1-DECANOL] (% p/p)	pH	Temperatura (°C)	Tempo de Permeação (min)	Taxa Extração Cr ⁶⁺ (%)
Avaliação da Influência do Tempo de Contactação na Etapa de Permeação							
35	2	2	5	1,25	Ambiente	3	98,4
36	2	2	5	1,25	Ambiente	5	98,3
37	2	2	5	1,25	Ambiente	7	98,1
38	2	2	5	1,25	Ambiente	10	98,0
39	2	2	5	1,25	Ambiente	12	97,94
40	2	2	5	1,25	Ambiente	15	97,88
41	2	2	5	1,25	Ambiente	20	97,82
42	2	2	5	1,25	Ambiente	30	97,82

Ensaio	[TOA] (% p/p)	[ECA] (% p/p)	[1-DECANOL] (% p/p)	pH	Temperatura (°C)	Tempo de Permeação (min)	Taxa Extração Cr ⁶⁺ (%)
Condição Satisfatória de Extração							
43	2	2	5	1,25	Ambiente	5	97,8
44	2	2	5	1,25	Ambiente	5	98,0
45	2	2	5	1,25	Ambiente	5	98,2
Reciclo da Fase Membrana Carregada							
46	2	2	5	1,25	Ambiente	5	97,6
47	2	2	5	1,25	Ambiente	5	97,8
48	2	2	5	1,25	Ambiente	5	98,0
Operação em 02 Estágios							
49	2	2	5	1,25	Ambiente	5	91,0
50	2	2	5	1,25	Ambiente	5	91,5
51	2	2	5	1,25	Ambiente	5	91,3