

Ministério da Saúde
Fundação Oswaldo Cruz
ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA

**“Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em
efluentes contendo cromo hexavalente”**

por

Marcio Antonio da Silva Pimentel

Orientadores: Prof. Dr. Dalton Marcondes Silva
Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho

Rio de Janeiro, março/2003

Àquele que era, que é e sempre há de
ser...

AGRADECIMENTOS

À (aos):

- Professor e amigo Dalton Marcondes Silva, pela contínua orientação sob o ponto de vista técnico (debate, análise) e operacional (compra de equipamentos, mudança de laboratório);
- Professor Olavo Barbosa Filho, pela orientação e encaminhamento, sobretudo no que diz respeito à preparação de amostras e referências bibliográficas;
- Técnicos Jaime, Marcelo e Sandra, pelas inúmeras horas de trabalho em laboratório;
- Colegas de mestrado, pela constante troca de conhecimento;
- Meus pais, Clovis e Vera Lúcia, e minha irmã, Maria Lúcia, pelo incentivo em todo o tempo;
- Marcela, namorada e amiga, pela compreensão e apoio nos momentos mais críticos;
- Diretoria de Engenharia da Aeronáutica, pela motivação e visão;
- Escola Nacional de Saúde Pública, sobretudo, ao Departamento de Saneamento Ambiental, pela oportunidade;
- Universidade do Estado do Rio de Janeiro, em particular, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, pelo espaço físico do laboratório.

“Tomou, pois, o Senhor Deus ao homem e o colocou no jardim do Éden para o cultivar e o guardar”.

Gênesis 3:15

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo aprimorar a dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente em meio ácido ($\text{pH} = 2$), oriundos de galvanoplastias pertencentes ao Comando da Aeronáutica, estimando o potencial redox e o critério de dosagem mais adequado para ser usado para padrões de lançamento de cromo hexavalente de 0.01, 0.1, 0.5 e 5.0 ppm.

A metodologia englobou a revisão bibliográfica dos aspectos relativos ao cromo no meio ambiente, dos processos de geração de efluentes crômicos nos parques de material da Aeronáutica, dos aspectos teóricos relativos aos critérios de dosagem de redutor e às reações químicas do tratamento de cromo hexavalente. Adicionalmente, foi necessário o desenvolvimento de modelos para estimação dos potenciais com respectivas incertezas, a execução de experimentos e análises laboratoriais, a crítica dos resultados e a realização dos comentários finais.

O potencial de equivalência médio em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio foi igual a 485 ± 37 mV para um nível de confiança de 90%, 485 ± 45 mV para um nível de confiança de 95% e 485 ± 64 mV para um nível de confiança de 99%.

A estimativa do potencial de controle através da equação de Nernst (potencial teórico) e através de cálculo estequiométrico foram inadequadas, sendo o critério gráfico (estimativa pelo ponto de inflexão da titulação) o mais preciso.

O erro de titulação médio obtido por t-student para o potencial gráfico considerando-se as doze titulações realizadas foi igual a 130 ± 20 mV para um nível de confiança de 90%, 130 ± 25 mV para um nível de confiança de 95% e 130 ± 35 mV para um nível de confiança de 99%.

Os potenciais médios obtidos para o padrão de lançamento igual a 0,1 ppm foram respectivamente iguais a 584 ± 44 mV para um intervalo de confiança de 90% (noventa por cento), 584 ± 55 mV para um intervalo de confiança de 95% (noventa e cinco por cento) e 584 ± 77 mV para um intervalo de confiança de 99% (noventa e nove por cento).

Os potenciais médios obtidos para o padrão de lançamento igual a 0,5 ppm foram respectivamente iguais a 639 ± 43 mV para um intervalo de confiança de 90% (noventa por

cento), 639 ± 53 mV para um intervalo de confiança de 95% (noventa e cinco por cento) e 639 ± 75 mV para um intervalo de confiança de 99% (noventa e nove por cento).

Os potenciais médios obtidos para o padrão de lançamento igual a 1,5 ppm foram respectivamente iguais a 673 ± 37 mV para um intervalo de confiança de 90% (noventa por cento), 673 ± 46 mV para um intervalo de confiança de 95% (noventa e cinco por cento) e 673 ± 65 mV para um intervalo de confiança de 99% (noventa e nove por cento).

PALAVRAS CHAVE: DOSAGEM, METABISSULFITO, CROMO, POTENCIAL DE REDUÇÃO.

ABSTRACT

The present work aimed to apriorate sodium metabisulfite's dosage in influents containing hexavalent chromium in acid medium (pH = 2) defining Oxidation Reduction Potential (ORP) control (set point) and most adequate dosage criterium to be used to produce wastewater with concentrations of hexavalent chromium equal to 0.01, 0.1, 0.5 e 1.5 ppm.

Methodology covered bibliographic review of the chromium's qualitative impact on environment, of the producing chromic influents processes in industrial parks from Brazilian Air Force, of the theoric aspects relating to reducing dosage and to chemical reactions of hexavalent chromium's treatment. In addition, it was necessary the development of model to estimate the potentials with their owns uncertain, the production of experiments and of laboratorials's analyses, the results evaluation and the production of final comments.

Medium equivalence point relative to the standard hydrogen electrode was equal to 485 ± 37 mV to a confidence level of 90%, 485 ± 45 mV to a confidence level of 95% and 485 ± 64 mV to a confidence level of 99%.

Control potential estimative through the Nernst equation (theoric potential) and through the stequiometric calculum were not adequate and the graphic criterious (estimated through the inflexion point of the titration) was the most precise.

Medium titration error obtained by "t" Student test to potential graphic, considering the twelve titrations, was equal to 130 ± 20 mV to a confidence level of 90%, 130 ± 25 mV to a confidence level of 95% and 130 ± 35 mV to a confidence level of 99%.

Medium potentials obtained to concentrations of hexavalent chromium of 0,1 ppm were respectively equal to 584 ± 44 mV to a confidence level of 90%, 584 ± 55 mV to a confidence level of 95% and 584 ± 77 mV to a confidence level of 99%.

Medium potentials obtained to concentrations of hexavalent chromium of 0,5 ppm were respectively equal to 639 ± 43 mV to a confidence level of 90%, 639 ± 53 mV to a

confidence level of 95% and 639 ± 75 mV to a confidence level of 99%.

Medium potentials obtained to concentrations of hexavalent chromium of 1,5 ppm were respectively equal to 673 ± 37 mV to a confidence level of 90%, 673 ± 46 mV to a confidence level of 95% and 673 ± 65 mV to a confidence level of 99%.

KEY WORDS: DOSAGE, METABISULFITE, CHROMIUM, OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL.

LISTA DE FIGURAS

Número da figura	Título	Página
Figura 1	Cromo metálico	22
Figura 2	Complexos de cromo trivalente em presença de cloretos	23
Figura 3	Complexos de cromo trivalente na ausência de cloretos	23
Figura 4	Solução com elevada concentração de cromato de sódio	24
Figura 5	Solução de dicromato de sódio	24
Figura 6	Ciclo natural do cromo	28
Figura 7	Ciclo industrial do cromo	28
Figura 8	Banho de ácido crômico e ácido sulfúrico	32
Figura 9	Fluxograma de definição dos modelos para cada faixa	58

LISTA DE TABELAS

Número da tabela	Título	Página
Tabela 1	Propriedades físico-químicas do cromo e de alguns compostos selecionados	25
Tabela 2	Padrões de lançamento de cromo total e hexavalente	31
Tabela 3	Banhos crômicos em galvanoplastias do Comando da Aeronáutica	33
Tabela 4	Análises de cromo em efluentes galvânicos na Aeronáutica	34
Tabela 5	Pigmentos crômicos	35
Tabela 6	Análises de cromo em efluentes oriundos de processos de remoção de tinta do Parque de Material de Aeronáutica de Lagoa Santa	35
Tabela 7	Soluções sintéticas de dicromato e sulfato de sódio	55
Tabela 8	Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 1	63
Tabela 9	Faixas e ajustes da primeira titulação potenciométrica da solução 1	64
Tabela 10	Equações, volumes e potenciais da primeira titulação potenciométrica da solução 1	64
Tabela 11	Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 1	65
Tabela 12	Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 1	66
Tabela 13	Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 1	66
Tabela 14	Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 1	68

Tabela 15	Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 1	69
Tabela 16	Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 1	69
Tabela 17	Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 2	71
Tabela 18	Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 2	73
Tabela 19	Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 2	73
Tabela 20	Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 2	74
Tabela 21	Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 2	76
Tabela 22	Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 2	76
Tabela 23	Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 2	77
Tabela 24	Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 3	79
Tabela 25	Faixas e ajustes da primeira titulação potenciométrica da solução 3	79
Tabela 26	Equações, volumes e potenciais da primeira titulação potenciométrica da solução 3	80
Tabela 27	Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 3	82
Tabela 28	Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 3	82
Tabela 29	Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 3	83
Tabela 30	Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 3	85

Tabela 31	Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 3	85
Tabela 32	Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 3	86
Tabela 33	Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 4	88
Tabela 34	Faixas e ajustes da primeira titulação potenciométrica da solução 4	88
Tabela 35	Equações, volumes e potenciais da primeira titulação potenciométrica da solução 4	89
Tabela 36	Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 4	92
Tabela 37	Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 4	92
Tabela 38	Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 4	92
Tabela 39	Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 4	94
Tabela 40	Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 4	94
Tabela 41	Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 4	95
Tabela 42	Potenciais de redução obtidos nas titulações no ponto de equivalência	97
Tabela 43	Variação dos potenciais teóricos, gráficos e estequiométricos obtidos em relação ao potencial de equivalência com respectivos desvios padrão	98
Tabela 44	Potenciais obtidos para padrões de lançamento iguais a 0.10, 0.50 e 1.50 ppm	99
Tabela 45	Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 0,01 ppm	100

Tabela 46	Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 0,1 ppm	101
Tabela 47	Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 0,5 ppm	102
Tabela 48	Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 1,5 ppm	103
Tabela 49	Teste F para padrões de lançamento iguais a 0.01, 0.10, 0.50 e 1.50 ppm	103
Tabela 50	Potenciais médios obtidos para diferentes padrões de lançamento com respectivos níveis de confiança	104
Tabela 51	Tempo médio de estabilização obtido nas titulações	105

LISTA DE GRÁFICOS

Número do gráfico	Título	Página
Gráfico 1	Faixa de concentração de metais pesados da estação de tratamento do Parque de Material Aeronáutico de São Paulo	18
Gráfico 2	Diagrama E-pH simplificado do cromo	39
Gráfico 3	Diagrama E-pH simplificado do enxofre	40
Gráfico 4	Diagrama E-pH simplificado do cloro	41
Gráfico 5	Obtenção do ponto final através do método gráfico	43
Gráfico 6	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da primeira titulação da solução 1	65
Gráfico 7	Segunda titulação potenciométrica da solução 1	67
Gráfico 8	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 1	67
Gráfico 9	Terceira titulação potenciométrica da solução 1	70
Gráfico 10	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 1	70
Gráfico 11	Primeira titulação potenciométrica da solução 2	72
Gráfico 12	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da primeira titulação da solução 2	72
Gráfico 13	Segunda titulação potenciométrica da solução 2	74
Gráfico 14	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 2	75
Gráfico 15	Terceira titulação potenciométrica da solução 2	77
Gráfico 16	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 2	78
Gráfico 17	Primeira titulação potenciométrica da solução 3	80

Gráfico 18	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da primeira titulação da solução 3	81
Gráfico 19	Terceira titulação potenciométrica da solução 3	83
Gráfico 20	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 3	84
Gráfico 21	Terceira titulação potenciométrica da solução 3	86
Gráfico 22	Potencial em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 3	87
Gráfico 23	Primeira titulação potenciométrica da solução 4	89
Gráfico 24	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 1	90
Gráfico 25	Segunda titulação potenciométrica da solução 4	92
Gráfico 26	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 4	92
Gráfico 27	Terceira titulação potenciométrica da solução 4	94
Gráfico 28	Potencial de redução em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 4	95

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
3. CROMO NO MEIO AMBIENTE	22
3.1 Principais compostos de cromo	22
3.2 Produção, consumo e uso natural de cromo	25
3.3 Produção, consumo e uso industrial de cromo	27
3.4 Toxicidade do cromo	29
3.5 Legislação ambiental	30
4. GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES	32
4.1. Descrição dos processos galvânicos	32
4.2. Descrição dos processos de remoção de tinta	34
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	36
5.1. Reações químicas do tratamento	36
5.2. Análise dos diagramas E-pH relevantes	39
5.3. Critérios de dosagem	42
5.4. Estimativa dos potenciais	50
5.4.1. Modelo logarítmico global (Ln Global)	51
5.4.2. Modelo de Interpolação Logarítmica (Ln)	53
5.4.3. Modelos potenciométricos (Sigmóide – Sigma ou Polinomial - Poli)	53

6. METODOLOGIA	55
7. RESULTADOS DAS TITULAÇÕES E ANÁLISES	60
7.1. Notação dos resultados	60
7.2. Obtenção dos resultados com níveis de confiança	61
7.2.1 Solução 1	63
7.2.2 Solução 2	71
7.2.3 Solução 3	79
7.2.4 Solução 4	88
7.3. Análise dos resultados	96
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
10. ANEXOS	115
10,1. Anexo 1	115
10.2. Anexo 2	115

1. INTRODUÇÃO

O Comando da Aeronáutica possui diversas atividades industriais. A maior parte dos efluentes do Comando da Aeronáutica é gerada em organizações militares denominadas parques de material aeronáutico, responsáveis pela manutenção de aeronaves. A atividade exercida pelos parques é essencialmente industrial. Os parques geram resíduos oriundos essencialmente de galvanoplastias e de remoções de tintas em aeronaves.

Sob o ponto de vista ambiental, um dos maiores impactos produzidos abrange a geração de efluentes com alta concentração de metais pesados (Baird, 2002). Os metais pesados constituem a maior parte desses efluentes. Para redução do impacto produzido pelos metais gerados nos parques, constroem-se estações de tratamento de efluentes químicos. Cada estação deve garantir que os padrões de lançamento estabelecidos em legislação sejam alcançados. Há, contudo, grande variação nos padrões estabelecidos em cada estado. Dessa forma, os parâmetros atualmente alcançados não atendem às legislações mais restritivas. Para ilustrar o fato, apresenta-se, no gráfico 1 (CAER, 1999), a faixa de concentração dos principais metais pesados encontrados no efluente da estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) do Parque de Material Aeronáutico de São Paulo (PAMASP) e os padrões de lançamento fixos no Rio de Janeiro (RJ) e em São Paulo (SP).

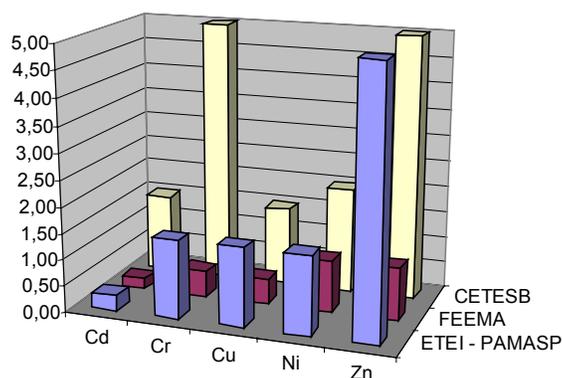


Gráfico 1 – Faixa de concentração de metais pesados no efluente tratado pela estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) do Parque de Material Aeronáutico de São Paulo (PAMA-SP)

O cromo é um metal crítico entre os metais pesados devido à sua excessiva produção e à pluralidade de etapas existentes no seu tratamento. Dentre essas etapas, o tratamento do cromo hexavalente é essencial. O tratamento mais freqüente corresponde à redução do cromo hexavalente através do uso de redutores em meio ácido. O metabissulfito de sódio é o redutor mais usado devido ao baixo custo e ao elevado rendimento. Sua dosagem é controlada através do controle do pH e do uso de medidores de potencial de redução (potencial redox) para controle da adição de redutor.

A postura mais adequada para o tratamento de efluentes engloba a adoção de medidas prévias que gerem redução de efluentes e não sejam restritas a ações “*end of pipe*” (Eckenfelder, 2000). Contudo, a elevada demanda por estações de tratamento no Comando da Aeronáutica e o elevado impacto gerado no meio ambiente exigem tomadas de decisão a curto prazo.

Dentre esses metais, o cromo é o metal responsável pela geração da maior parcela de vazão. O cromo gerado nos parques encontra-se essencialmente no estado de cromo hexavalente devido em grande parte às operações de tratamento de superfície.

O tratamento de cromo hexavalente classicamente adotado (Sawyer & McCarty, 1994) engloba a sua redução a cromo trivalente através da adição de um redutor em pH ácido. O redutor adotado pelo Comando da Aeronáutica é o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). As propostas encontradas na literatura para dosagem do metabissulfito de sódio levam a diferentes resultados. Dentre essas propostas, destaca-se o uso de medidores de potencial redox. Braile & Cavalcanti (1993) afirmam que o redutor pode ser controlado através do uso de medidores de potencial desde que o pH seja inferior a 2,5. Contudo, o valor do potencial a ser usado no controle é raramente citado. Liu et al (1997) propõem o valor de 380mV (em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) em pH igual a 2,5. Nunes (2000) afirma que a reação em pH 2 é praticamente instantânea enquanto Liu et al (1997) afirmam que a cinética da reação é de aproximadamente vinte minutos.

Convém ressaltar que há ainda muitos outros processos que podem ser utilizados para remoção de cromo hexavalente. Chmielewski et al (1996) propõem o uso de processos eletrolíticos que viabilizem o reuso integral de efluentes crômicos. Macedo (1999) obtém resultados bastante satisfatórios com a flotação iônica de precipitados. Aksu & Akpınar (2000) usam processos biológicos anaeróbios para remoção de cromo hexavalente. No en-

tanto, o processo mais usado no mundo para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente engloba o uso de redutores e as características dos efluentes gerados nos parques exigem a adoção desse tratamento.

Portanto, os dados de literatura relativos ao tratamento de cromo hexavalente são parâmetros pouco confiáveis e aparentemente discordantes em alguns casos. A correta dosagem de metabissulfito de sódio é indispensável à eficácia do processo.

2. OBJETIVOS

Diante das questões levantadas, o presente trabalho teve como objetivo determinar o potencial redox que viabilize o processo de controle existente em unidades de tratamento de efluentes crômicos (sobretudo as pertencentes ao Comando da Aeronáutica), visando à proteção dos corpos receptores e do meio ambiente. Para tal, o potencial de controle foi estimado visando compará-lo aos potenciais obtidos a partir de diferentes critérios de dosagem. Adicionalmente, obteve-se uma visão mais aprofundada dos conceitos químicos que englobam o processo.

A seguir, apresentam-se os principais aspectos relativos ao cromo, à geração de efluentes, ao tratamento e à dosagem de metabissulfito de sódio.

A relevância do controle das unidades de tratamento de cromo hexavalente é mais bem compreendida a partir da compreensão do binômio cromo-meio ambiente.

3. CROMO NO MEIO AMBIENTE

O cromo apresenta-se no meio ambiente em diferentes formas, sendo necessário conhecê-las para que se compreenda melhor sua interação com o meio ambiente.

3.1 PRINCIPAIS COMPOSTOS DE CROMO

O cromo é um metal branco prateado (figura 1), cristalino e resistente à corrosão. Seu radical tem origem grega e significa "cor" (Russel, 1982). O metal de transição é solúvel em ácido clorídrico ou sulfúrico (Vogel, 1981) e passivo em ácido nítrico (Russel, 1982).



Figura 1 – Cromo metálico (Chang, 1994)

A configuração eletrônica final do átomo de cromo ($3d^5 4s^1$) permite uma gama de estados de oxidação. Segundo Russel (1982), o cromo apresenta-se em estados de oxidação que vão de +1 a +6. Bard et al (1985) citam os estados divalente (+2), trivalente (+3) e hexavalente (+6) como os mais comuns e estáveis em solução aquosa.

O íon cromoso (Cr^{2+}) tem coloração azulada por ser um íon hexaquo de cor azul (Russel, 1982). Vogel (1981) afirma que o cromo divalente é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente na presença de oxigênio atmosférico e que o mesmo decompõe a água lentamente com a formação de hidrogênio. Portanto, devido a sua instabilidade, o mesmo não será abordado.

Em água, o cátion crômico (Cr^{3+}) aparece na forma de diferentes complexos de coloração verde ou violeta (Vogel, 1981).

Nas soluções verdes, há formação do complexo pentaquomonoclorocromato III, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, ou do complexo tetraquodoclorocromato, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Portanto, a presença de cromo trivalente com coloração esverdeada exige a presença de cloretos (figura 2).



Figura 2 – Complexos de cromo trivalente em presença de cloretos (Chang, 1994)

Nas soluções violetas, há formação do complexo hexaquocromato III, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (figura 3), exigindo, portanto a ausência de cloretos.



Figura 3 – Complexos de cromo trivalente na ausência de cloretos (Chang, 1994)

Em água, o cromo hexavalente apresenta-se na forma de ânions de cor laranja ou amarelo (Vogel, 1981).

Nas soluções em meio ácido de aspecto laranja, a razão da concentração dos ânions dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) por cromato ácido (HCrO_4^-) é menor (figura 4).



Figura 4 – Solução com elevada concentração de cromato de sódio (Chang, 1994)

Nas soluções em meio ácido de aspecto vermelho-alaranjado, a razão entre dicromato e cromato ácido ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HCrO}_4^-$) é maior (figura 5).



Figura 5 – Solução de dicromato de sódio (Chang, 1994)

Surgem ainda outros compostos de menor relevância. A seguir, a tabela 1 apresenta uma síntese dos compostos de cromo e suas principais características físicas.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do cromo e de alguns compostos selecionados (UNEP et al, 1988)

Nome Do Composto	Símbolo Químico	Massa molecular (g/mol)	Densidade	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Cor	Solubilidade (g/l)
Cromo	Cr	51,996	7,19	1857	2672	Prata-cinza	Insolúvel
Óxido de Cromo III	Cr ₂ O ₃	151,99	5,21	2266	4000	Verde	Insolúvel
Óxido de Cromo VI	CrO ₃	99,99	2,70	196	Decompo -sição	Vermelho	62,41
Cromato de Potássio	K ₂ CrO ₄	194,20	2,732	968,3	Decompo -sição	Amarelo	39,96
Dicromato De potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	2,676	398	Decompo -sição	Vermelho	11,7

Antes de analisar a toxicidade do cromo, é importante conhecer suas principais fontes naturais, bem como sua importância para a saúde humana.

3.2 PRODUÇÃO, CONSUMO E USO NATURAL DE CROMO

O cromo está presente em praticamente todos lugares na natureza, podendo ser detectado em concentrações que variam de 0,1 µg/m³ no ar a 4g/kg no solo (UNEP et al, 1988). A ocorrência natural ocorre quase sempre no estado trivalente enquanto a presença de cromo hexavalente é quase sempre derivada da atividade humana. Isso ocorre porque a matéria orgânica não é capaz de produzir energia necessária para oxidar cromo trivalente a hexavalente.

As principais fontes naturais de cromo são rochas, solos, água e ar (Navarrete, 1985).

A concentração de cromo em rochas varia de uma média de 5 mg/kg (2 – 60 mg/kg) em rochas graníticas a uma média de 1800 mg/kg (1100 – 3400 mg/kg) em rochas do tipo serpentina e ultrabásicas (US NAS, 1974).

Na maioria dos solos, o cromo aparece quase sempre em baixas concentrações de complexos em estado trivalente. Shacklette et al (1970) obtiveram uma média de 53mg/kg em 863 solos americanos. Concentrações mais altas (3,5g/kg) são encontradas em solos do tipo serpentina (Swaine & Mitchell, 1960). Contudo, apenas parte do cromo presente no solo está disponível para plantas (UNEP et al, 1988).

Koop & Kroner (1968) detectaram cromo em apenas 25% das amostras coletadas em águas superficiais nos Estados Unidos. Nessas amostras, houve uma faixa de 1 a 112µg/L com um valor médio de 9,7µg/L. Nas amostras restantes (75%), verificou-se uma concentração inferior a 1µg/L. Durum & Haffty (1963) encontraram uma faixa de 0,7 a 84 µg/L em quinze rios americanos. A maioria das amostras estava numa faixa de 1 a 10 µg/L. Por outro lado, valores mais altos (até 215µg/L) foram encontrados na Rússia por Novakova et al (1974).

Teoricamente, o cromo hexavalente pode permanecer em água com baixa concentração de matéria orgânica. Embora o tratamento clássico de água remova boa parte do cromo natural, a água potável contém traços de cromo hexavalente (Metcalf & Eddy, 1991). Durfor et Becker (1964) registraram um valor médio na água de abastecimento de 100 cidades americanas de apenas 0,43 µg/L.

A concentração de cromo no ar em áreas não industrializadas é inferior a 0,1µg/m³. As fontes naturais de cromo no ar são incêndios florestais e, talvez, erupções vulcânicas. Esses processos de combustão de alta temperatura devem produzir parte do cromo no ar no estado hexavalente (UNEP et al, 1988). Embora essas espécies não sejam bem conhecidas, Sullivan (1969) afirma que o trióxido de cromo (Cr₃O) deve ser o composto mais importante.

O consumo de cromo é necessário ao homem. Há recomendação de dieta de cromo em pequenas quantidades para pessoas com problemas de metabolismo de glicose (em geral, diabéticos). Estudos epidemiológicos (UNEP et al, 1988) sugerem ainda uma correla-

ção entre deficiência de cromo e doenças cardiovasculares. O cromo também é encontrado nas plantas e nos animais.

Portanto, a presença do cromo na natureza só começa a gerar desequilíbrio a partir do surgimento do cromo no processo industrial.

3.3 PRODUÇÃO, CONSUMO E USO INDUSTRIAL DE CROMO

O uso industrial do cromo e sua oxidação ao estado hexavalente em escala industrial começaram apenas em 1816 (UNEP, 1988). Portanto, a experiência humana com cromo hexavalente é bastante curta.

As principais fontes industriais de cromo são galvanoplastias, decapagem de metais, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia, cerâmica (Braile e Cavalcanti, 1993). Nesses casos, o cromo encontra-se sobretudo no estado hexavalente.

A contribuição humana de cromo devido às excretas é de $100\mu\text{g/d}$ (UNEP et al, 1988). Bertine e Goldberg (1971) estimaram a contribuição global natural de $3,6 \times 10^7$ kg. Para esclarecer o impacto da indústria no ciclo de produção e consumo do cromo, apresenta-se um estudo de caso aplicado à cidade de Nova Iorque (NY). Klein et al (1974) estimaram a produção de $2,4 \times 10^5$ kg/ano para a cidade de NY. Brown et al (1973) apresentaram Estações de tratamento de esgoto em NY com eficiências menores que 78%. Considerando-se a população de Nova Iorque na época (aproximadamente 10 milhões), uma eficiência de remoção no tratamento de 80% e a contribuição humana ($100\mu\text{g/d}$), obter-se-ia uma contribuição diária da ordem de $0,8\text{kg/d}$ (ou 292kg/ano). Esse simples cálculo ($2,4 \times 10^5 \cdot 0,2 \text{ kg/ano} = 48 \text{ toneladas/ano}$) evidencia que a atividade industrial extrapola em muito a produção natural de cromo nas grandes cidades ($48 \text{ toneladas/ano} \gg 292\text{kg/ano}$).

As interações do cromo produzidas naturalmente (figura 6) e através de atividade industrial (figura 7) são exibidas a seguir.

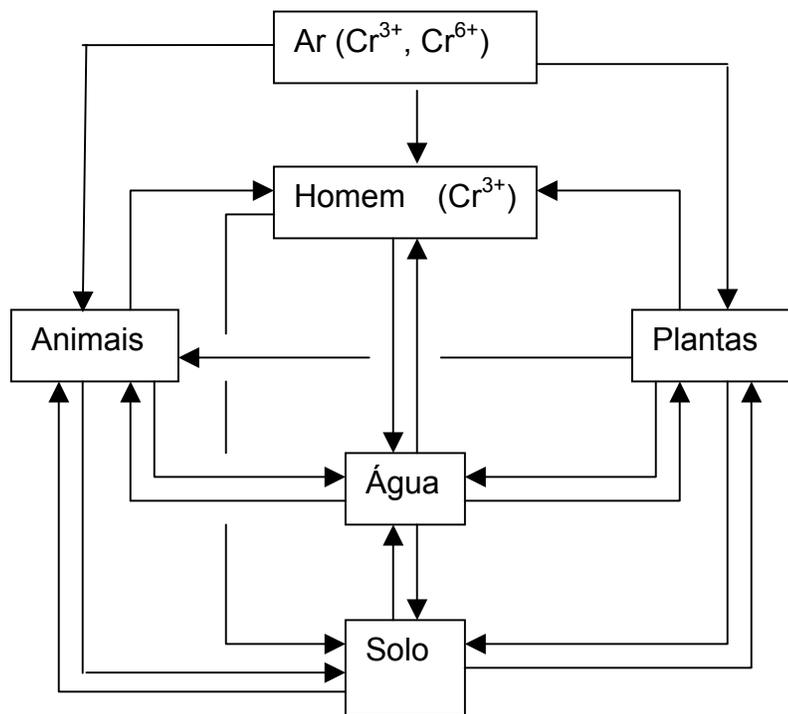


Figura 6 – Ciclo natural do cromo (UNEP et al, 1988)

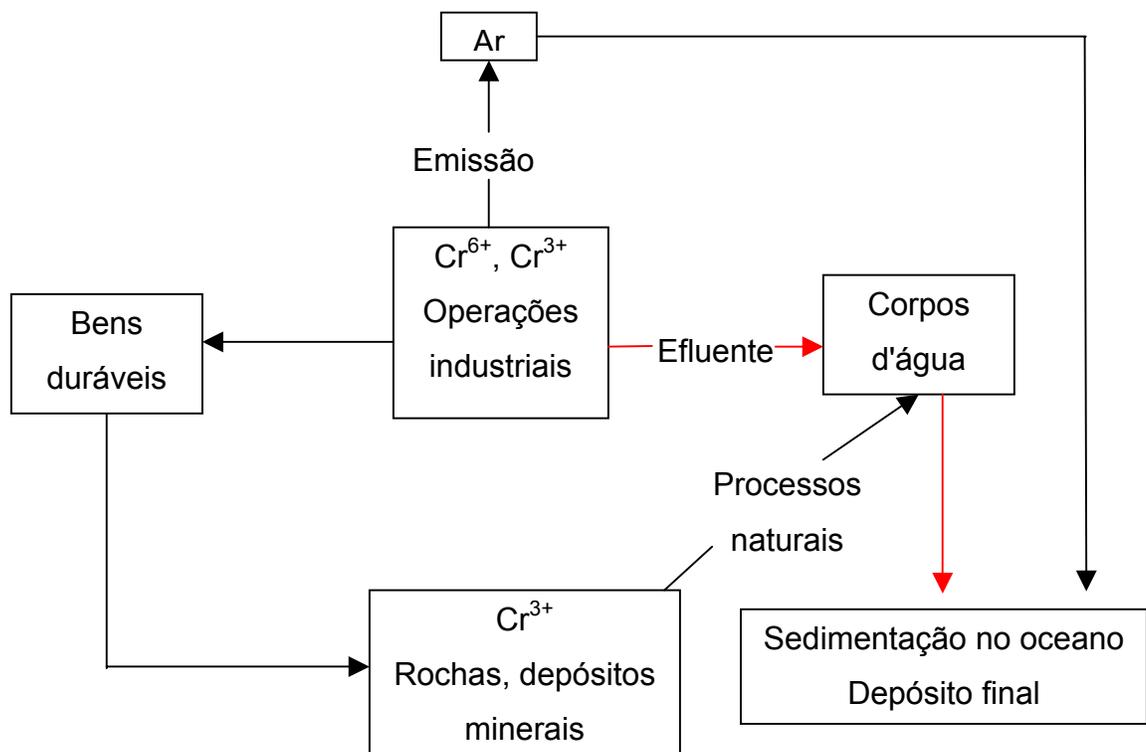


Figura 7 – Ciclo industrial do cromo (UNEP et al, 1988)

Essa extrapolação da geração de cromo na atividade industrial (sobretudo no estado hexavalente) motiva o estudo da toxicidade do cromo.

3.4 TOXICIDADE DO CROMO

Ao analisar a toxicidade do cromo, deve-se lembrar que seus efeitos estão relacionados ao estado em que está presente. O cromo hexavalente, por exemplo, é cerca de cem vezes mais tóxico que o cromo trivalente (Liu et al, 1999). O cromo trivalente, por sua vez, é um nutriente essencial ao homem em pequena quantidade (50 - 200µg/d).

Grande parte do cromo recebido diariamente pelo homem ocorre no estado trivalente devido à ingestão de comida. Cerca de 0,5 a 3% da entrada total de cromo trivalente é absorvida pelo corpo enquanto 3 a 6% da entrada de cromo hexavalente é absorvida pelo trato gastro-intestinal (UNEP et al, 1988). A adsorção de cromo hexavalente no trato gastro-intestinal é 3 a 5 vezes maior que a adsorção de cromo trivalente, embora parte do cromo hexavalente seja reduzida pelo suco gástrico.

Em adultos, a dose oral letal de cromatos solúveis está entre 50mg/kg de peso corporal (RTECS, 1978) e 70mg/kg (Deichmann & Gerarde, 1969).

Basicamente, registram-se efeitos agudos e crônicos para doses excessivas de cromo hexavalente.

As características clínicas tipicamente relativas à toxicidade aguda são vômito, diarreia, hemorragia e perda de sangue no trato gastro-intestinal provocando choque cardiovascular. Se o paciente sobreviver a oito dias, os efeitos colaterais são necrose no fígado (Brieger, 1920), necrose tubular dos rins e envenenamento dos órgãos produtores de sangue (Langard, 1980).

Efeitos crônicos relacionados à exposição ao cromo hexavalente (exposição da pele e/ou ao ar contaminado) ocorrem no pulmão, fígado, rim, trato intestinal e no sistema circulatório.

Cromo hexavalente causa ainda acentuada irritação do trato respiratório. Ulceração, perfuração do septo nasal, rinites, bronquite espásmica e pneumonia podem surgir em decorrência da exposição ao cromo hexavalente. Compostos de cromato (principalmente

sódio e potássio) causam irritação na pele podendo desenvolver-se úlceras.

Estudos epidemiológicos realizados em vários países sugerem que homens trabalhando em indústrias de produção de cromatos na primeira metade do século vinte tiveram uma alta incidência de câncer nos brônquios em comparação à população controle. Alguns estudos epidemiológicos (WHO, 1984) sugerem ainda que uma acentuada incidência de câncer no pulmão foi detectada na indústria de pigmentação com cromatos.

Cromo trivalente não é considerado cancerígeno devido à falta de indícios verificados em estudos epidemiológicos com indústrias que trabalham exclusivamente com cromo trivalente.

Em função dessas constatações, os parâmetros estabelecidos pelas legislações para cromo hexavalente tendem a ser mais rigorosos.

3.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Em termos de legislação, destacam-se os parâmetros definidos para potabilidade de água e os padrões de lançamento para os cursos d'água.

Quando se analisa a qualidade da água para consumo humano, refere-se à sua potabilidade. Esse parâmetro é fixado em âmbito nacional. O padrão de potabilidade, estabelecido através da Portaria 1469/01 do Ministério de Saúde, é de 0,05 ppm para cromo total (Brasil, 2001).

Por outro lado, são estabelecidos ainda padrões de lançamento visando à proteção dos recursos hídricos. No caso dos cursos d'água, a principal legislação de âmbito nacional é a resolução 20/86, estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 1986). Ela estabelece as concentrações de 2ppm e 0,5ppm como padrões de lançamento de cromo total e hexavalente nos corpos hídricos. Boa parte dos estados adotam os padrões definidos pela resolução 20/86 do CONAMA (BRASIL, 1986).

Alguns estados, porém, definem padrões próprios. A tabela a seguir indica os padrões estabelecidos para alguns estados da união.

Tabela 2 – Padrões de lançamento de cromo total e hexavalente

Estado	Cromo total		Cromo hexavalente	
	(mg/l)		(mg/l)	
MG (MG, 1986)	1,5		0,5	
CE (CE, 1996)	5,0		1,5	
RO (RO, 1988)	2,5		0,5	
MS (MS, 1997)	2,0		0,5	
RJ (RJ, 1986)	0,5		-	
SC (SC, 1981)	5,0		0,1	
SP (SP, 1976)	Corpos	Rede de	Corpos	Rede de
	d'água	Esgoto	d'água	Esgoto
	5,0	5,0	0,1	1,5

Diante da análise da relação cromo-ecossistema, fica claro que o cromo hexavalente é responsável pela maior parte do impacto ambiental. Resta saber quais fontes de cromo hexavalente podem ser encontradas nos pólos industriais da Aeronáutica.

4. GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES

A atividade industrial no Comando da Aeronáutica é desenvolvida nos parques de material aeronáutico. Dentre as atividades geradoras de efluentes crômicos, destacam-se as atividades galvânicas e os processos de remoção de tinta. A seguir, é apresentada a qualificação das fontes dos processos supracitados.

4.1. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS GALVÂNICOS

Os processos de galvanoplastia englobam métodos de revestimento, por processos químicos e eletrolíticos, de superfícies metálicas com outras superfícies metálicas com a finalidade de proteger certos metais da ação da corrosão, aumentar a espessura e dureza de certas peças e para embelezamento (Braile & Cavalcanti, 1993).

As operações de tratamento das superfícies metálicas ocorrem em tanques através de banhos de imersão simples, banhos eletrolíticos e águas de lavagem. Para cada metal a galvanizar, há um banho específico. Os banhos visam à eletrodeposição de um metal sobre determinada peça, à desoxidação (ou decapagem) de peças. Cada banho é seguido de um processo de lavagem responsável pela geração de efluentes. Os produtos químicos contidos nas águas de lavagem definem o tratamento a ser utilizado na linha. Portanto, a lavagem de uma peça, previamente imersa num banho, não pode ser feita em qualquer tanque de lavagem (figura 8).



Figura 8 – Banho de ácido crômico e ácido sulfúrico

O cromo é utilizado em galvanoplastia para engrossar peças, revestir ferramentas com uma camada dura (cromo duro) e para finalidade decorativa. Os efluentes galvânicos contêm cromo em estado de oxidação seis (CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). O cromo nesse estado (cromo hexavalente), por apresentar-se formando um ânion, não precipita com a elevação de pH. Portanto, nas águas de lavagem contendo cromo hexavalente é preciso reduzi-lo a cromo trivalente para que numa etapa posterior o cromo possa ser precipitado. A composição dos banhos crômicos presentes nas galvanoplastias engloba basicamente ácido crômico e ácido sulfúrico (Jacobsen et al, 1977). A proporção típica dos componentes é exibida na tabela a seguir.

Tabela 3– Banhos crômicos em galvanoplastias do Comando da Aeronáutica

Origem Nº de tanques	Nome do tanque	H_2SO_4 (g/L)	$\text{H}_2\text{CrO}_4 /$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^*$ (g/L)
PAMA-AF (1) (CAER, 2002)	Cromo decorativo	300	3
PAMA-AF (1) (CAER, 2002)	Passivação /fostatização	0,5	_____
PAMA-GL (2) (CAER, 1998)	Passivação amarela	52,5	1,5
II			
PAMA-GL (1) (CAER, 1998)	Passivação crômica	_____	210
PAMA-GL(2) (CAER, 1998)	Cromo	2,5	250
PAMA-GL (1) (CAER, 1998)	Anodização crômica	_____	48
PAMA-RF (1) (CAER, 2003)	Anodização	_____	50
PAMA-RF (1) (CAER, 2003)	Cromo duro	2,5	250
PAMA-RF (1) (CAER, 2003)	Passivação	6	186

Braile e Cavalcanti (1993) sugerem que os efluentes galvânicos geram cromo numa

faixa entre 50 mg/L e 2g/L. A seguir, são apresentados valores de cromo total e hexavalente encontrados em análises realizadas em efluentes gerados em galvanoplastias no Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa (CETEC, 2001) e no Parque de Material Bélico no Rio de Janeiro (FEEMA, 2002).

Tabela 4 – Análises de cromo em efluentes galvânicos na Aeronáutica

Origem	Cromo total (ppm)	Cromo hexavalente (ppm)
PAMA-LS	0,015 – 132,2	<0,01 – 132,2
PAMB	58	-

Onde:

PAMA – LS – Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa;

PAMB – Parque de Material Bélico.

O cromo aparece também em processos de remoção de tinta detalhados a seguir.

4.2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE TINTA

O cromo deriva da raiz grega *chromus* e significa cor, tendo em vista as cores vivas de seus compostos (Navarrete, 1985). De fato, seu uso é acentuado no processo de formação de tintas e pigmentos. Shreve & Brink (1997) relatam que o cromo aparece na indústria de tintas e correlatos sob a forma dos compostos apresentados a seguir.

Tabela 5 – Pigmentos crômicos

Pigmento	Produto(s) base
Amarelo	Cromato de chumbo, zinco, bário ou estrôncio
Alaranjado	Cromato de chumbo básico
Verde	Óxido de cromo (hidratado), verde de cromo, cromato de zinco.
Metálico	Cromatos de potássio e bário

Em geral, o uso de tintas em aeronaves do Comando da Aeronáutica engloba processos de remoção, lavagem e preparação. A seguir são apresentados os valores de cromo total e hexavalente encontrados nas análises realizadas em efluentes gerados em processos de remoção de tinta no Parque de Material de Aeronáutica de Lagoa Santa (CETEC, 2001).

Tabela 6 – Análises de cromo em efluentes oriundos de processos de remoção de tinta do Parque de Material de Aeronáutica de Lagoa Santa

Processo	Cromo total (ppm)	Cromo hexavalente (ppm)
Remoção	33,11	24,06
Lavagem	2,94	2,72
Prep. Pintura	4,46	0,01

A partir da caracterização dos efluentes crômicos gerados nos parques de material aeronáutico, torna-se indispensável o conhecimento dos conceitos básicos envolvendo a redução de cromo hexavalente com metabissulfito de sódio.

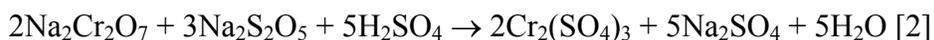
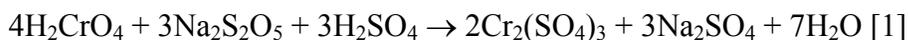
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os principais conceitos a serem abordados englobam as reações químicas envolvendo o tratamento de efluentes crômicos, a análise dos diagramas de potencial de redução (E-pH) das principais espécies envolvidas, os critérios de dosagem de redutores tipicamente adotados e a construção de gráficos para a obtenção de potencial de equivalência.

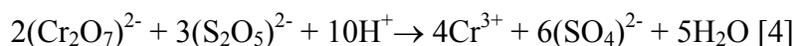
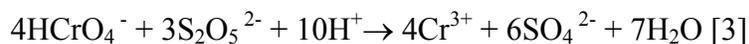
5.1. REAÇÕES QUÍMICAS DO TRATAMENTO

O tratamento dos efluentes crômicos, gerados em galvanoplastia, adotado pelas estações de tratamento sob responsabilidade do Comando da Aeronáutica engloba a redução das águas contendo cromo hexavalente a cromo trivalente e a posterior precipitação do cromo numa faixa de potencial hidrogeniônico (pH) próxima de 8.5, após a adição de polieletrólito aniônico para auxiliar a precipitação (Nunes, 2001). Os principais redutores utilizados são (Braile e Cavalcanti, 1993) metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), bisulfito de sódio (NaHSO_3), sulfato ferroso (Fe_2SO_4) e dióxido de enxofre (SO_2). Vogel (1981) cita ainda o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido. O redutor utilizado no processo de tratamento dos Parques de Material Aeronáutico é o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Suas principais vantagens são seu baixo custo e elevado rendimento.

As reações propostas por Nunes (2001) e Braile & Cavalcanti (1993) para redução do ácido crômico e do dicromato de sódio usando metabissulfito de sódio são apresentadas a seguir.

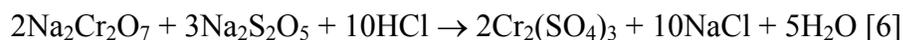
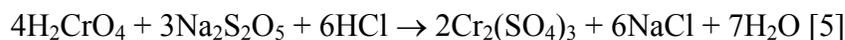


Essas reações, em meio ácido ($\text{pH} \cong 2$), são ionicamente representadas através das seguintes reações:

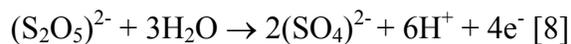
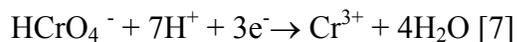


Nunes (2001) cita que a reação torna-se praticamente instantânea em pH dois. No entanto, Liu et al (1997) afirmam que a reação se processa em cerca de vinte minutos nesse pH.

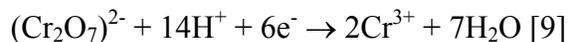
O ácido normalmente citado como sendo usado para promover a reação é o ácido sulfúrico (Liu et al, 1997) por ser mais barato. Contudo, é recomendável o uso do ácido clorídrico ao invés do ácido sulfúrico para reduzir a produção de ácido sulfídrico. Estas reações são apresentadas a seguir.



Essas equações englobam redução do cromo hexavalente para cromo trivalente e a oxidação do metabissulfito para sulfato. A reação de redução do cromato ácido [3] a cromo trivalente em meio ácido ($\text{pH} \cong 2$) engloba reações de redução (catódicas) e de oxidação (anódicas) exibidas a seguir.

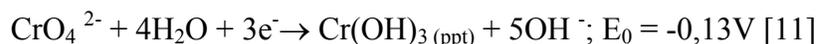
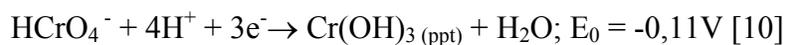


Da mesma forma, a reação de redução do dicromato de sódio [4], em meio ácido ($\text{pH} \cong 2$), engloba as seguintes reações de redução (catódica) e de oxidação (anódica).

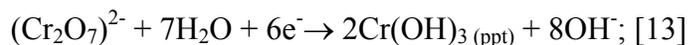
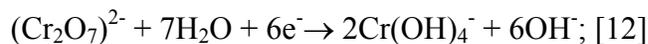




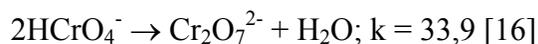
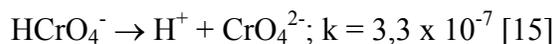
No entanto, o cromo também se apresenta no estado trivalente em outras formas. As principais reações correspondentes à redução do íon cromato, em meio ácido ($\text{pH} \cong 2$) e em meio básico ($\text{pH} > 9$) são apresentadas a seguir (Bard et al, 1985).



Analogamente, obtêm-se as equações de conversão do dicromato às espécies de cromo trivalente supracitadas.



Naturalmente, existem ainda as equações envolvendo mudança de espécies no estado hexavalente (Bard et al, 1985).



Observando essas equações, constata-se que em meio ácido ($\text{pH} \cong 2$) há predominância dos íons dicromato e cromato ácido respectivamente. A partir do conceito da Energia livre de Gibbs e de algumas simplificações (considerar que as espécies estão à

1M), é possível relacionar o potencial de redução envolvido em função do pH para cada equação química na forma catódica (diagrama E-pH). Pourbaix (1966) é o pioneiro na construção dos diagramas E-pH, aplicando-os essencialmente em problemas de corrosão.

A seguir, são apresentados os diagramas E-pH simplificados do cromo (gráfico 2), enxofre (gráfico 3) e cloro (gráfico 4).

Cada diagrama traz implicações teóricas relevantes ao tratamento do cromo hexavalente. A análise dos diagramas E-pH supracitados é feita a seguir.

5.2. ANÁLISE DOS DIAGRAMAS E-pH RELEVANTES

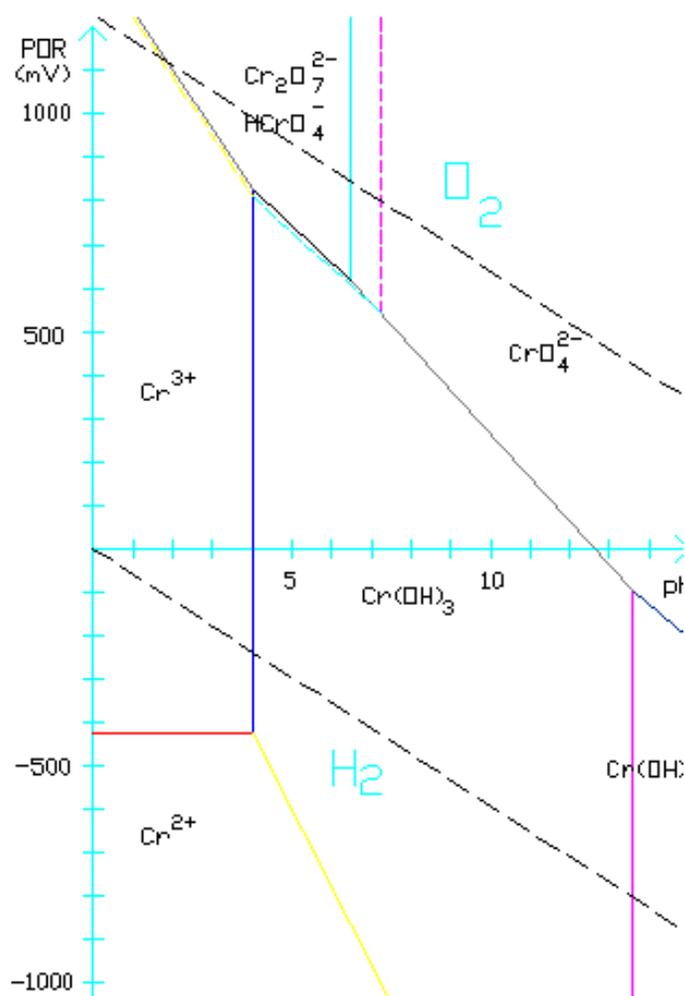


Gráfico 2 – Diagrama E-pH simplificado do cromo

O diagrama permite verificar que o cromo no estado hexavalente não precipita com a elevação do pH, porque ocorre apenas a migração do cromo hexavalente para o cromato (CrO_4^{2-}). É possível observar também que em água o cromo só apresenta estabilidade no estado trivalente ou hexavalente. Portanto, em meio ácido, o cromo hexavalente precisa ser reduzido a cromo trivalente (redução do potencial) para que a elevação de pH possibilite a precipitação do cromo sob a forma de hidróxidos.

A seguir, apresenta-se o diagrama E-pH do enxofre.

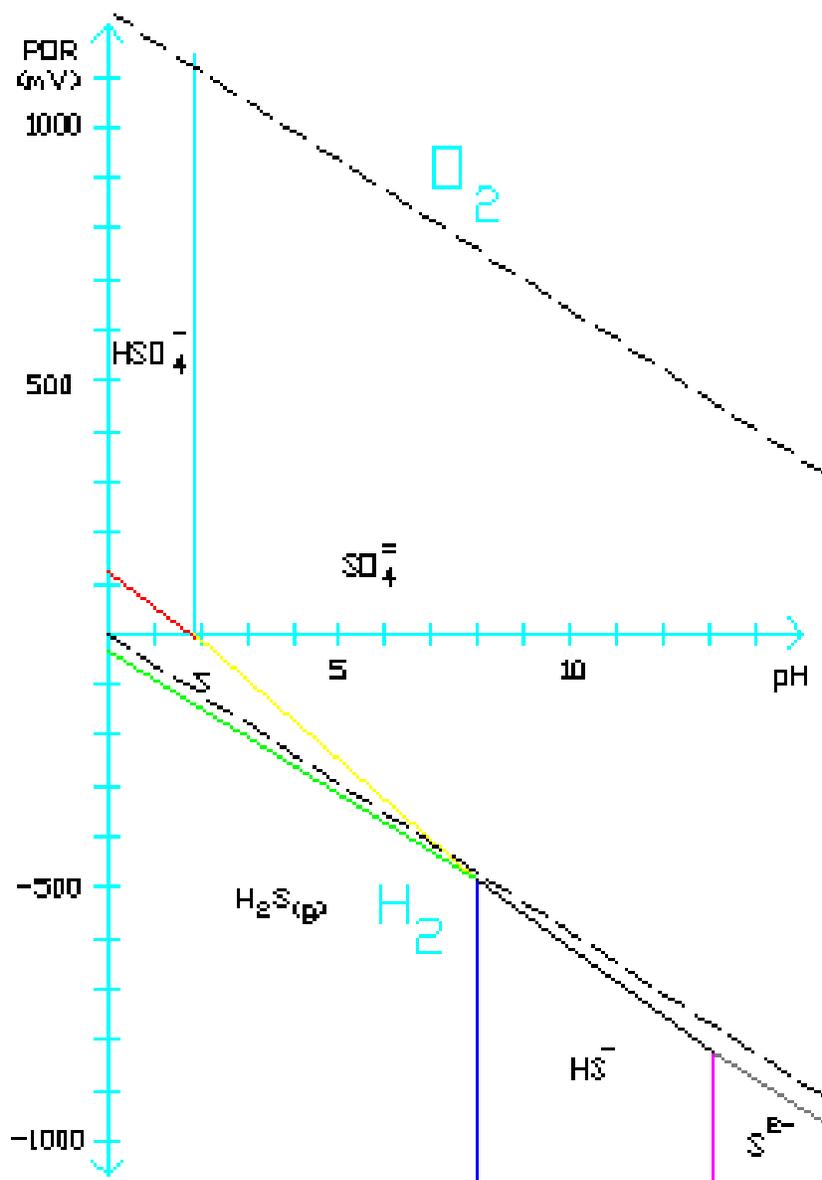


Gráfico 3 – Diagrama E-pH simplificado do enxofre

As espécies predominantes do enxofre em água são sulfato, sulfato ácido e enxofre (rômbico). Observa-se, contudo, que há presença de ácido sulfídrico nas proximidades da zona de decomposição de água. Nos processos reais, as espécies possuem concentrações distintas alterando o formato dos gráficos. De fato, constata-se o desprendimento de ácido sulfídrico ao executar titulações potenciométricas de amostras de cromo hexavalente com metabissulfito de sódio e ácido sulfúrico para correção de pH. Portanto, o uso de ácido sulfúrico nesse processo é desaconselhável pela toxicidade do ácido sulfídrico gerado.

A seguir, apresenta-se o diagrama E-pH do cloro.

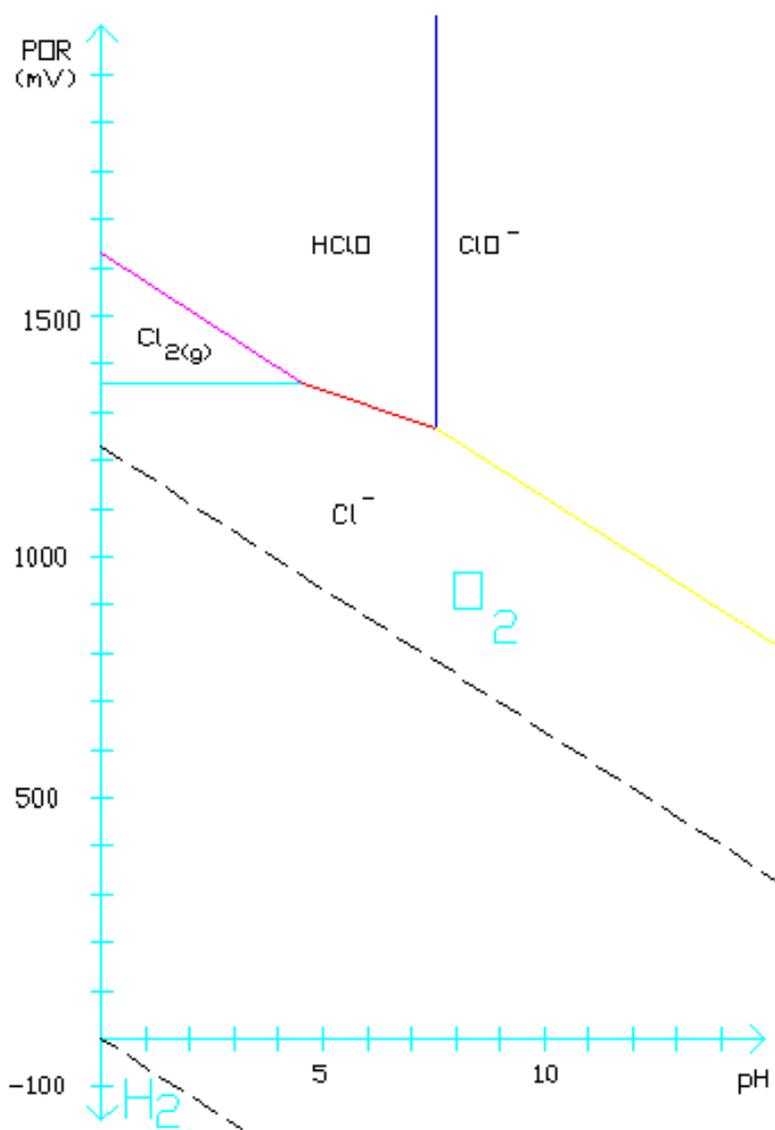


Gráfico 4 – Diagrama E-pH simplificado do cloro

A análise do diagrama E-pH do cloro mostra apenas a presença do íon cloreto em água na faixa de pH (2) e potencial trabalhada ($0 < \text{POR} < 1000$). Portanto, ao introduzir ácido clorídrico no processo, adiciona-se um íon estável (Cl^-), reduzindo a possibilidade de ocorrência de reações laterais.

Portanto, a proposta de uso do ácido clorídrico (cloro na sua forma mais reduzida) ao invés do ácido sulfúrico reside no fato de o sulfato (já presente como produto da reação) apresentar alto potencial de redução (enxofre hexavalente), podendo ser reduzido a sulfeto. A adição de ácido sulfúrico aumenta essa possibilidade, sobretudo a partir do ponto de equivalência.

A partir dos conceitos apresentados, torna-se necessário o conhecimento dos critérios de dosagem de redutores tipicamente adotados.

5.3. CRITÉRIOS DE DOSAGEM

O processo de redução do cromo hexavalente engloba uma reação de oxi-redução. O conhecimento da quantidade de metabissulfito de sódio necessária para redução do cromo hexavalente torna-se, portanto fundamental. O termo adotado para indicar o ponto em que a reação se completa é o ponto de equivalência (Kolthoff et al, 1969). Para determinação desse ponto, é necessário o uso dos principais critérios de redução adotados para reações de oxi-redução. Dentre esses, destacam-se o uso de indicadores, o método gráfico, o estequiométrico e o potenciométrico. O ponto apresentado por cada um desses métodos é denominado “*end point*” (Liu et al, 1997). O erro de titulação corresponde à diferença entre o ponto final obtido pelo método e o ponto de equivalência.

O uso de indicadores é caracterizado pela adição de substâncias que variem de cor em função da mudança de potencial. Embora a reação de redução de cromo hexavalente apresente naturalmente reagentes com cores distintas, a mudança do cromo hexavalente (amarelo-laranja) é obscurecida pelo cromo trivalente (verde). Portanto, é necessário o uso de um indicador. Os indicadores mais usados são o ácido sulfônico difenilamina, difenilbenzidina e difenilamina (Kolthoff et al, 1969). A limitação desse método consiste na dependência da acuidade visual do operador.

O método gráfico consiste na adição de redutor através de uma bureta e da medição do potencial redox em um pH fixo. Constrói-se então o gráfico do potencial em função do volume de redutor adicionado. Este gráfico é denominado curva de titulação potenciométrica. O ponto de inflexão corresponde ao ponto final do método gráfico (gráfico 5), podendo ser obtido pelo ponto de mínimo na derivada de primeira ordem do potencial redox em função do volume adicionado (Kolthoff et al, 1969). Como o ponto de inflexão corresponde a um ponto de concavidade nula, ele também pode ser obtido através da raiz da segunda derivada do potencial em função do volume adicionado (Guidorizzi, 2000).

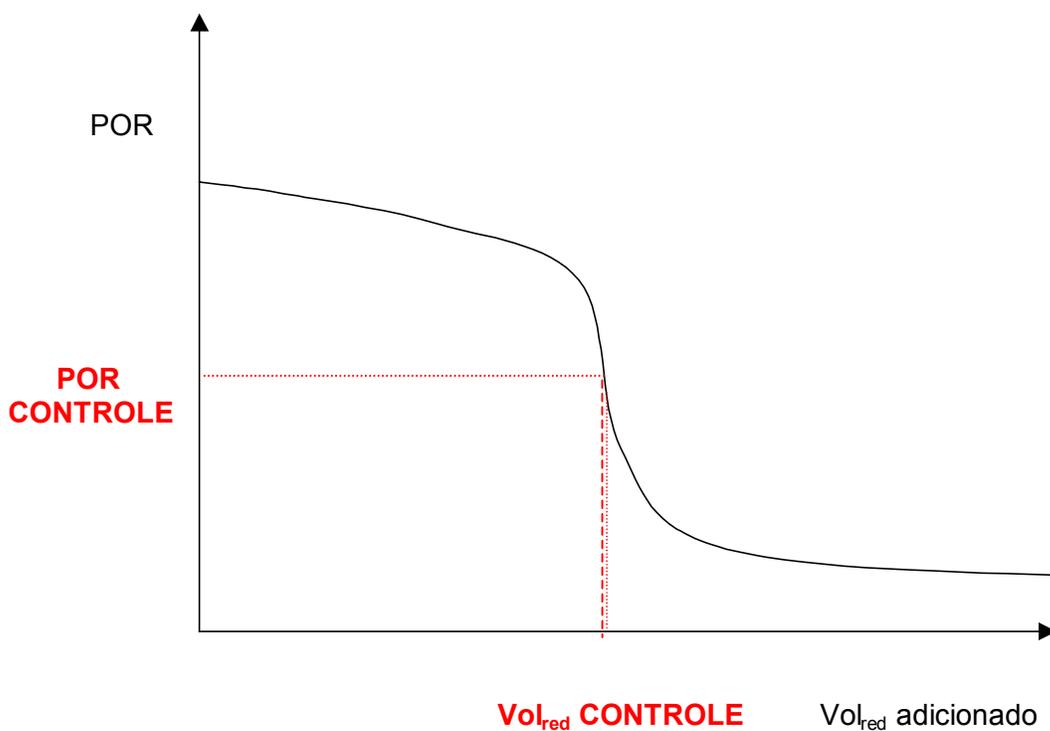


Gráfico 5 – Obtenção do ponto final através do método gráfico

O formato clássico da curva de titulação potenciométrica chama-se sigmóide (Liu et al, 1997). A fórmula da curva sigmóide (Maroto et al, 1996) é apresentada a seguir.

$$Y = a + b / [1 + e^{(c - X)/d}] \quad [17]$$

Y – Função a ser ajustada;
 X - Variável dependente;
 a, b, c, d – coeficientes de ajuste da curva.

De fato, no caso da titulação potenciométrica do processo de redução de cromo hexavalente, a curva precisa ser reajustada para o seguinte formato.

$$\text{POR (V)} = a + b / [1 + e^{(v-c)/d}] \text{ para } V > 0 \text{ [18]}$$

POR – Potencial de oxi-redução;
 V – Volume de redutor adicionado;
 a, b, c, d – coeficientes de ajuste da curva.

Observe que algumas considerações matemáticas auxiliam a análise da curva sigmóide. Primeiramente, observa-se que a curva tende assintoticamente ao coeficiente a conforme o volume aumenta. Portanto, todos os valores de potenciais da curva precisam ser maiores que o coeficiente a.

Além disso, como o potencial decresce constantemente (gráfico 5), a primeira derivada do potencial em relação ao volume precisa ser menor que zero para qualquer volume.

$$dP/dV = (-b/d) \cdot e^{(V-c)/d} / [1 + e^{(V-c)/d}]^2 < 0 \therefore b \cdot d > 0 \text{ [19]}$$

Constata-se também que o ponto de inflexão corresponde ao ponto em que a segunda derivada se anula. Derivando a equação [19] e igualando-a a zero, obtém-se a expressão a seguir.

$$e^{(V-c)/d} = 1 \therefore \text{Volume do ponto de inflexão} = c \text{ [20]}$$

Portanto, ao calcular os parâmetros da curva de ajuste, o ponto c está associado ao volume que corresponde ao ponto de inflexão. Substituindo o ponto c na curva [18], obtém-se o potencial final obtido pelo método gráfico com o ajuste da função sigmóide.

$$POR_{\text{gráfico sigmóide}} = a + b/2 \quad [21]$$

Como o potencial precisa ser maior que a para qualquer ponto, conclui-se a partir da expressão [21] que o coeficiente b é maior que zero. A partir da expressão [19], conclui-se que o coeficiente d também é maior que zero.

Portanto, os coeficientes b, c e d de ajuste da curva são positivos enquanto o coeficiente a é o valor para o qual a curva tende assintoticamente. O ponto c corresponde ao volume de inflexão e o potencial final obtido pelo método gráfico é dado pela equação [21].

Caso não se obtenha um bom ajuste da titulação potenciométrica com a curva sigmóide, propõe-se um ajuste através de um polinômio do terceiro grau [22].

$$POR(V) = A \cdot V^3 + B \cdot V^2 + C \cdot V + D \quad [22]$$

A, B, C, D – coeficientes de ajuste da curva.

A segunda derivada dessa função é uma reta, portanto possui raiz única. Logo, esse modelo mantém um único ponto de inflexão com a vantagem de oferecer um ajuste bem mais simples. Igualando a segunda derivada a zero, obtém-se o valor do volume no ponto de inflexão $(-B/3A)$. Substituindo-o na equação [22], calcula-se o potencial gráfico do modelo polinomial [23].

$$POR_{\text{gráfico polinomial}} = POR(-B/(3A)) = -B^3/(27A^2) + B^3/(9A^2) - BC/(3A) + D \quad [23]$$

O método estequiométrico corresponde em medir a concentração inicial de cromo hexavalente e estabelecer, através das equações químicas ([1] a [6]) e da pureza do reagente usado, o volume equivalente de metabissulfito de sódio a ser adicionado. É importante destacar que, independente da reação adotada ([1] a [6]), a proporção entre cromo

hexavalente e metabissulfito de sódio é a mesma em decorrência da Lei dos Equivalentes de Richter-Wenzel (Feltre, 1987). Através do balanço estequiométrico, chega-se à seguinte equação.

$$D_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \text{ teórica}} = 274,2 \cdot C_{\text{Cr}^{6+}} / I \quad [24]$$

- $D_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \text{ teórica}}$ - Dosagem teórica de metabissulfito de sódio a ser usada (mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ por litro de solução presente);
- $C_{\text{Cr}^{6+}}$ - Concentração de cromo hexavalente (mg/L) e
- $I(\%)$ - Percentual de pureza do metabissulfito de sódio.

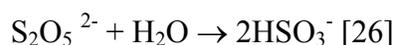
Portanto, o volume teórico de metabissulfito de sódio PA (pureza $\cong 97\%$) a ser usado é calculado a partir da seguinte expressão.

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \text{ teórico}} = 274,2 \cdot C_{\text{Cr}^{6+}} \cdot V_{\text{am}} / (C_{\text{sol}} \cdot I) \quad [25]$$

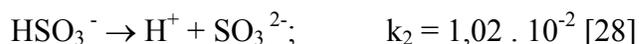
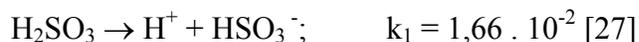
- $C_{\text{Cr}^{6+}}$ - Concentração de cromo hexavalente (mg/L);
- V_{am} - Volume de amostra restante após a retirada da alíquota para análise (ml);
- C_{sol} - Concentração de metabissulfito de sódio na solução usada (mg/L);
- $I(\%)$ - Percentual de pureza do metabissulfito de sódio.

A partir do volume teórico [25] de metabissulfito de sódio, o potencial final estequiométrico é estimado através da equação obtida no ajuste da titulação potenciométrica.

Um cuidado especial deve ser tomado em relação ao uso da concentração de metabissulfito de sódio na solução. O metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) é um sólido branco em seu estado natural. Contudo, ele dissolve-se em água (SIGMA, 2000), tornando-se o bissulfito de sódio (NaHSO_3) conforme a reação a seguir.



O bissulfito, por sua vez, segue a ionização do ácido sulfuroso (H_2SO_3). Vogel (1981) apresenta suas constantes de ionização.



No processo completo, o sulfito (SO_3^{2-}) é o íon que reage de fato promovendo a redução do cromo hexavalente (Eckenfelder, 2001). Portanto, a partir do pH, da concentração de sulfito, das equações [26] e [28] e da massa molar de metabissulfito de sódio (190g/mol), a concentração efetiva de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) pode ser calculada conforme a expressão [29].

$$C_{\text{ef sol}} = 116,48 \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot C_{\text{SO}_3^{2-}} \text{ [29]}$$

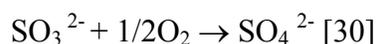
$C_{\text{ef sol}}$ - Concentração efetiva de metabissulfito de sódio (mg/L);

pH - Potencial hidrogeniônico da solução de metabissulfito de sódio;

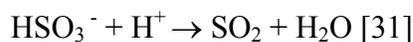
$C_{\text{SO}_3^{2-}}$ - Concentração de sulfito da solução de metabissulfito de sódio.

Constata-se que a concentração de metabissulfito de sódio calculada dessa forma é geralmente inferior à concentração teórica da solução de metabissulfito preparada. Essa perda pode ser justificada por dois fatores.

Em primeiro lugar, o oxigênio presente em água oxida continuamente o sulfito a sulfato (Eckenfelder, 2001).



Outra reação lateral que provoca perda de reagente corresponde à formação de dióxido de enxofre (SO_2), favorecida pelo meio ácido (Chang, 1994).



Outro método consiste no cálculo do potencial teórico da reação. Para tal, convém ressaltar que o potencial de cada reação está associado termodinamicamente através da equação de Nernst apresentada a seguir.

$$E = E_0 - (RT)/(n.F). \text{Ln } Q \quad [32]$$

E – potencial de redução em relação ao eletrodo de hidrogênio;

E_0 – Potencial padrão de redução (25°C, [íons em água]=1M);

R – Constante Universal dos Gases (= 8,3144 J K⁻¹mol⁻¹);

T – Temperatura em Kelvin;

Q – Expressão da lei da ação das massas,

F – constante de Faraday (= 9,64846 . 10⁴ C);

n – número de elétrons transferidos na reação.

Considerando a temperatura de 25°C, a unidade de potencial (mV) e convertendo-se o logaritmo neperiano para o logaritmo decimal, obtém-se a equação simplificada de Nernst.

$$E_{(mV)} = 1000 \cdot E_{0(V)} - (59,2/n) \cdot \text{Log } Q \quad [33]$$

E – Potencial de redução;

E_0 – Potencial padrão de redução (25°C, [íons em água]=1M);

n – número de elétrons transferidos na reação;

Q – Expressão da lei da ação das massas.

Caso o potencial padrão de redução da reação seja desconhecido, ele pode ser obtido através de sua energia livre de Gibbs através da expressão a seguir.

$$E_0 = -\Delta G_0 / (n \cdot F) \quad [34]$$

E_0 – Potencial padrão de redução (25°C, [íons em água]=1M);

ΔG_0 – Variação da energia livre de Gibbs da reação;

n – número de elétrons transferidos na reação;

F – constante de Faraday (= 9,64846 . 10⁴ C).

A partir da equação [33], fixando a concentração das espécies (1M), pode-se estimar o potencial de cada reação química em função do pH. Ligeiras alterações nas concentrações são amortecidas visto que na obtenção da equação de Nernst simplificada [33] apenas o logaritmo decimal das concentrações participa da equação. O uso da equação simplificada [33] em processos com pequenas variações de temperatura (em relação à 25°C) é válida também pois a variação do produto RT é amortecida pelo elevado valor da constante de Faraday.

A partir das equações [14], [15] e [16], conclui-se que o dicromato é a espécie predominante de cromo hexavalente em meio ácido. Por essa razão, a estimativa do potencial teórico é feita a partir das equações [8] e [9]. A partir da aplicação das equações [33] e [34] para as semi-reações predominantemente envolvidas na redução do cromo hexavalente ([8] e [9]), no sentido da redução, obtêm-se seus potenciais de redução em função do pH.

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+}, 1\text{M}) = 1362,99 - 138,13 \text{ pH} \quad [35]$$

$$E(\text{SO}_4^{2-} \parallel \text{S}_2\text{O}_5^{2-}, 1\text{M}) = 34,39 + 88,80 \text{ pH} \quad [36]$$

$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+}, 1\text{M})$ – Potencial da reação de redução do dicromato ao cromo trivalente em relação ao eletrodo padrão (mV);

$E(\text{SO}_4^{2-} \parallel \text{S}_2\text{O}_5^{2-}, 1\text{M})$ – potencial da reação de redução sulfato ao bissulfito em relação ao eletrodo padrão (mV).

O cálculo do valor do potencial teórico no ponto de equivalência é apresentado a se-

guir (Kolthoff et al, 1969).

$$E_{\text{teó}} = (n \cdot E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+}, 1\text{M}) + m \cdot E(\text{SO}_4^{2-} \parallel \text{S}_2\text{O}_5^{2-}, 1\text{M})) / (n + m) \quad [37]$$

$E_{\text{teó}}$ – Potencial teórico calculado no ponto de equivalência considerando a concentração das espécies 1M e a temperatura 25°C (mV);

n – número de elétrons transferidos na reação de redução do cromo;

m – número de elétrons transferidos na reação de redução do enxofre;

$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+}, 1\text{M})$ – Potencial da reação de redução do dicromato ao cromo trivalente em relação ao eletrodo padrão (mV);

$E(\text{SO}_4^{2-} \parallel \text{S}_2\text{O}_5^{2-}, 1\text{M})$ – potencial da reação de redução sulfato ao bissulfito em relação ao eletrodo padrão (mV).

Adotando-se o pH dois em [35], [36] e [37], obtém-se o potencial estimado para o ponto de equivalência através de cálculo.

$$E_{\text{teó}} = 737 \text{ mV} \quad [38]$$

$E_{\text{teó}}$ - Potencial teórico calculado no ponto de equivalência considerando a concentração das espécies 1M, a temperatura 25°C (mV) e o pH dois.

Portanto, o potencial teórico em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio para o processo de redução de cromo hexavalente com metabissulfito de sódio em pH dois é igual a 737 mV.

Para verificar o critério mais adequado, torna-se necessário estimar o erro de cada critério. Para tal, é necessário estimar o ponto de equivalência.

5.4. ESTIMATIVA DOS POTENCIAIS

O primeiro passo para obter o potencial de controle consiste em definir qual deve ser

a concentração limite de cromo hexavalente a ser obtida no tratamento. Para tal, é fundamental o conhecimento da faixa de controle estabelecida pelas legislações tanto para cromo total como para cromo hexavalente. Além disso, deve-se atentar para a sensibilidade do método adotado para detecção de cromo hexavalente. Considerando esses fatores, decidiu-se adotar a sensibilidade obtida no método (0,01ppm) como parâmetro mais restritivo a ser atingido para o tratamento de cromo hexavalente. Caso a concentração de cromo hexavalente durante uma titulação potenciométrica alcance esse valor, o potencial de redução medido corresponde ao ponto de equivalência. Caso contrário, o potencial de equivalência deverá ser estimado. Analogamente, estimaram-se os potenciais de controle para concentrações de cromo hexavalente próximas ao ponto de equivalência.

Dessa forma, o potencial foi estimado através dos modelos, apresentados a seguir.

5.4.1. Modelo logarítmico global (Ln Global)

Para estimar o potencial, é fundamental a noção da forma do gráfico do potencial redox em função do logaritmo decimal da concentração de cromo trivalente sobre cromo hexavalente. Aplicando-se a equação [33] à reação dominante no processo [9] em pH fixo, obtém-se uma equação com a seguinte forma.

$$E \text{ (mV)} = 1000 \cdot E_0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+}) - 59,2/6 \cdot (\text{Log} \{[\text{Cr}^{3+}]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\} + 14\text{pH}) =$$

$$= 1000 \cdot E_0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+}) - 138,13 \cdot \text{pH} - 59,2/6 \cdot \text{Log} \{2 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2 / [\text{Cr}^{6+}]\} \therefore$$

$$E \text{ (mV)} = \beta - \theta \cdot \text{Log} (C_{\text{Cr}^{3+}}/C_{\text{Cr}^{6+}}) \text{ [39]}$$

$E \text{ (mV)}$ - Potencial estimado durante a titulação potenciométrica;

$E_0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \parallel \text{Cr}^{3+})$ - Potencial padrão de redução da reação [9];

$[\text{Cr}^{3+}]$ - Concentração molar de cromo trivalente;

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ - Concentração molar de dicromato de sódio;

$[\text{Cr}^{6+}]$ - Concentração molar de cromo hexavalente;

C_{Cr3+} - Concentração de cromo trivalente (ppm);

C_{Cr6+} - Concentração de cromo hexavalente (ppm);

θ, β – Coeficientes da reta de melhor ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

Através da equação [39], é possível estimar o potencial em função das concentrações de cromo trivalente e hexavalente. Simplificando a equação [39], o ajuste pode ser obtido através de uma regressão logarítmica de todos pontos desde que a concentração de cromo trivalente seja considerada constante. O maior comprometimento do modelo logarítmico global está relacionado ao uso dos pontos com maiores concentrações de cromo hexavalente, visto que a variação de cromo trivalente não é pequena nesses casos. Naturalmente, o modelo logarítmico não leva em conta o gráfico da titulação potenciométrica.

A partir da equação [39], considerando as espécies estáveis de cromo em água e o parâmetro de controle a ser atingido, o potencial no ponto de equivalência pode ser ainda estimado através da seguinte equação.

$$POR \text{ (mV)} = \beta - \theta \cdot \text{Log} [(C_{Cr} - P_L) / P_L] \text{ [40]}$$

POR (mV) - Potencial estimado durante a titulação potenciométrica;

C_{Cr} - Concentração de cromo total (ppm);

β, θ – Coeficientes da reta de melhor ajuste pelo método dos mínimos quadrados ($\beta > 0$ e $\theta > 0$);

P_L – Padrão de lançamento definido (ppm).

Portanto, o formato é aproximadamente uma reta. Conforme se adiciona metabissulfito de sódio, a concentração de cromo hexavalente diminui, favorecendo o surgimento de reações laterais que prejudicam o formato da curva. Essas reações laterais ocorrem durante todo o processo e aumentam devido à redução da predominância do íon dicromato em relação ao cromato ácido [16] ao longo da titulação.

Nos casos em que o potencial estimado foi inferior ao coeficiente a obtido no ajuste

da função sigmóide, o valor do potencial usado foi o valor a e o modelo logarítmico não foi adotado.

A seguir, é apresentado o modelo de interpolação logarítmica (\ln), derivado desse modelo.

5.4.2. Modelo de Interpolação Logarítmica (\ln)

Esse modelo consiste na interpolação logarítmica (\ln) do potencial em função dos dois pontos mais próximos. A vantagem do modelo envolve a redução da variação da concentração de cromo trivalente devido ao uso dos pontos mais próximos enquanto a desvantagem reside no uso de um número menor de pontos.

Em nenhum desses modelos, a titulação potenciométrica é levada em conta. A seguir, apresenta-se o modelo sigmóide (Σ) que considera o gráfico do potencial em função da concentração de cromo trivalente e hexavalente e a titulação potenciométrica.

5.4.3 Modelos potenciométricos (Sigmóide – Σ ou Polinomial - Poli)

Além da equação [40], há a equação de ajuste obtida através da titulação potenciométrica que possibilita estimar o potencial em função do volume de metabissulfito de sódio adicionado.

Logo, pode-se estimar o potencial em função da concentração de cromo total [40] e através do volume de metabissulfito usado. Portanto, o potencial de equivalência só pode ser estimado caso se estabeleça uma relação entre o volume de metabissulfito de sódio e a concentração de cromo total.

Nos pontos próximos ao ponto de equivalência, a correção de pH é desprezível. Portanto, a partir do ponto mais próximo ao ponto de equivalência, desprezando-se a correção de pH, a concentração de cromo total pode ser estimada conforme a seguinte expressão.

$$C_{Cr,eq} = C_{Cr,f} \cdot V_{t,f} / (V_{t,f} - V_f + V_{eq}) \quad [41]$$

$C_{Cr,eq}$ - Concentração de cromo total estimada no ponto de equivalência;

$C_{Cr,f}$ - Concentração de cromo total no ponto mais próximo ao ponto de equivalência;

$V_{t,f}$ - Volume total no ponto mais próximo ao ponto de equivalência;

V_f - Volume acumulado de metabissulfito de sódio no ponto mais próximo ao ponto de equivalência;

V_{eq} - Volume acumulado de metabissulfito de sódio no ponto de equivalência;

Aplicando a equação de ajuste obtida na titulação potenciométrica e as equações [40] e [41] no ponto de equivalência, obtém-se a equação que possibilita estimar o volume e, conseqüentemente, o potencial no ponto de equivalência.

$$POR(V) = \beta - \theta \text{Log} \{ [C_{Cr,f} \cdot V_{t,f} / (V_{t,f} - V_f + V) - P_L] / P_L \} \quad [42]$$

$POR(V_{eq})$ – Potencial de redução obtido pelo ajuste da titulação potenciométrica;

θ, β – Coeficientes obtidos a partir do ajuste ao gráfico do potencial redox em função do logaritmo decimal da concentração de cromo trivalente sobre cromo hexavalente;

$C_{Cr,eq}$ - Concentração de cromo total estimada no ponto de equivalência;

$C_{Cr,f}$ - Concentração de cromo total no ponto mais próximo ao ponto de equivalência;

$V_{t,f}$ - Volume total de amostra no ponto mais próximo ao ponto de equivalência;

P_L - Padrão de lançamento definido (ppm).

V_f - Volume acumulado de metabissulfito de sódio no ponto mais próximo ao ponto de equivalência;

V_{eq} - Volume acumulado de metabissulfito de sódio no ponto de equivalência.

A titulação potenciométrica pode ser estimada através do ajuste com a curva sigmóide [18] ou polinomial [22].

Portanto, foram apresentados quatro modelos de estimação dos potenciais: logarítmico global, interpolação logarítmica, sigmóide e polinomial.

A partir da obtenção dos potenciais no ponto de equivalência, pode-se estimar o erro de titulação de cada critério. Resta saber a metodologia adequada para alcançar os objetivos estabelecidos.

6. METODOLOGIA

O potencial redox é o controlador da dosagem de redutor mais citado na literatura. A metodologia consiste em realizar titulações potenciométricas em quatro soluções sintéticas convenientemente preparadas visando comparar o potencial obtido através de cada critério com o potencial estimado no ponto de equivalência ($\text{Cr}^{6+}=0,01\text{ppm}$). A partir do erro de cada processo, será possível indicar o critério mais adequado e ainda estimar o potencial redox de controle. Adicionalmente, será estimado o potencial de controle para diferentes concentrações de cromo hexavalente ($\text{Cr}^{6+} = 0,01\text{ppm}$; $0,1\text{ppm}$; $0,5\text{ppm}$ e $1,5\text{ppm}$).

Conforme se observa na tabela 3, a maioria dos banhos crômicos contém cromo hexavalente e ácido sulfúrico. A faixa constantemente encontrada nos efluentes varia entre 50ppm (Braile & Cavalcanti, 1993) e 65g/L (tabela 3). A concentração de sulfato varia de 2 a 10% (dez por cento) do valor de cromo presente no banho.

Visando englobar as faixas limites em termos de concentrações máximas e mínimas de cromo e de sulfato, foram preparadas quatro soluções de dicromato e sulfato de sódio (tabela 7). Os valores de cromo total nas soluções foram ratificados através de análises de espectrofotometria por absorção atômica. Analogamente, foram realizadas análises de cromo hexavalente por colorimetria. Os valores de sulfato de sódio foram estimados a partir da preparação das soluções.

Tabela 7 – Soluções sintéticas de dicromato e sulfato de sódio

Solução	Cromo total (ppm)	Cromo hexavalente (ppm)	Sulfato de sódio (ppm)
1	38.190	30.385	1.300
2	51,6	49,0	5,0
3	36,6	33,4	1,0
4	36.076	28.638	6.500

Os controles de pH e de potencial redox são essenciais. As medições de pH foram feitas através do pHmetro MPA 210 MS TECNOPON enquanto as medições de potencial

redox foram feitas através do potenciômetro DM-20 DIGIMED usando um eletrodo de platina ($\text{Ag}||\text{AgCl } 3\text{M}$). O potencial do referido eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a 207mV. Portanto, foi necessário somar as medidas obtidas desse valor para obter medidas de potencial em referência ao eletrodo padrão. Para ajuste de pH, foram preparadas duas soluções de ácido clorídrico (HCl) com normalidades iguais a 2 e 0,2N. Analogamente, foram preparadas duas soluções de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) com molaridades iguais a $1,47\text{E}-2\text{M}$ e $3,31\text{M}$. Para ratificar as concentrações de ácido clorídrico e estimar as concentrações de metabissulfito de sódio, foram realizadas análises de cloreto e de sulfito nas soluções.

Para cada solução, foram realizadas três titulações potenciométricas, coletando-se em média cinco pontos por titulação. Cada titulação foi realizada através da coleta de 100ml de solução para um becker. Imediatamente, mediu-se o pH e o potencial redox iniciais. Em seguida, acidificou-se a solução ao pH dois através de adição de solução de HCl de concentração conhecida, mediu-se o potencial redox e coletou-se uma alíquota para análise de cromo hexavalente. A seguir, adicionaram-se diferentes volumes de soluções de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), corrigindo-se para pH dois com a adição de ácido clorídrico. A partir da estabilização do pH e do potencial redox, coletou-se alíquota para análise de cromo hexavalente. Esse procedimento foi repetido até que houvesse aproximadamente cinco pontos coletados com brusca mudança de cor no último ponto. Em alguns casos, a mudança de cor ocorreu antes do quinto ponto, compensando-se com aumento de pontos em outras titulações. As amostras coletadas são acidificadas em solução 2N de ácido nítrico e levadas para realização das análises. Foram realizadas 54 (cinquenta e quatro) análises de cromo hexavalente dos pontos obtidos nas titulações, 4 (quatro) análises de cromo total (uma para cada solução) e ainda 4 (quatro) análises de cromo hexavalente (uma para cada solução).

Com os potenciais e volumes de metabissulfito gastos nas titulações, construíram-se os gráficos do potencial redox em função do volume de metabissulfito de sódio através dos modelos sigmóide [18], polinomial (3° grau) [22], logarítmico ou através de interpolação logarítmica conforme critério apresentado a seguir.

A partir da realização das análises de cromo hexavalente nos pontos coletados nas

titulações, construíram-se os gráficos do potencial redox em função do Log ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$) [39]. Todos gráficos foram construídos a partir de ajuste pelo método dos mínimos quadrados. A partir da definição do ponto mais próximo ao ponto de equivalência de cada titulação, estima-se o volume e o potencial redox no ponto de equivalência [42].

Durante as titulações potenciométricas, observou-se que o potencial redox é um parâmetro muito sensível à adição de redutor. Conseqüentemente, em algumas titulações, houve brusca variação do potencial e virada de cor antes que o quinto ponto fosse obtido. Para viabilizar o ajuste das titulações potenciométricas, estabeleceu-se o seguinte critério. Em todas titulações o ajuste só foi aceito caso o r-quadrado obtido fosse superior a 0,8.

No entanto, a definição do modelo a ser adotado não foi feita para cada potencial estimado. A adoção do modelo foi feita para cada conjunto de potenciais numa mesma faixa. Uma titulação de n pontos define n+1 faixas. As faixas são definidas em ordem crescente, onde cada faixa i varia do ponto i-1 ao ponto i+1 ($1 \leq i \leq n$). As faixas anteriores correspondem a faixas de interpolação, enquanto a última faixa engloba valores a serem extrapolados. Logo, a última faixa (n) assume valores além do último ponto. Portanto, três pontos definem quatro faixas, quatro pontos definem cinco faixas e assim sucessivamente. Portanto, o primeiro passo a ser tomado para definição dos modelos de estimativa dos potenciais corresponde a definição das faixas. A seguir, estimam-se os potenciais para cada padrão de lançamento (0,01; 0,10; 0,50 e 1,50) através do modelo sigmóide desde que esse obtenha um r-quadrado superior a 0,80. Caso os resultados obtidos sejam coerentes, adota-se o ajuste da função sigmóide para a faixa. Caso contrário, estimam-se os potenciais através do modelo polinomial desde que haja coerência nos valores interpolados e o r-quadrado seja superior a 0,80. A última faixa, por possuir valores a serem extrapolados, só admite o uso do modelo sigmóide ou logarítmico. Portanto, caso o modelo sigmóide e o polinomial não sejam coerentes, aplica-se o modelo logarítmico. O uso desse modelo implica na obtenção da equação do potencial em função da concentração de cromo hexavalente pelo método dos mínimos quadrados. No caso de uso do modelo logarítmico para a faixa de extrapolação (última faixa), a equação do modelo logarítmico deverá ser obtida através do ajuste com todos os pontos. A coerência de cada modelo a determinada

faixa é verificada a partir do momento em que se verifica que tanto os potenciais como os volumes estimados interpolam (primeiras faixas) ou extrapolam (última faixa) os valores medidos. O fluxograma apresentado a seguir (diagrama 4) ilustra o algoritmo usado para definição do ajuste utilizado em cada faixa.

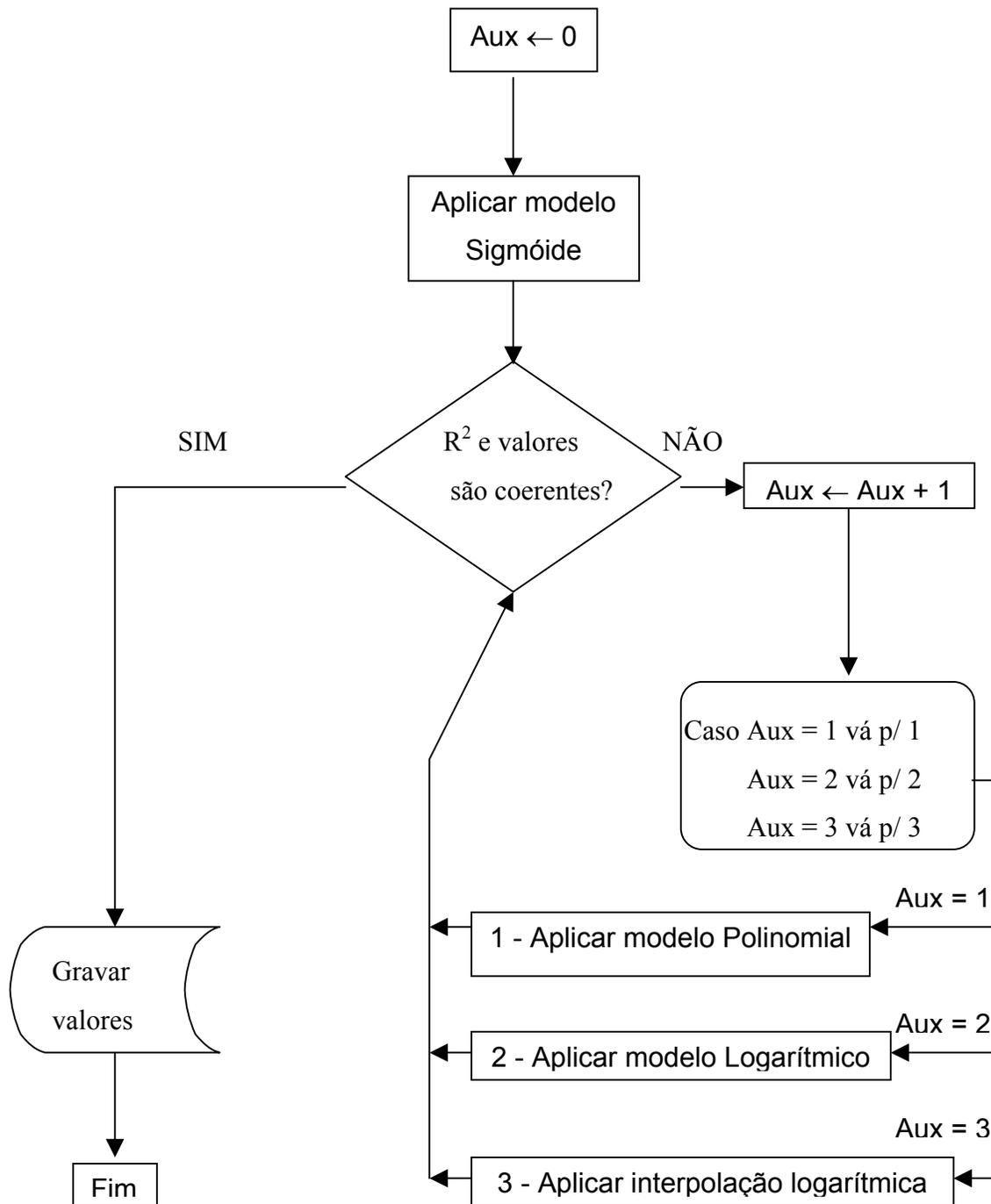


Figura 9 – Fluxograma de definição dos modelos para cada faixa

Para a obtenção das outras equações de ajuste para a curva sigmóide, foi necessário o desenvolvimento e uso de programas realizados na linguagem Pascal, apresentados no anexo 1. Para a obtenção das outras equações de ajuste e dos gráficos, utilizou-se o aplicativo Excel.

O potencial teórico fora calculado mediante a equação [38]. O potencial gráfico é obtido através da expressão [21] ou [23]. O potencial estequiométrico é calculado [25] considerando a dosagem teórica de metabissulfito de sódio ([24] e [29]).

A partir da estimativa do potencial no ponto de equivalência ($P_L = 0,01\text{ppm}$), definem-se os potenciais finais, possibilitando a estimativa do erro cometido em cada critério. Analogamente, estimam-se os potenciais para os padrões de lançamento de 0,10, 0,50 e 1,50 ppm.

A partir da estimativa dos potenciais e dos erros obtidos em cada critério, obtiveram-se os valores médios com intervalos de confiança de 90, 95 e 99% através da distribuição de student (t). A obtenção desses intervalos está vinculada ao atendimento de duas condições: extração de dados de uma população normal (ou aproximadamente normal) e que as soluções possam ser consideradas pertencentes a mesma população. A segunda condição só pode ser atendida a partir da satisfação da primeira.

Para verificação da primeira condição, aplicou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov de uma amostra (Siegel, 1975). Esse teste é o mais forte para o caso de aderência sobretudo para amostras muito pequenas. No caso da segunda verificação, aplicaram-se dois testes (Vieira, 1980): o teste F para uma análise de variância (válido para verificação simultânea de todas soluções) e o teste t para observações independentes (precisando ser aplicado por 6 vezes = combinação de 4 dois a dois).

Contudo, cada potencial estimado carece de uma estimativa da propagação de erros. A seguir, a base teórica para propagação de erros é apresentada, sendo os resultados criticados e analisados.

7. RESULTADOS DAS TITULAÇÕES E ANÁLISES

Inicialmente, foi apresentada a notação utilizada nos resultados.

7.1. NOTAÇÃO DOS RESULTADOS

Para simplificar a apresentação dos dados, foram adotadas as seguintes notações.

Amostra i, j, k - ponto i da titulação j da solução k ;

t ($^{\circ}\text{C}$) – temperatura em graus Celsius;

V_{col} (ml) – Volume da alíquota coletada em mililitros;

V_{ti} (ml) – Volume total presente na titulação antes da coleta (anexo 1);

$V'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$ (ml) – Volume acumulado de solução (2795,5 ppm – 1,47E-2M) de metabissulfito de sódio (uso de [29] em pH = 1,00 e $C_{\text{SO}_3^{2-}} = 240$ ppm) em mililitros;

$V''_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$ (ml) – Volume acumulado de solução (628992 ppm – 3,31M) de metabissulfito de sódio (uso de [29] em pH = 1,00 e $C_{\text{SO}_3^{2-}} = 54000$ ppm) em mililitros;

V_{HCl} (ml) – Volume adicionado de solução de ácido clorídrico em mililitros;

V_{NaOH} (ml) - Volume adicionado de solução de hidróxido de sódio em mililitros;

Cr (ppm) – Concentração de cromo total em ppm, obtida a partir da concentração obtida nas soluções e da diluição dos reagentes adicionados;

Cr^{6+} (ppm) – Concentração medida de cromo hexavalente em ppm;

Cr^{3+} (ppm) – Concentração de cromo trivalente em ppm, obtida pela diferença entre Cr e Cr^{6+} ;

pH – Potencial hidrogeniônico;

POR (mV) – Potencial de oxi-redução em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio em mV;

$\text{POR}_{\text{gráf.}, j, k}$ = Potencial gráfico de oxi-redução em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (mV) da titulação j da amostra k ;

$\text{POR}_{\text{estéq.}, j, k}$ = Potencial estequiométrico de oxi-redução em relação ao eletrodo padrão de

hidrogênio (mV) da titulação j da amostra k ;

Tempo – Tempo médio de estabilização da reação no ponto.

A seguir, a propagação de erros para cada titulação foi apresentada passo a passo.

7.2. OBTENÇÃO DOS RESULTADOS COM NÍVEIS DE CONFIANÇA

Para cada titulação, foi apresentada a tabela com os dados supracitados e os gráficos construídos a partir dos ajustes. Construíram-se os gráficos do potencial em função do volume de metabissulfito acumulado e o potencial de redução em função das concentrações de cromo. Em todos gráficos, a função e o valor de R-quadrado (R^2) obtidos foram apresentados.

Para estimativa do potencial equivalente, foi utilizada a equação [42]. Contudo, essa expressão apenas foi utilizada quando o último ponto foi superior ao limite estabelecido (0,01ppm). Nesses casos, a equação de obtenção do ponto de equivalência é apresentada. Contudo, na maioria das titulações, o último ponto obteve concentração inferior ao limite e foi considerado o ponto de equivalência. Para indicar esses pontos, eles foram apresentados nas tabelas em verde e negrito. De qualquer forma, apresentaram-se as expressões que seriam utilizadas na equação de estimativa do ponto de equivalência [42] para possibilitar sua utilização para os outros limites estabelecidos (0,1, 0,5 e 1,5).

Houve ainda alguns pontos que precisaram ser descartados no gráfico do potencial em função das concentrações devido a problemas na diluição. Os pontos descartados são indicados na tabela em vermelho e itálico.

Para cada titulação, foi apresentado ainda o cálculo do potencial gráfico obtido pelo ajuste da função sigmóide [18]. Em uma titulação, o ajuste da função sigmóide não se mostrou adequado para a obtenção do potencial gráfico ($R^2 < 0,8$). Nesse caso, não foi possível obter o potencial gráfico.

O potencial estequiométrico teórico foi obtido através do ajuste da função [18] de cada titulação e pelos valores da concentração de cromo hexavalente e do volume total no primeiro ponto de cada titulação ([24], [25] e [29]).

Para cada titulação, foi estimada a imprecisão do potencial de equivalência. Para tal, propagaram-se os erros de medição de potencial ($\pm 5\text{mV}$), do volume de metabissulfito de sódio ($\pm 0,05\text{ml}$) e das concentrações de cromo hexavalente ($\pm 5\%$) e de cromo trivalente ($\pm 10\%$). A incerteza foi estimada como metade da amplitude possível no potencial equivalente, sendo obtida através da equação [42]. O valor do nível de confiança foi estimado através da obtenção do r-quadrado (R^2) na equação de obtenção dos potenciais.

Dessa forma, a incerteza do potencial pôde ser estimada através da expressão a seguir.

$$\text{INCPOR}_{\text{eq}} = 10 + 6,5308 \cdot 10^{-2} \cdot |\theta| + [\text{POR}(V_{\text{eq}} - 0,05) - \text{POR}(V_{\text{eq}} + 0,05)]/2 \cong$$

$$\cong 10 + 6,5308 \cdot 10^{-2} \cdot |\theta| \text{ e } R^2 = R_{\text{eq}}^2 \text{ [43]}$$

$\text{INCPOR}_{\text{eq}}$ - Incerteza do potencial de equivalência (anexo 2);

θ – Coeficiente angular da reta usada para estimar o potencial de equivalência em função das concentrações de cromo ;

V_{eq} – Volume de equivalência obtido;

R_{eq}^2 – R-quadrado da equação de obtenção dos potenciais;

A seguir, são apresentados os principais dados e gráficos obtidos a partir das titulações potenciométricas das soluções da solução. Para simplificar a apresentação dos dados, foram adotadas as notações apresentadas a seguir.

Amostra i,j,k – Ponto i ($1 < i < 6$) da titulação j ($1 < j < 3$) da solução k ($1 < k < 3$);

P_L – Padrão de lançamento;

SIGMA – Ajuste da função sigmóide;

POLI – Ajuste polinomial;

Ln Global – Ajuste logarítmico adotado pela regressão de todos pontos da titulação;

Ln - Ajuste logarítmico adotado pela interpolação dos pontos mais próximos (ponto anterior e posterior ao padrão de lançamento);

V_{col} – Volume de amostra coletada para realização de análises;

POR – Potencial de redução medido em cada ponto em relação ao padrão hidrogênio;

V_{ti} – Volume total obtido pela diferença entre o total de volume acumulado e total de volume coletado.

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos em cada titulação.

7.2.1 Solução 1

Tabela 8 – Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 1

t (°C)	Amostra i,j,k	V_{col} (ml)	V_{ti} (ml)	$V_{Na_2S_2O_5}$			Cr (ppm)	Cr^{6+} (ppm)	Cr^{3+} (ppm)	pH	POR (mV)
				1,47E-2M (ml)	V_{HCl} (ml)	V_{NaOH} (ml)					
26,2	1,1,1	10	101,23	0,00	1,23	0,00	36,2	28,50	7,7	2,02	721
25,8	2,1,1	10	96,43	1,80	1,23	3,40	34,2	26,73	7,5	2,02	709
25,6	3,1,1	Total	96,53	51,80	2,13	5,80	30,6	0,17	30,5	1,97	474

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 9 – Faixas e ajustes da primeira titulação potenciométrica da solução 1

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	4	Ln Global
0,1	4	Ln Global
0,5	3	Ln
1,5	3	Ln

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 10 – Equações e potenciais da primeira titulação potenciométrica da solução 1

P _L (ppm)	Equação	POR (mV)
0,01	$47,366 \cdot \text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 557,87$	340
0,1	$47,366 \cdot \text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 557,87$	449
0,5	$46,463 \cdot \text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 556,33$	524
1,5	$46,463 \cdot \text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 556,33$	575

A adição de soluções de metabissulfito de sódio de diferentes concentrações impossibilitou a obtenção do potencial estequiométrico e gráfico. O gráfico do potencial em função das concentrações de cromo é apresentado a seguir.

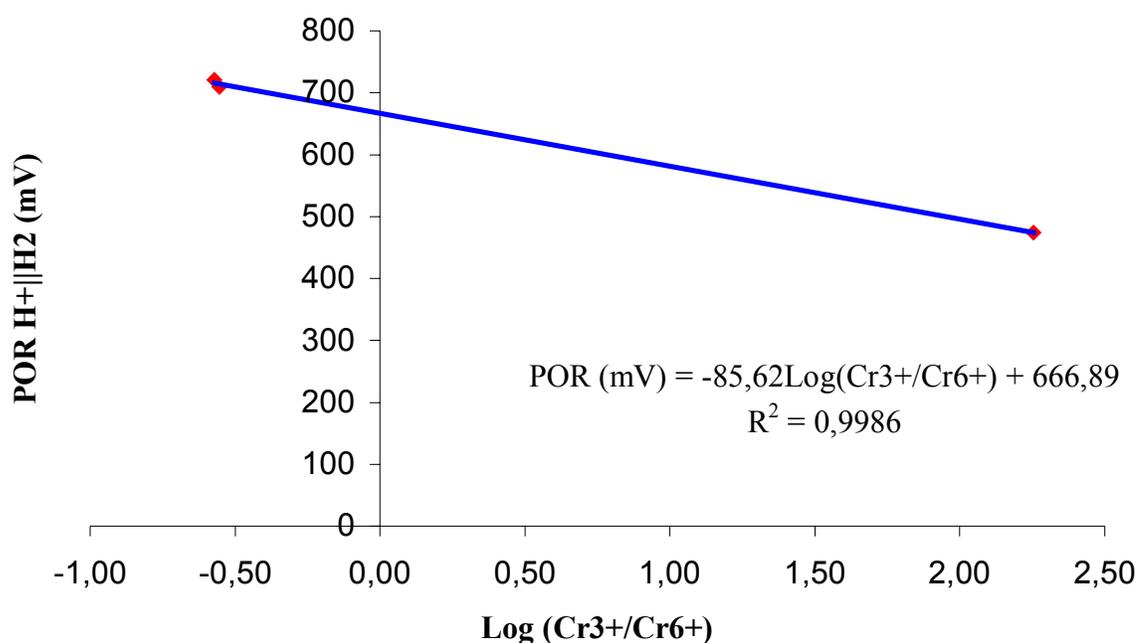


Gráfico 6 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da primeira titulação da solução 1

A seguir, apresentam-se os dados da segunda titulação potenciométrica da solução 1.

Tabela 11 – Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 1

t (°C)	Amostra i,j,k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V' Na ₂ S ₂ O ₅			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				1,47E-2M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,7	1,2,1	10	100,53	0,00	0,25	0,28	36,4	29,30	7,11	2,00	735
26,0	2,2,1	10	92,43	1,80	0,30	0,33	35,7	23,00	12,7	2,00	726
26,0	3,2,1	10	91,70	8,60	0,35	2,75	32,0	20,00	12,1	2,02	717
26,0	4,2,1	10	119,86	39,00	0,40	10,46	21,9	3,80	18,1	1,97	672
26,3	5,2,1	Total	130,16	53,10	0,45	16,61	18,4	0,41	18,0	1,99	529

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 12 – Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 1

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	6	SIGMA
0,1	6	SIGMA
0,5	5	SIGMA
1,5	4	SIGMA

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 13 – Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 1

P _L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	$1000 * (0,365 + 0,365 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0511)/0,01})) = -90,189 * \text{*Log} \{ [(18,4.130,16 / (130,16 + V - 53,10)) - 0,01] / 0,01 \} + 697,91$	71,09	409
0,1	$1000 * (0,365 + 0,365 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0511)/0,01})) = -90,189 * \text{*Log} \{ [(18,4.130,16 / (130,16 + V - 53,10)) - 0,1] / 0,1 \} + 697,91$	57,02	495
0,5	$1000 * (0,365 + 0,365 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0511)/0,01})) = -90,189 * \text{*Log} \{ [(18,4.130,16 / (130,16 + V - 53,10)) - 0,5] / 0,5 \} + 697,91$	50,08	557
1,5	$1000 * (0,365 + 0,365 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0511)/0,01})) = -90,189 * \text{*Log} \{ [(18,4.130,16 / (130,16 + V - 53,10)) - 1,5] / 1,5 \} + 697,91$	45,14	600

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste da função sigmóide [18] e a reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

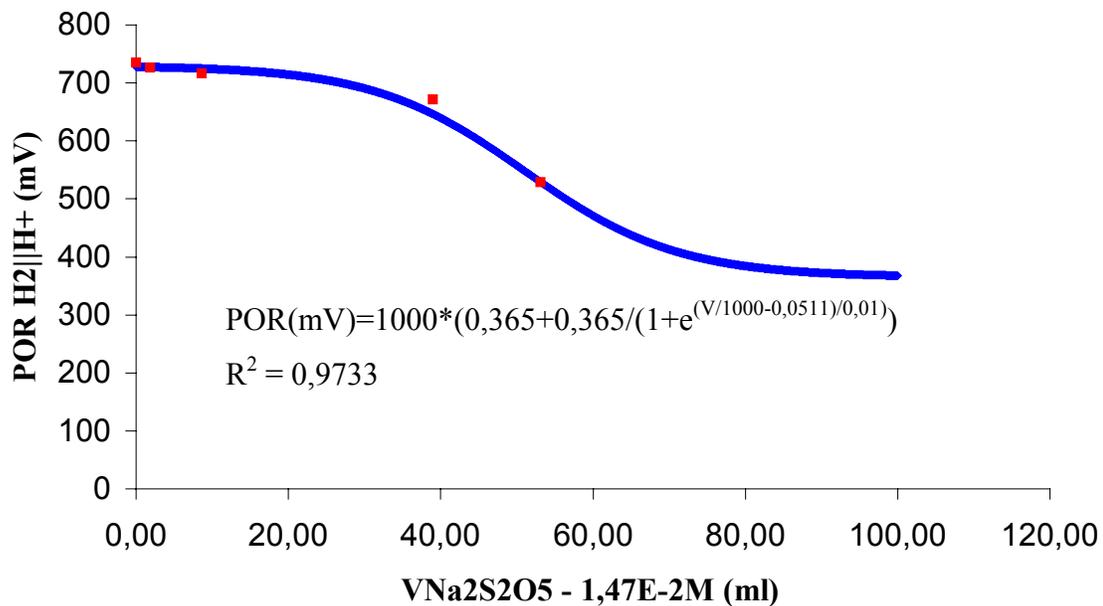


Gráfico 7 – Segunda titulação potenciométrica da solução 1

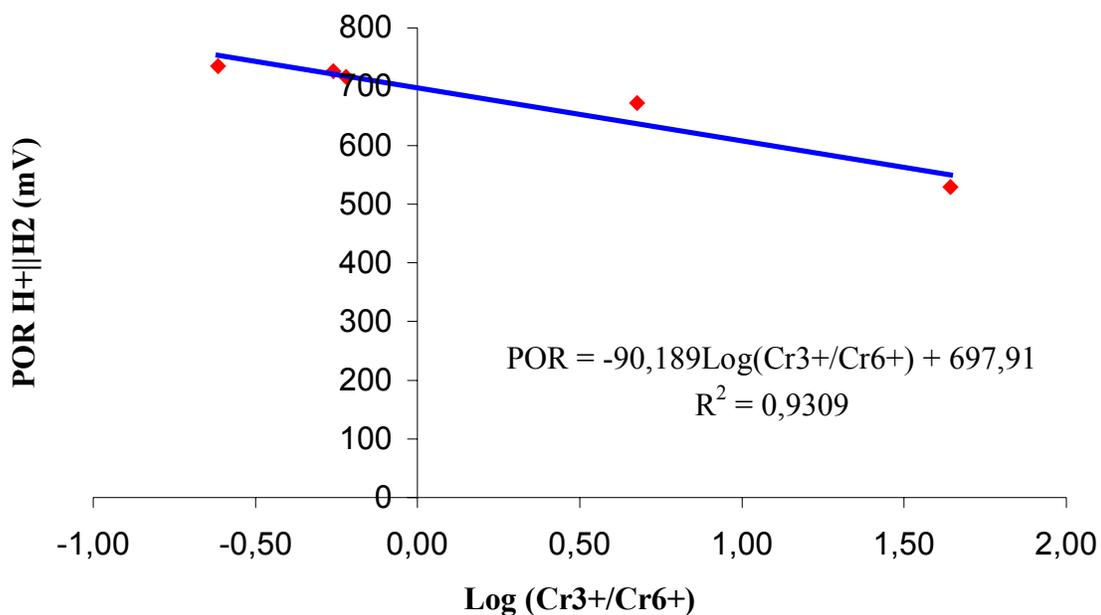


Gráfico 8 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 1

Através da equação [21] aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial gráfico.

$$POR_{\text{gráfico}, 2, 1} = 1000 \cdot (0,365 + 0,365/2) = 548 \text{ mV}$$

Através da equação [25], aplicada ao ajuste na amostra 5,2,1, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 2, 1} = 58,5 \text{ ml e } POR_{\text{est}, 2, 1} = 483 \text{ mV}$$

A seguir, são apresentados os dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 1.

Tabela 14 – Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 1

t (°C)	Amostra i, j, k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V' Na ₂ S ₂ O ₅			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				1,47E-2M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,7	1,3,1	10	101,30	0,00	1,30	0,00	36,1	32,40	3,7	2,04	708
25,7	2,3,1	10	93,50	1,80	1,30	0,40	35,3	31,00	4,3	2,02	705
25,8	3,3,1	10	92,70	8,60	1,30	2,80	31,8	24,00	7,8	2,01	700
25,9	4,3,1	10	99,45	20,00	1,50	7,95	26,4	0,96	25,5	1,99	674
26,0	5,3,1	20	109,60	39,10	2,03	8,47	21,6	0,30	21,3	1,98	578
25,9	6,3,1	Total	97,03	44,10	2,23	10,70	19,9	0,27	19,7	1,98	564

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 15 – Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 1

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	7	Ln GERAL
0,1	7	Ln GERAL
0,5	5	SIGMA
1,5	4	Ln

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 16 – Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 1

P _L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	$25,691 \cdot \ln(\text{Cr}6+) + 622,56$	-	504
0,1	$25,691 \cdot \ln(\text{Cr}6+) + 622,56$	-	563
0,5	$1000 \cdot (0,510 + 0,205 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0338)/0,01})) = -42,346 \cdot$ $\cdot \text{Log} \{ [(21,6 \cdot 109,6 / (109,6 + V - 39,10)) - 0,5] / 0,5 \} + 674,94$	35,18	605
1,5	$8,0774 \cdot \ln(\text{Cr}6+) + 674,33$	-	678

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste da função sigmóide [18] e a reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

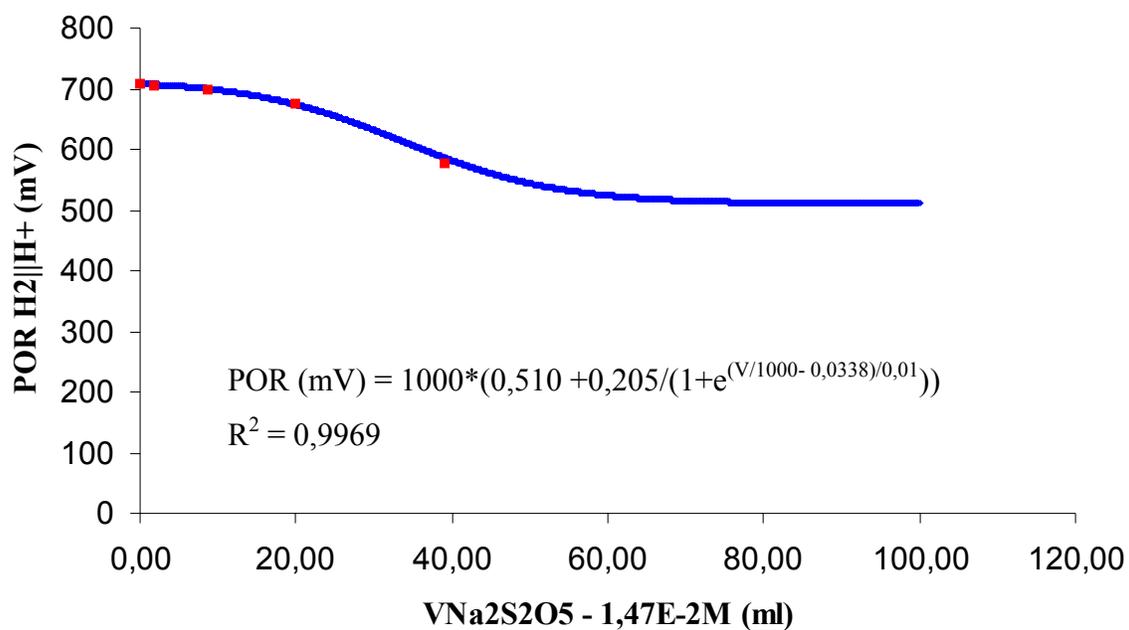


Gráfico 9 – Terceira titulação potenciométrica da solução 1

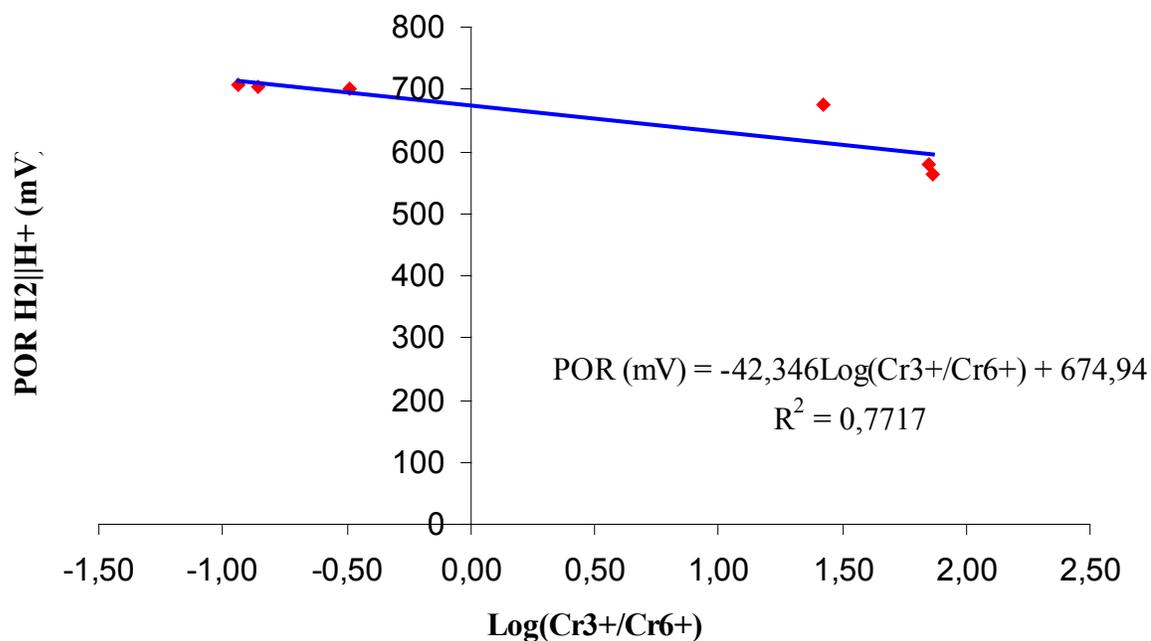


Gráfico 10 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 1

Através da equação [21] aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial gráfico.

$$POR_{\text{gráfico}, 3, 3} = 613 \text{ mV}$$

Através da equação [25] aplicada à função de ajuste no ponto 5,3,1, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 3, 3} = 46,75\text{ml e } POR_{\text{est}, 3, 3} = 554\text{mV}$$

A seguir, são apresentados os dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 2.

7.2.2 Solução 2

Tabela 17 – Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 2

T (°C)	Amostra i, j, k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V' Na ₂ S ₂ O ₅			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				1,47E-2M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,1	1,1,3	10	109,70	0,00	9,70	0,00	47,0	0,12	46,9	2,00	828
25,6	2,1,3	10	127,00	25,90	11,10	0,00	36,9	0,10	36,8	2,01	814
25,7	3,1,3	10	142,80	48,40	14,40	0,00	30,3	0,10	30,2	1,99	776
25,7	4,1,3	50	143,80	58,50	15,30	0,00	27,9	0,02	27,9	2,01	716
25,9	5,1,3	Total	106,40	69,10	17,30	0,00	24,6	<0,01	24,6	1,98	496

As concentrações iniciais de cromo hexavalente obtidas permitiram apenas a obtenção do potencial para o padrão de lançamento igual a 0,01ppm.

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste da função sigmóide [18] e a reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

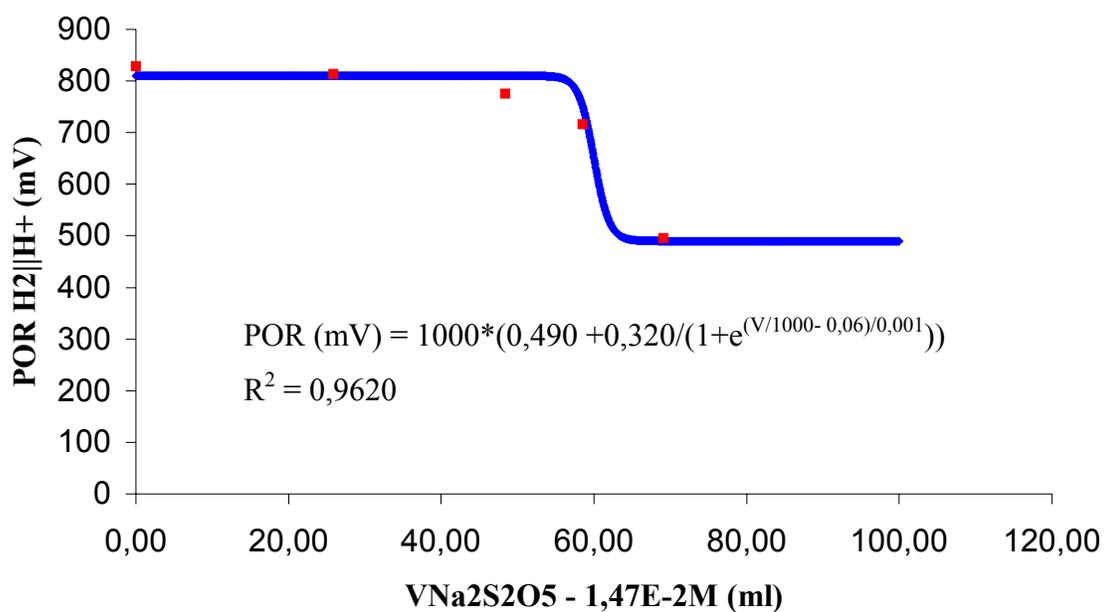


Gráfico 11 – Titulação potenciométrica da primeira titulação da solução 2

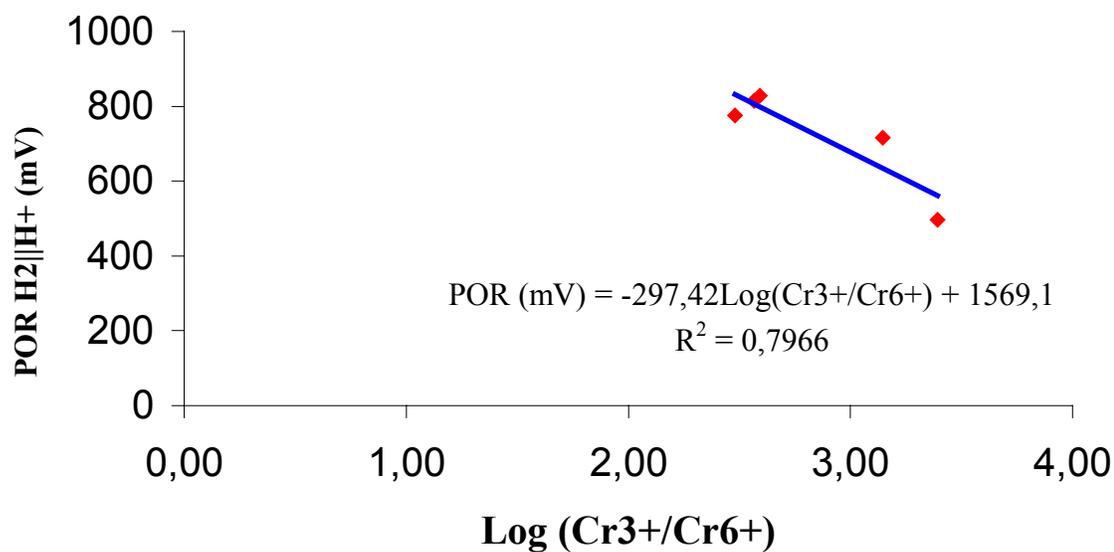


Gráfico 12 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da primeira titulação da solução 2

O potencial equivalente da primeira titulação potenciométrica da solução 2 foi estimado a partir do último ponto obtido.

$$POR_{eq, 1,9} = 496 \text{ mV}$$

A seguir, são apresentados os dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 2.

Tabela 18 – Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 2

t (°C)	Amostra i, j, k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V' Na ₂ S ₂ O ₅			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				1,47E-2M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,2	1,2,1	10	111,00	0,00	11,00	0,00	46,5	29,80	16,7	1,97	820
25,2	2,2,1	10	130,70	26,60	14,10	0,00	35,9	0,10	35,8	1,97	810
25,2	3,2,1	10	146,00	48,40	17,60	0,00	29,7	0,10	29,6	1,96	759
25,5	4,2,1	50	146,10	58,50	17,60	0,00	27,6	0,19	27,5	2,00	682
25,5	5,2,1	Total	108,45	69,10	19,35	0,00	24,50	0,01	24,5	1,98	491

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 19 – Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 2

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	5	SIGMA
0,5	4	Ln
1,5	4	Ln

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 20 – Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 2

P_L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	$25,691 \cdot \ln(\text{Cr6+}) + 622,56$	-	491
0,1	$1000 \cdot (0,350 + 0,460 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0642)/0,006})) = -85,772 \cdot$ $\cdot \text{Log} \{ [(27,6.146,1 / (146,1 + V - 58,50)) - 0,1] / 0,1 \} + 815,78$	62,75	608
0,5	$27,298 \cdot \ln(\text{Cr6+}) + 727,34$	-	708
1,5	$27,298 \cdot \ln(\text{Cr6+}) + 727,34$	-	738

A seguir, apresenta-se o gráfico da segunda titulação potenciométrica [22] da solução 2.

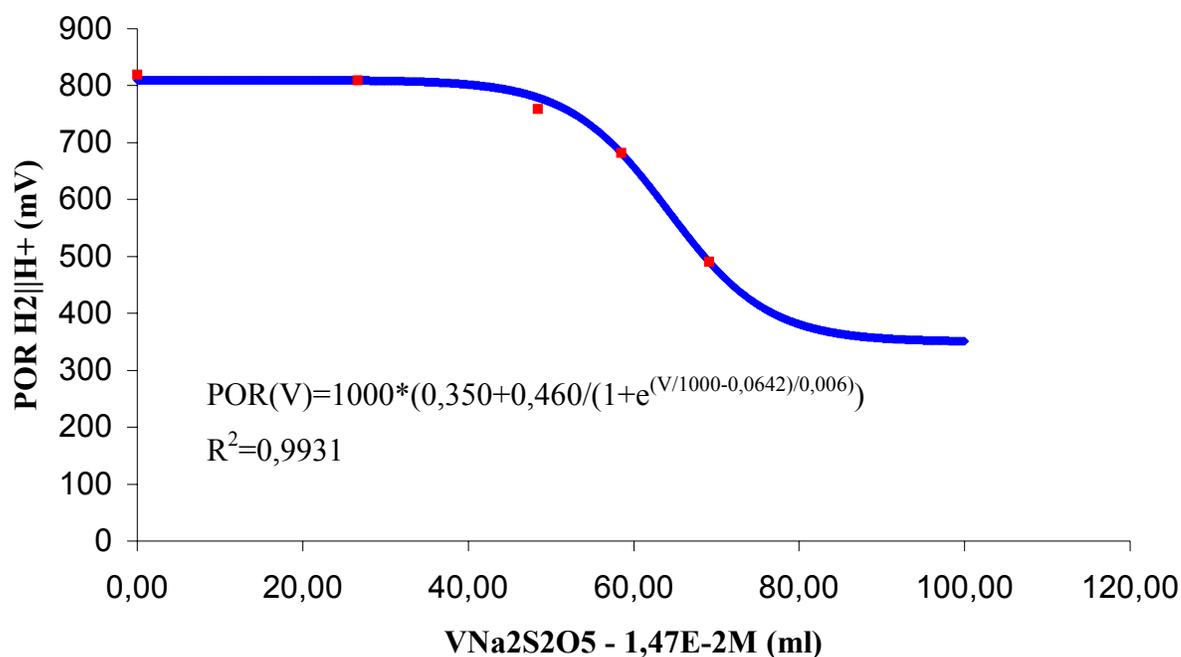


Gráfico 13 – Segunda titulação potenciométrica da solução 2

As amostras 2,2,9 e 3,2,9 foram descartadas para construção do gráfico do potencial em função das concentrações de cromo porque a diluição foi excessiva impossibilitando detectar cromo hexavalente. A seguir, apresenta-se a reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

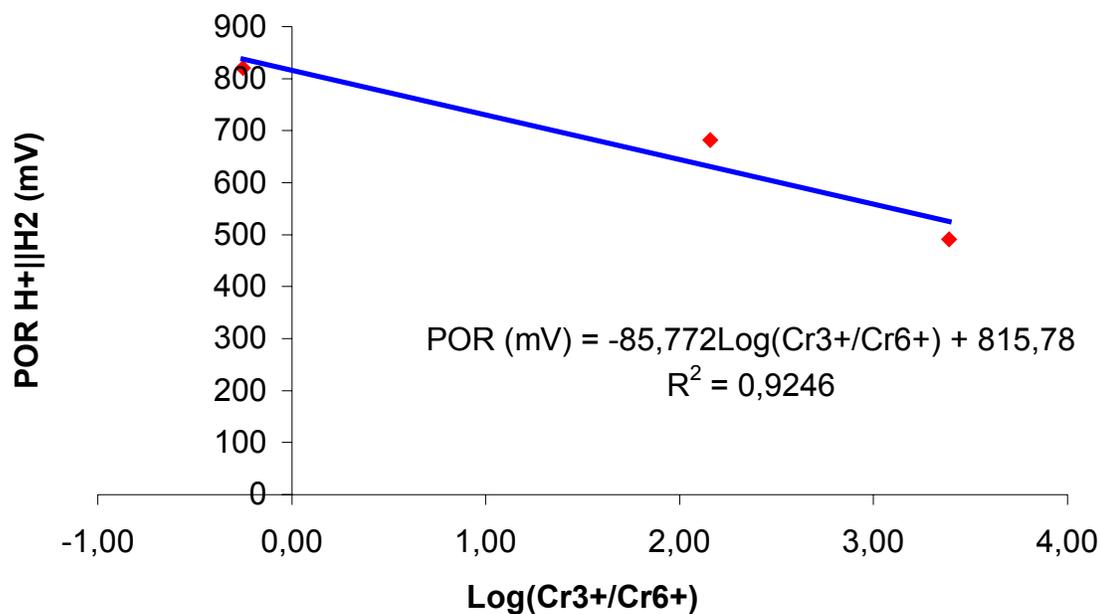


Gráfico 14 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 2

A equação [21], aplicada ao ajuste da função sigmóide, fornece o potencial gráfico.

$$\text{POR}_{\text{gráfico}, 2, 2} = 1000 \cdot (0,350 + 0,460/2) = 580 \text{ mV}$$

A equação [25], aplicada à função de ajuste no ponto 1,2,2, fornece o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 3, 9} = 334,48 \text{ ml e } \text{POR}_{\text{est}, 2, 2} = 350 \text{ mV}$$

A seguir, foram apresentados os dados da terceira titulação potenciométrica da solução 2.

Tabela 21 – Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 2

t (°C)	Amostra i,j,k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V' Na ₂ S ₂ O ₅			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				1,47E-2M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,7	1,3,1	10	112,80	0,00	12,80	0,00	45,7	10,30	35,4	1,95	822
25,8	2,3,1	10	132,10	26,50	15,60	0,00	35,6	0,10	35,5	1,97	804
25,8	3,3,1	10	157,05	48,50	18,55	0,00	27,7	0,19	27,5	1,97	773
25,9	4,3,1	50	167,05	58,50	18,55	0,00	24,4	4,10	20,3	2,00	745
25,9	5,3,1	Total	143,55	69,10	24,45	0,00	19,9	0,01	19,9	1,99	506

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 22 – Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 2

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	5	SIGMA
0,5	3	Ln
1,5	3	Ln

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 23 – Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 2

P_L	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	-	-	506
0,1	$1000*(0,495+0,310/(1+e^{(V/1000-0,0617)/0,0225})) = -108,69*$ *Log $\{[(27,7.157,05 / (157,05 + V - 48,50))-0,1]/0,1\} + 917,53$	60,07	704
0,5	$12,272*\text{Ln}(\text{Cr}^{6+})+793,38$	-	785
1,5	$12,272*\text{Ln}(\text{Cr}^{6+})+793,38$	-	798

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste polinomial [22].

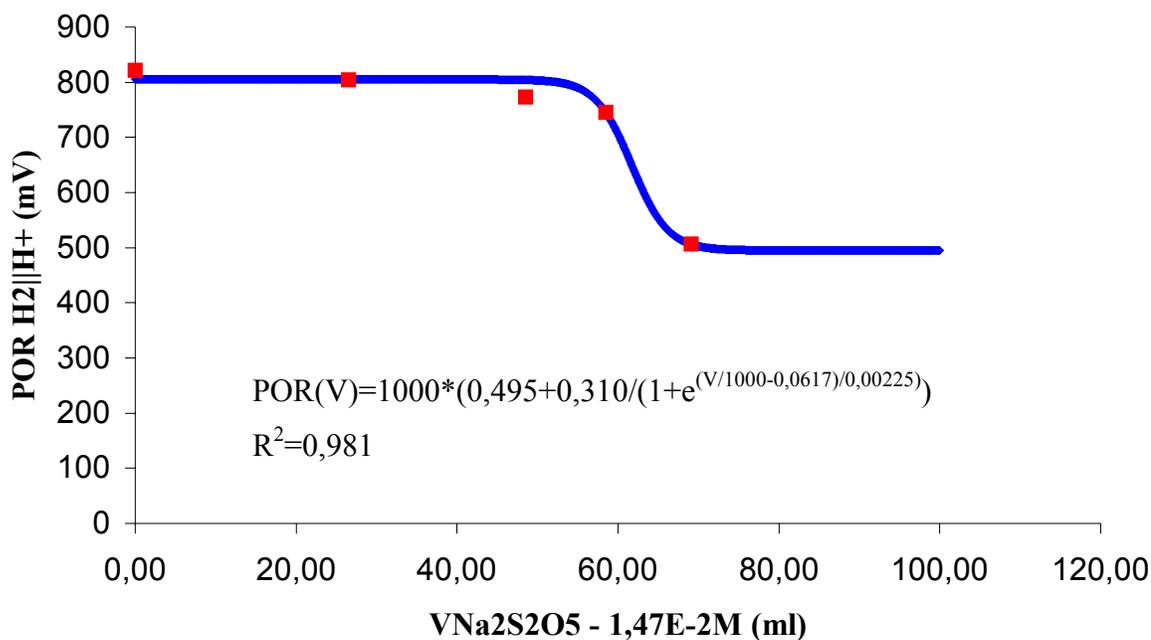


Gráfico 15 – Terceira titulação potenciométrica da solução 2

As análises das amostras 2,3,9 e 4,3,9 foram descartadas para construção do gráfico do potencial de redução em função das concentrações de cromo. A diluição usada na

amostra 2,3,9 foi excessiva impossibilitando a detecção de cromo hexavalente. A diluição usada na amostra 4,3,9 não é confiável devido à adição de produtos químicos inadequados.

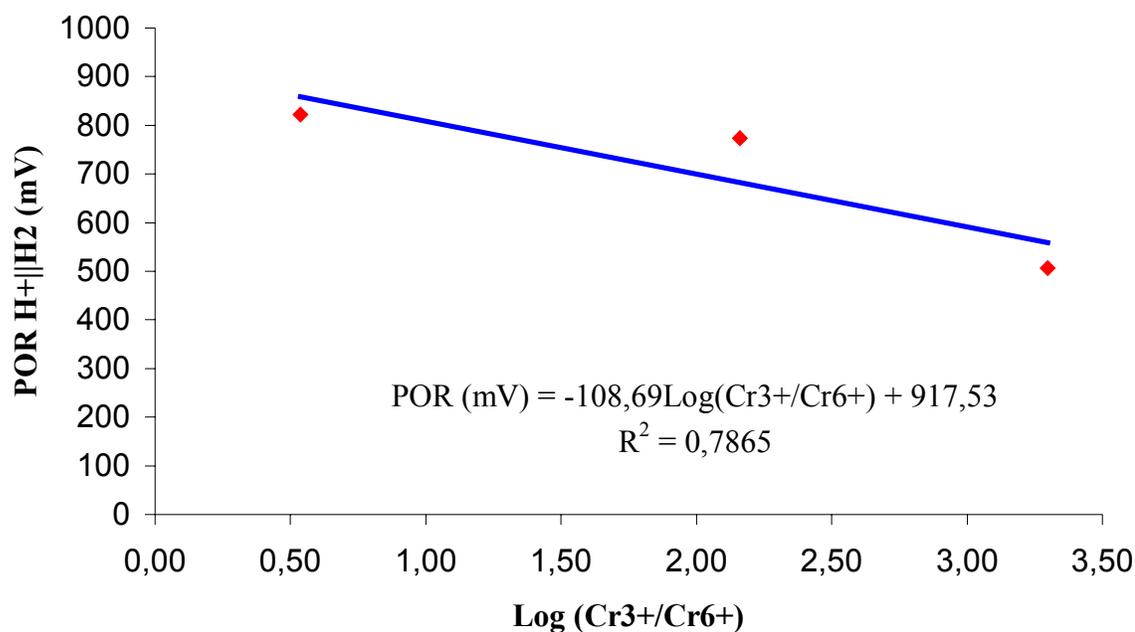


Gráfico 16 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 2

Através da equação [21], obtém-se o potencial gráfico.

$$POR_{\text{gráfico}, 3, 2} = 1000 \cdot (0,495 + 0,310/2) = 650 \text{ mV}$$

Através da equação [25] aplicada à função de ajuste no ponto 3,3,2, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 3, 2} = 51,52 \text{ ml e } POR_{\text{est}, 3, 2} = 802 \text{ mV}$$

A seguir, apresentam-se os dados da primeira titulação potenciométrica da solução 3.

7.2.3 Solução 3

Tabela 24 – Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 3

t (°C)	Amostra i, j, k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V'' _{Na2S2O5}			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				3,31M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
24,0	1,1,4	10	100,80	0,00	0,80	0,00	37886,9	33270,00	4616,9	2,04	1010
31,5	2,1,4	10	194,80	50,00	54,80	0,00	17659,8	4962,00	12697,8	2,06	928
34,9	3,1,4	Total	226,00	77,00	69,00	0,00	14440,4	0,01	14440,4	2,00	448

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 25 – Faixas e ajustes da primeira titulação potenciométrica da solução 3

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	3	SIGMA
0,5	3	SIGMA
1,5	3	SIGMA

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 26 – Equações, volumes e potenciais da primeira titulação potenciométrica da solução 3

P_L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	-	-	448
0,1	$1000 \cdot (0,130 + 0,880 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0713)/0,01})) = -81,123 \cdot$ $\cdot \text{Log}\{[(14440,41 \cdot 226,00 / (226,00 + V - 77,00)) - 0,1] / 0,1\} + 949,74$	73,10	531
0,5	$1000 \cdot (0,130 + 0,880 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0713)/0,01})) = -81,123 \cdot$ $\cdot \text{Log}\{[(14440,41 \cdot 226,00 / (226,00 + V - 77,00)) - 0,1] / 0,1\} + 949,74$	70,53	587
1,5	$1000 \cdot (0,130 + 0,880 / (1 + e^{(V/1000 - 0,0713)/0,01})) = -81,123 \cdot$ $\cdot \text{Log}\{[(14440,41 \cdot 226,00 / (226,00 + V - 77,00)) - 0,1] / 0,1\} + 949,74$	68,77	625

A seguir, apresentam-se os gráficos da titulação potenciométrica e da reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

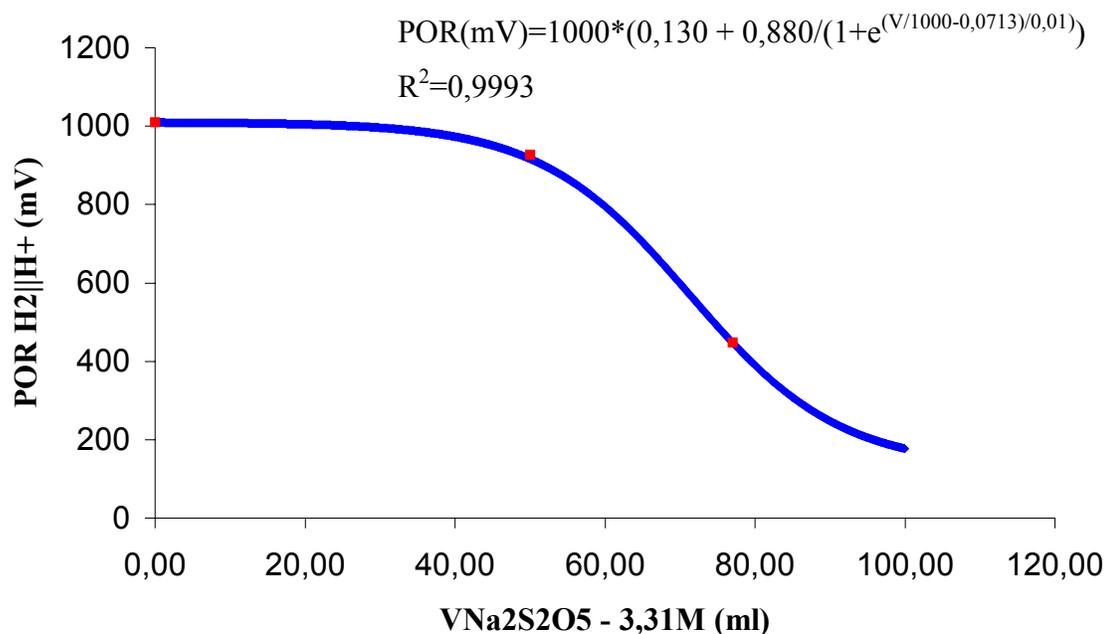


Gráfico 17 – Primeira titulação potenciométrica da solução 3

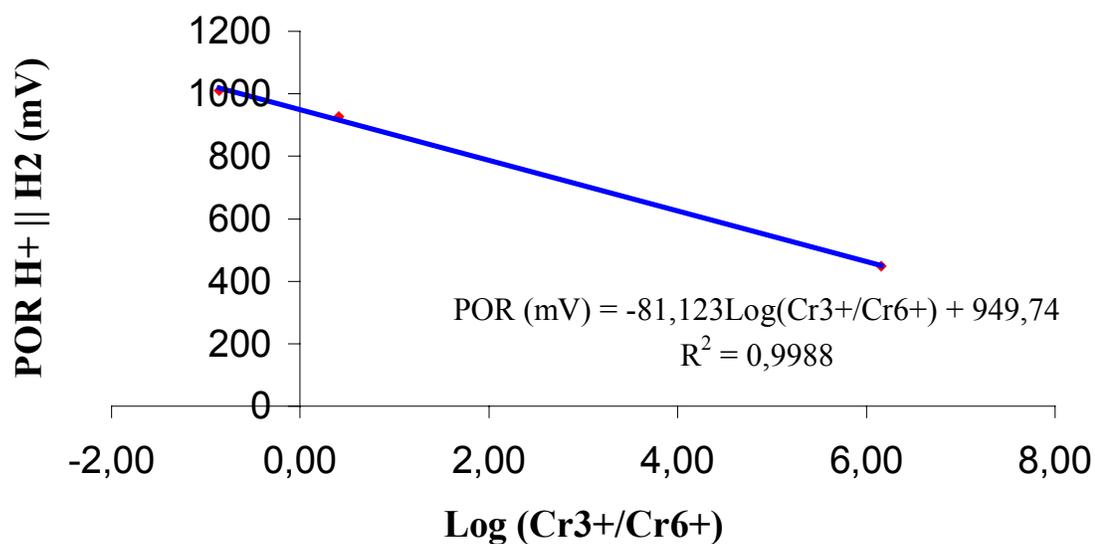


Gráfico 18 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da primeira titulação da solução 3

Através da equação [21], obtém-se o potencial gráfico.

$$\text{POR}_{\text{gráfico}, 1,3} = 1000 * (0,13 + 0,88/2) = 570 \text{ mV}$$

Aplicando-se a equação [25] no ponto 2,3,3, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 1,3} = 484,41 \text{ ml e } \text{POR}_{\text{est}, 1,3} = 130 \text{ mV}$$

A seguir, apresentam-se os dados da segunda titulação potenciométrica da solução 3.

Tabela 27 – Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 3

t (°C)	Amostra i,j,k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V'' _{Na2S2O5}			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				3,31M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,5	1,2,4	10	101,00	0,00	1,00	0,00	37811,9	27150,00	10661,9	1,97	952
36,9	2,2,4	100	172,40	50,00	32,40	0,00	19958,7	5137,00	14821,7	2,07	914
34,0	3,2,4	10	87,85	60,00	37,85	0,00	16448,6	1720,00	14728,6	2,03	896
32,3	4,2,4	10	85,85	65,00	40,85	0,00	14915,8	83,00	14832,8	1,99	830
31,3	5,2,4	Total	80,72	69,87	40,85	0,00	14015,9	0,01	14015,9	2,04	475

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados

Tabela 28 – Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 3

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	5	Ln
0,5	5	Ln
1,5	5	Ln

A seguir, exibem-se as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 29 – Equações e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 3

P _L (ppm)	Equação	POR (mV)
0,01	-	475
0,1	$39,339\text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 656,17$	566
0,5	$39,339\text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 656,17$	629
1,5	$39,339\text{Ln}(\text{Cr}^{6+}) + 656,17$	672

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obtiveram-se os gráficos da titulação potenciométrica através do ajuste da função sigmóide [18] e do potencial em função das concentrações de cromo.

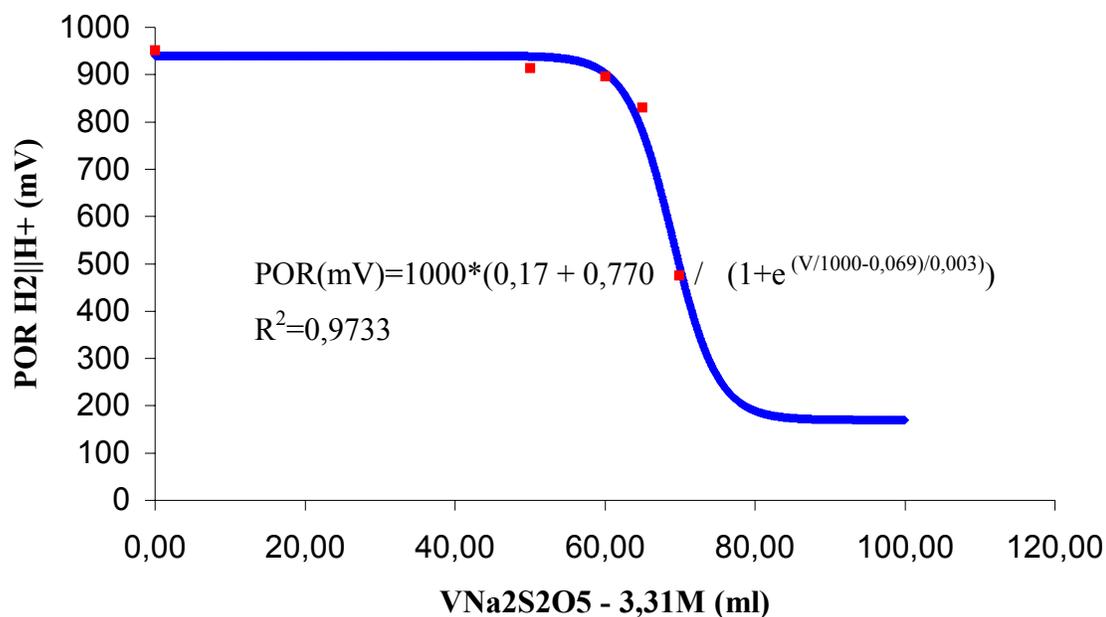


Gráfico 19 – Terceira titulação potenciométrica da solução 3

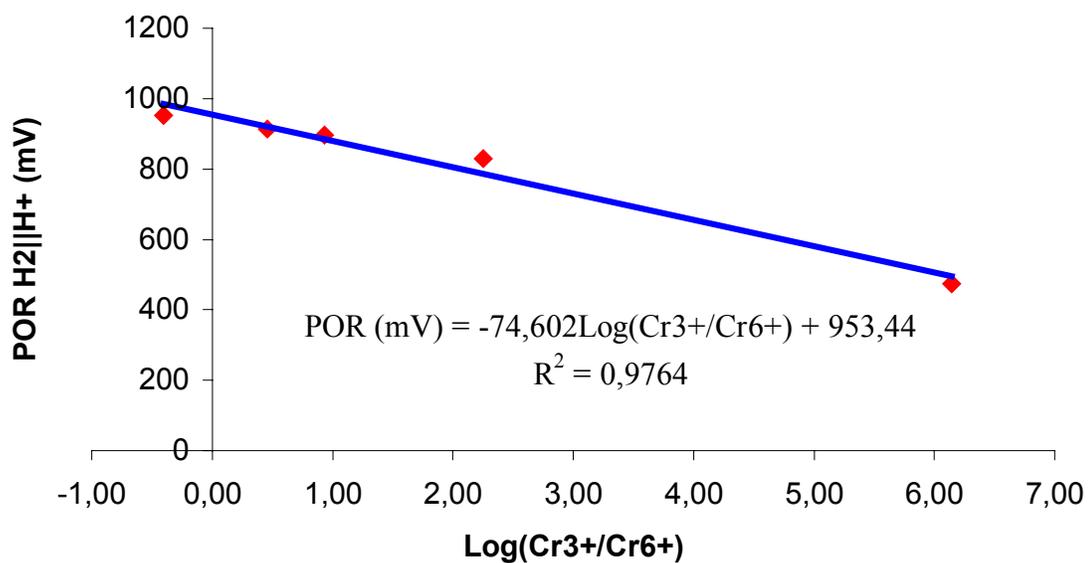


Gráfico 20 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 3

Através da equação [21], obtém-se o potencial gráfico:

$$POR_{\text{gráfico}, 2,3} = 1000 * (0,17 + 0,77/2) = 555\text{mV}$$

Aplicando-se a equação [25] no ponto 4,2,3, obtém-se o potencial estequiométrico:

$$V_{\text{est}, 2,3} = 68,20 \text{ ml e } POR_{\text{est}, 2,3} = 606 \text{ mV}$$

A seguir, foram apresentados os dados da terceira titulação potenciométrica da solução 3.

Tabela 30 – Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 3

t (°C)	Amostra i,j,k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V'' _{Na2S2O5}			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				3,31M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,7	1,3,4	10	108,00	0,00	0,50	7,50	35361,1	29160,00	6201,1	1,98	847
28,5	2,3,4	10	110,30	9,10	3,70	7,50	31417,9	22610,00	8807,9	2,01	809
32,6	3,3,4	10	157,50	50,00	20,00	7,50	20007,7	7970,00	12037,7	2,03	805
30,7	4,3,4	Total	206,90	90,40	39,00	7,50	14263,6	0,11	14263,5	2,10	646

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 31 – Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 3

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	5	SIGMA
0,1	5	SIGMA
0,5	4	SIGMA
1,5	4	SIGMA

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 32 – Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 3

P_L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	$1000*(0,580+0,240/(1+e^{(V/1000-0,080)/0,011})) = -32,372*$ *Log $\{[(14263,57.206,9/(206,9+V-90,40))-0,01]/0,01\} + 810,82$	100,49	612
0,1	$1000*(0,580+0,240/(1+e^{(V/1000-0,080)/0,011})) = -32,372*$ *Log $\{[(14263,57.206,9/(206,9+V-90,40))-0,10]/0,10\} + 810,82$	91,12	644
0,5	$1000*(0,580+0,240/(1+e^{(V/1000-0,080)/0,011})) = -32,372*$ *Log $\{[(14263,57.206,9/(206,9+V-90,40))-0,10]/0,10\} + 810,82$	86,35	666
1,5	$1000*(0,580+0,240/(1+e^{(V/1000-0,080)/0,011})) = -32,372*$ *Log $\{[(14263,57.206,9/(206,9+V-90,40))-1,5]/1,5\} + 810,82$	83,41	682

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste da função sigmóide [18].

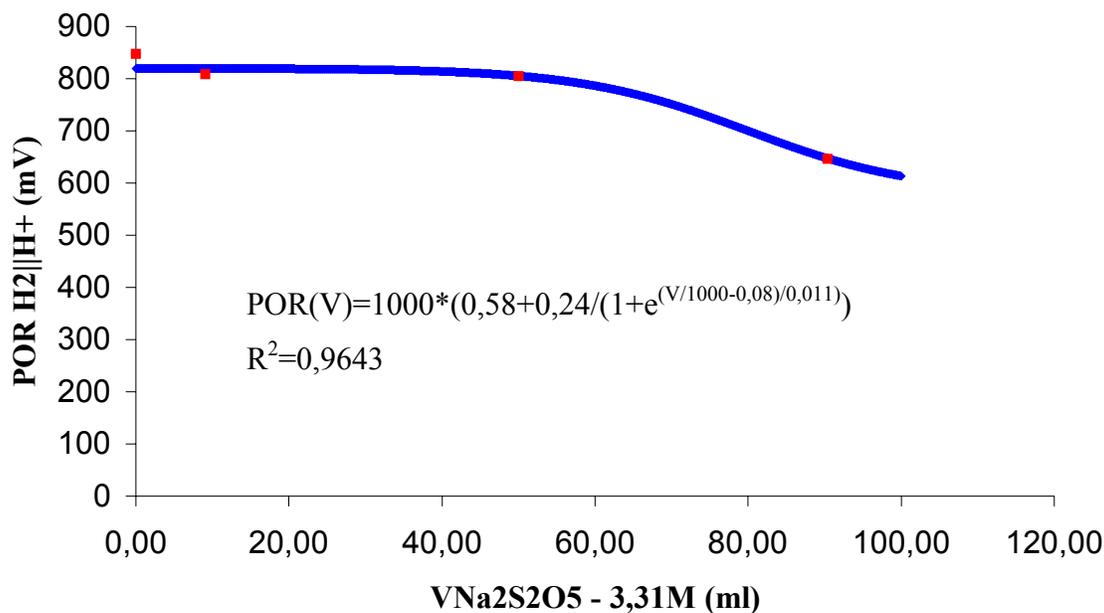


Gráfico 21 – Terceira titulação potenciométrica da solução 3

A seguir, apresenta-se o ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

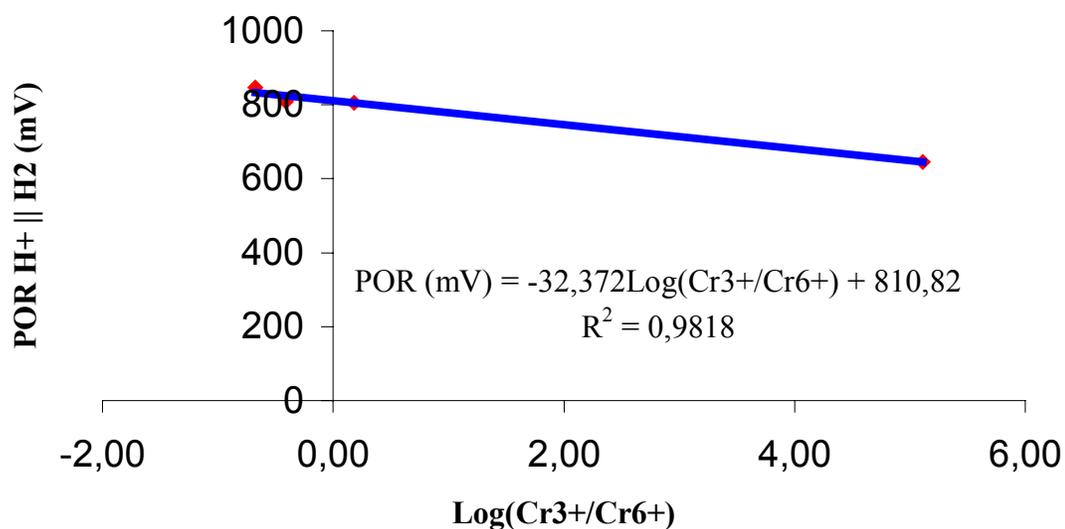


Gráfico 22 – Potencial em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 3

Através da equação [21] aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial gráfico:

$$\text{POR}_{\text{gráfico}, 3, 3} = 1000 * (0,58 + 0,24/2) = 700 \text{ mV}$$

Através da equação [25], aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 3, 3} = 90,41\text{ml e } \text{POR}_{\text{est}, 3, 3} = 647 \text{ mV}$$

A seguir, foram apresentados os dados da primeira titulação potenciométrica da solução 4.

7.2.4 Solução 4

Tabela 33 – Dados obtidos na primeira titulação potenciométrica da solução 4

t (°C)	Amostra i,j,k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V'' _{Na2S2O5}		V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)	Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				3,31M (ml)								
24,7	1,1,7	10	107,70	0,00		1,90	5,80	33496,8	33350,00	146,8	2,00	882
						63,6						
39,0	2,1,7	50	247,60	88,20		0	5,80	13217,4	604,00	12613,4	2,00	867
						66,7						
30,3	3,1,7	Total	205,40	92,90		0	5,80	12715,5	0,01	12715,5	1,99	442

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 34 – Faixas e ajustes da primeira titulação potenciométrica da solução 4

P _L	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	3	SIGMA
0,5	3	SIGMA
1,5	3	SIGMA

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 35 – Equações, volumes e potenciais da primeira titulação potenciométrica da solução 4

P_L	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	-	-	442
0,1	$1000*(0,410+0,480/(1+e^{(V/1000-0,090)/0,001})) = -53,812*$ *Log $\{[(12715,49.205,4/(205,4+V-92,9))-0,01]/0,01\} + 821,23$	90,92	547
0,5	$1000*(0,410+0,480/(1+e^{(V/1000-0,090)/0,001})) = -53,812*$ *Log $\{[(12715,49.205,4/(205,4+V-92,9))-0,01]/0,01\} + 821,23$	90,57	583
1,5	$1000*(0,410+0,480/(1+e^{(V/1000-0,090)/0,001})) = -53,812*$ *Log $\{[(12715,49.205,4/(205,4+V-92,9))-0,01]/0,01\} + 821,23$	90,34	610

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste da função sigmóide [18].

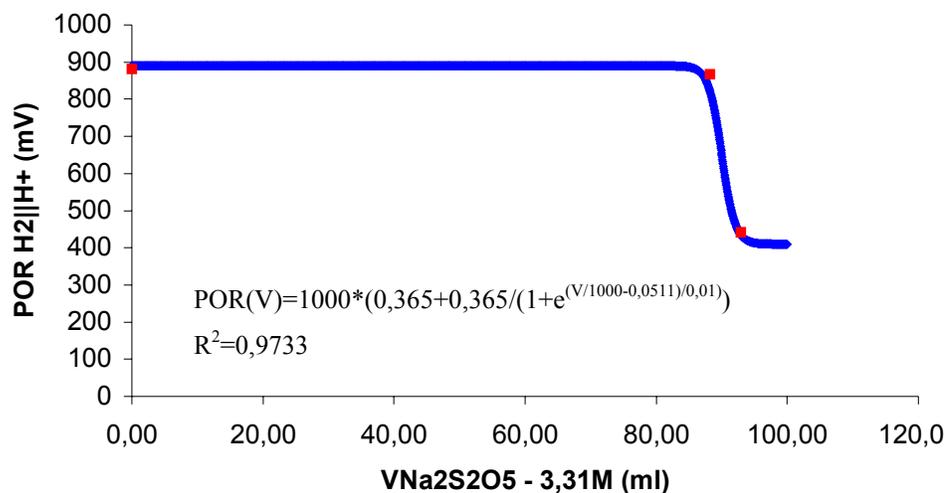


Gráfico 23 – Primeira titulação potenciométrica da solução 4

A seguir, apresenta-se a reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

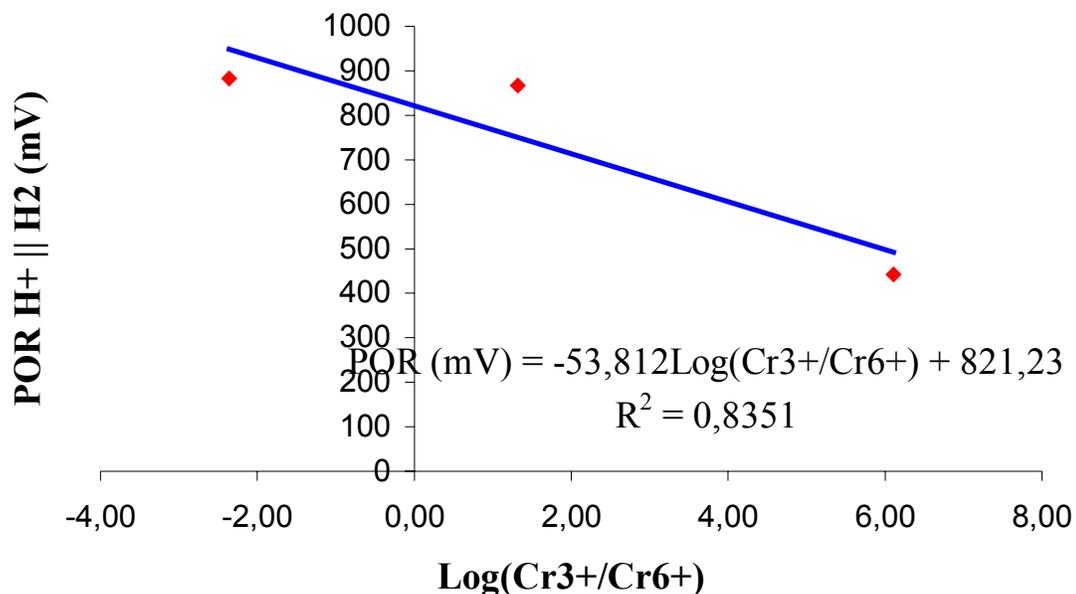


Gráfico 24 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 1

Através da equação [21] aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial gráfico:

$$\text{POR}_{\text{gráfico}, 1,4} = 1000 * (0,41 + 0,48/2) = 650 \text{ mV}$$

Através da equação [25], aplicada à função de ajuste no ponto 2,1,4, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 1,4} = 155,41 \text{ ml e } \text{POR}_{\text{est}, 1,4} = 410 \text{ mV}$$

A seguir, são apresentados os dados da segunda titulação potenciométrica da solução

4.

Tabela 36 – Dados obtidos na segunda titulação potenciométrica da solução 4

T (°C)	Amostra i,j,k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V'' _{Na2S2O5}			Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	POR pH (mV)		
				(ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
25,3	1,2,7	10	102,00	0,00	2,00	0,00	35368,6	29250,00	6118,6	1,98	863
39,1	2,2,7	20	175,80	50,00	35,80	0,00	18509,2	6535,00	11974,2	2,03	855
35,8	3,2,7	20	182,75	63,60	46,15	3,00	15779,7	3360,00	12419,7	1,99	858
33,4	4,2,7	50	193,65	81,30	59,35	3,00	13261,75	0,02	13261,7	1,97	683
31,0	5,2,7	Total	144,35	82,00	59,35	3,00	13197,44	0,01	13197,4	1,96	538

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 37 – Faixas e ajustes da segunda titulação potenciométrica da solução 4

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	4	Ln
0,5	4	Ln
1,5	4	Ln

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 38 – Equações, volumes e potenciais da segunda titulação potenciométrica da solução 4

P _L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	-	-	538
0,1	14,545*Ln(Cr ⁶⁺)+739,9	-	706
0,5	14,545*Ln(Cr ⁶⁺)+739,9	-	730
1,5	14,545*Ln(Cr ⁶⁺)+739,9	-	746

Através dos potenciais medidos, dos volumes acumulados de metabissulfito e do ajust-

te da função sigmóide, obtêm-se os gráficos da titulação potenciométrica e do potencial em função das concentrações de cromo.

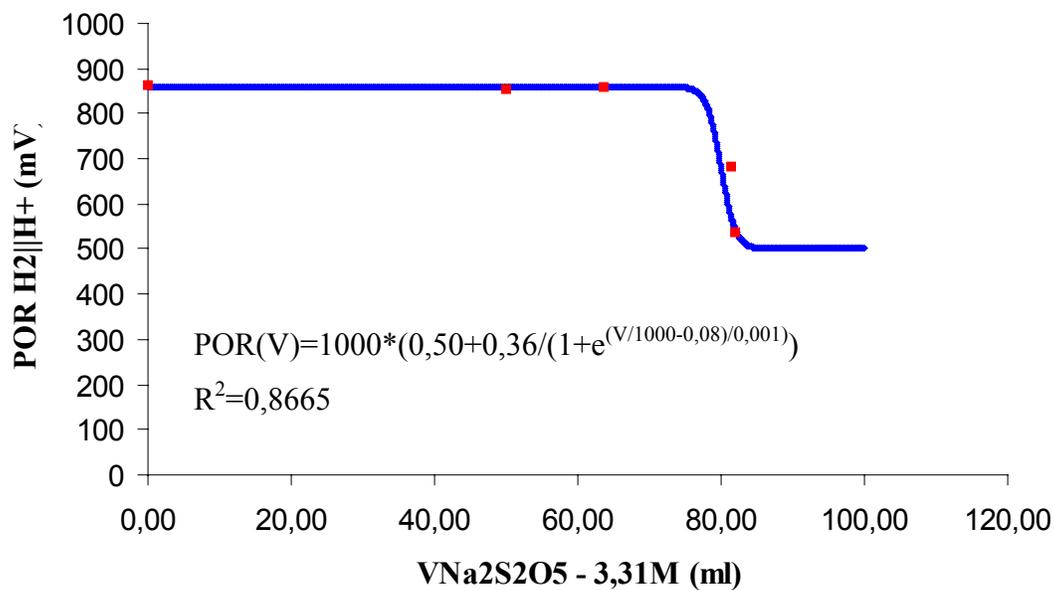


Gráfico 25 – Segunda titulação potenciométrica da solução 4

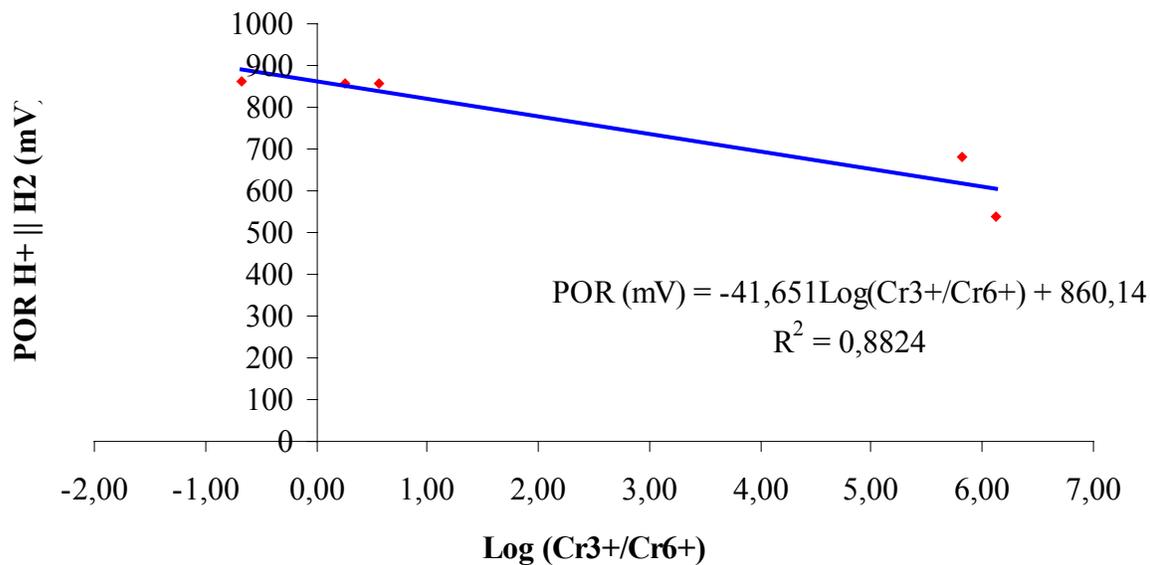


Gráfico 26 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da segunda titulação da solução 4

Através da equação [21] aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial gráfico:

$$POR_{\text{gráfico}, 2, 4} = 1000 * (0,50 + 0,36/2) = 680 \text{ mV}$$

Através da equação [25], aplicada à função de ajuste no ponto 3,2,4, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 3, 4} = 339,56 \text{ ml e } POR_{\text{est}, 3, 4} = 500 \text{ mV}$$

A seguir, apresentam-se os dados da terceira titulação potenciométrica da solução 4.

Tabela 39 – Dados obtidos na terceira titulação potenciométrica da solução 4

t (°C)	Amostra i, j, k	V _{col} (ml)	V _{ti} (ml)	V'' _{Na2S2O5}			Cr (ppm)	Cr ⁶⁺ (ppm)	Cr ³⁺ (ppm)	pH	POR (mV)
				3,31M (ml)	V _{HCl} (ml)	V _{NaOH} (ml)					
26,1	1,3,7	10	101,90	0,00	1,90	0,00	35403,1	31350,00	4053,1	2,01	886
38,3	2,3,7	20	175,10	50,00	35,10	0,00	18581,2	8255,00	10326,2	2,03	885
36,8	3,1,7	20	178,30	63,60	44,70	0,00	16163,5	4170,00	11993,5	2,00	885
32,7	4,3,7	50	200,25	87,05	63,20	0,00	12777,4	0,02	12777,4	1,96	584
30,3	5,3,7	Total	155,50	87,30	63,20	5,00	12346,1	0,01	12346,0	1,99	556

A seguir, exibem-se os padrões de lançamento, as faixas e os ajustes adotados.

Tabela 40 – Faixas e ajustes da terceira titulação potenciométrica da solução 4

P _L (ppm)	FAIXA	AJUSTE
0,01	-	-
0,1	4	SIGMA
0,5	4	SIGMA
1,5	4	SIGMA

A seguir, são apresentadas as equações, volumes e potenciais obtidos.

Tabela 41 – Equações, volumes e potenciais da terceira titulação potenciométrica da solução 4

P_L (ppm)	Equação	V (ml)	POR (mV)
0,01	-	-	556
0,1	$1000*(0,550+0,340/(1+e^{(V/1000-0,070)/0,001}))= -50,978*$ $*\text{Log} \{[(12277,4.200,25 / (200,25 + V - 87,05))-0,1]/0,1\} + 877,11$	71,43	616
0,5	$1000*(0,550+0,340/(1+e^{(V/1000-0,070)/0,001}))= -50,978*$ $*\text{Log} \{[(12277,4.200,25 / (200,25 + V - 87,05))-0,1]/0,1\} + 877,11$	70,85	652
1,5	$1000*(0,550+0,340/(1+e^{(V/1000-0,070)/0,001}))= -50,978*$ $*\text{Log}$ $\{[(12277,4.200,25 / (200,25 + V - 87,05))-0,1]/0,1\} + 877,11$	70,53	676

A partir dos potenciais e dos volumes acumulados de metabissulfito, obteve-se o gráfico da titulação potenciométrica através do ajuste sigmóide [18].

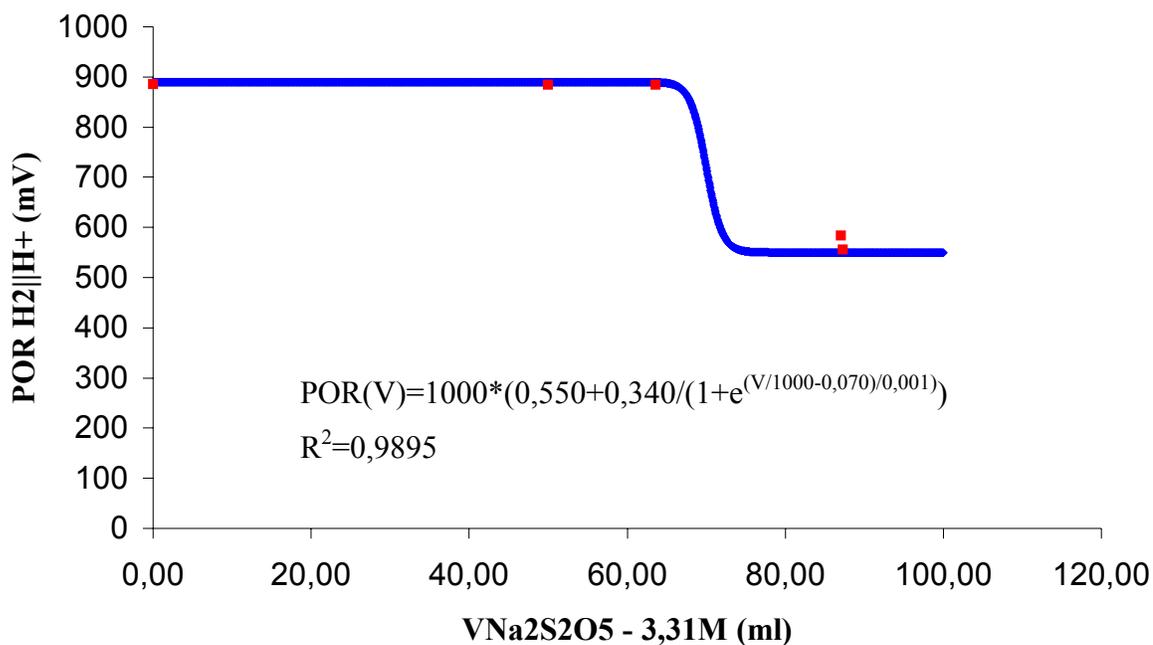


Gráfico 27 – Terceira titulação potenciométrica da solução 4

A seguir, apresenta-se a reta de melhor ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

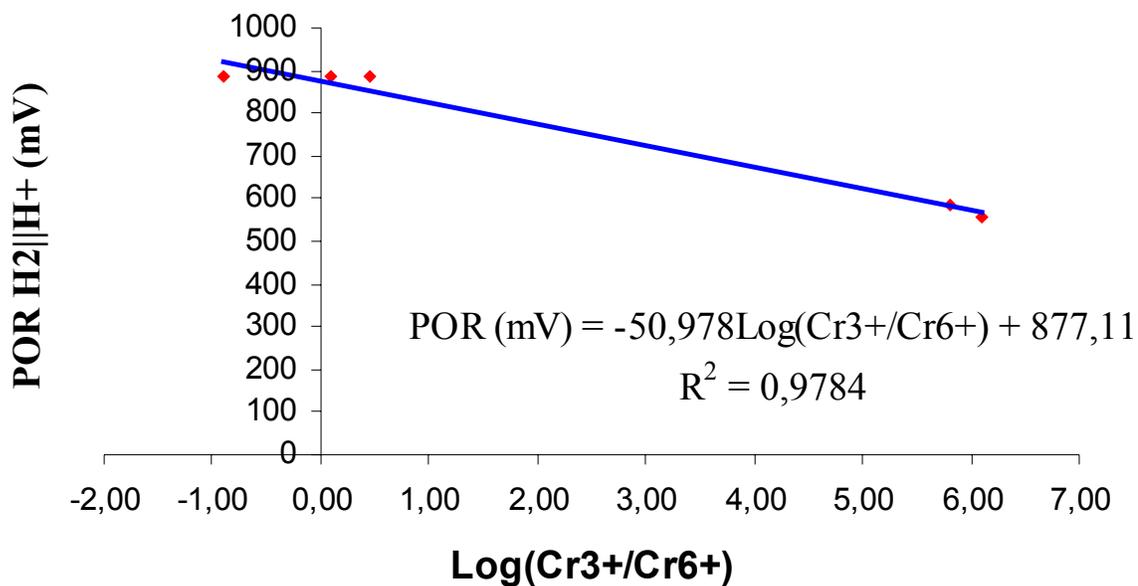


Gráfico 28 – Potencial de redução em função das concentrações de cromo da terceira titulação da solução 4

Através da equação [21] aplicada à função de ajuste, obtém-se o potencial gráfico:

$$\text{POR}_{\text{gráfico}, 3,4} = 1000 * (0,55 + 0,34/2) = 720 \text{ mV}$$

Através da equação [25], aplicada à função de ajuste no ponto 3,3,4, obtém-se o potencial estequiométrico.

$$V_{\text{est}, 3,4} = 397,75 \text{ ml e } \text{POR}_{\text{est}, 3,4} = 550 \text{ mV}$$

A seguir, os resultados obtidos são reunidos e discutidos.

7.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Inicialmente, reuniram-se os potenciais equivalentes ($P_L = 0,01$ ppm) obtidos em cada titulação.

Tabela 42 – Potenciais de redução obtidos nas titulações no ponto de equivalência

Solução	Titulação	POR _{eq} (mV)	POR _{teó} (mV)	POR _{grá} (mV)	POR _{est} (mV)
1	1	340 ± 16	737	—	—
1	2	409 ± 16	737	548	483
1	3	510 ± 13	737	613	554
2	1	496 ± 33	737	650	810
2	2	491 ± 16	737	580	350
2	3	506 ± 17	737	650	802
3	1	448 ± 15	737	570	130
3	2	475 ± 15	737	555	606
3	3	612 ± 12	737	700	647
4	1	442 ± 14	737	650	410
4	2	538 ± 13	737	680	500
4	3	556 ± 13	737	720	550

A partir da tabela 42, estimam-se ainda os erros obtidos através de cada critério (tabela 43).

Tabela 43 – Variação dos potenciais teóricos, gráficos e estequiométricos obtidos em relação ao potencial de equivalência com respectivos desvios padrão

Solução	Titulação	$\Delta\text{POR}_{\text{teó}}$ (mV)	$\Delta\text{POR}_{\text{grá}}$ (mV)	$\Delta\text{POR}_{\text{est}}$ (mV)
1	1	397	—	—
1	2	328	139	74
1	3	227	103	44
2	1	241	154	314
2	2	246	89	89
2	3	231	144	296
3	1	289	122	-318
3	2	262	80	131
3	3	125	88	35
4	1	295	208	-32
4	2	199	142	-38
4	3	181	164	-6
Desvio padrão (mV)		71	39	171
Erro médio (mV)		252	130	54

Considerando a tabela 43, observa-se que a estimativa obtida pelo potencial estequiométrico mais próximo gerou o menor erro. Contudo, o desvio padrão foi muito elevado, o desvio apresentado não foi sistemático (diferenças positivas e negativas) e há necessidade de realização de análise de cromo hexavalente para o ponto selecionado. Embora o critério gráfico não tenha apresentado o menor erro, ele mostrou-se adequado para estimativa do ponto de controle levando em conta que seu erro foi sistemático (potencial superior ao potencial equivalente) e seu desvio padrão foi o menor.

A seguir, apresentam-se os potenciais obtidos para dos demais padrões de lançamento (0,10; 0,50 e 1,50 ppm).

Tabela 44 – Potenciais obtidos para padrões de lançamento iguais a 0,10; 0,50 e 1,50 ppm

Amostra		POR (mV)		
		Padrão de lançamento (ppm)		
Solução	Titulação	0,10	0,50	1,50
1	1	449	524	775
1	2	495	557	600
1	3	563	605	678
2	1	-	-	-
2	2	608	708	738
2	3	704	785	798
3	1	531	587	625
3	2	566	629	672
3	3	644	666	682
4	1	547	583	610
4	2	706	730	746
4	3	616	652	676

Resta obter os potenciais médios para cada padrão de lançamento (0,01, 0,1, 0,5 e 1,5 ppm) adotado com respectivos intervalos de confiança através da distribuição de student (t). Contudo, a aplicação do teste requer que as titulações possam ser consideradas como dados de uma população normal (ou aproximadamente normal) pertencentes a uma mesma população (Vieira, 1980). A segunda condição só pode ser atendida a partir da satisfação da primeira.

Para verificação da primeira condição, aplicou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov de uma amostra (Siegel, 1975). Esse teste é o mais forte para o caso de aderência sobretudo para amostras muito pequenas. Nesse teste, os dados contendo os valores dos potenciais de redução ($POR_{i,j,k}$) são colocados em ordem crescente. Para cada dado, obtém-se sua variável normal reduzida (POR_{red}), a probabilidade associada à distribuição dos dados (F_{xi}), a probabilidade esperada (S_{xi}) e o módulo da diferença entre essas probabilidades ($|F_{xi} - S_{xi}|$). O maior valor obtido é comparado ao valor obtido em tabela. A diferença máxima (KOL_C) deverá ser inferior ao valor de tabela (KOL_t). A seguir, apresentam-se as tabelas, indicando a aderência das titulações para cada padrão de lançamento.

Tabela 45 - Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 0,01 ppm

POR_i (mV)	POR_{redi} (mV)	F_{xi}	S_{xi}	$ F_{xi} - S_{xi} $
340	-2,050	0,0202	0,0833	0,0632
409	-1,080	0,1401	0,1667	0,0266
442	-0,610	0,2709	0,2500	0,0209
448	-0,520	0,3015	0,3333	0,0318
475	-0,140	0,4443	0,4167	0,0277
491	0,080	0,5319	0,5000	0,0319
496	0,150	0,5596	0,5833	0,0237
506	0,290	0,6141	0,6667	0,0526
510	0,350	0,6368	0,7500	0,1132
538	0,740	0,7704	0,8333	0,0630
556	1,000	0,8413	0,9167	0,0753
612	1,790	0,9633	1,0000	0,0367

O valor máximo obtido é igual a 0,1132. Os valores tabelados do teste supracitado (Siegel, 1975) para níveis de significância de 1%, 5% e 10% são iguais a 0,450; 0,375 e 0,338; respectivamente. Portanto, os dados podem ser considerados oriundos de uma distribuição normal ou aproximadamente normal. A seguir, apresenta-se o teste para os potenciais estimados no padrão de lançamento igual a 0,1 ppm.

Tabela 46 - Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 0,1 ppm

POR _i (mV)	POR _{redi} (mV)	F _{xi}	S _{xi}	F _{xi} - S _{xi}
449	-1,670	0,0475	0,0909	0,0434
495	-1,100	0,1357	0,1818	0,0462
531	-0,660	0,2546	0,2727	0,0181
547	-0,460	0,3228	0,3636	0,0409
563	-0,260	0,3974	0,4545	0,0571
566	-0,230	0,4090	0,5455	0,1364
608	0,290	0,6141	0,6364	0,0223
616	0,390	0,6517	0,7273	0,0755
644	0,740	0,7704	0,8182	0,0478
704	1,470	0,9292	0,9091	0,0201
706	1,510	0,9345	1,0000	0,0655

O valor máximo obtido é igual a 0,1364. Os valores tabelados do teste supracitado (Siegel, 1975) para níveis de significância de 1%, 5% e 10% são iguais a 0,468; 0,391 e 0,352; respectivamente. Portanto, os dados podem ser considerados oriundos de uma distribuição normal ou aproximadamente normal. A seguir, apresenta-se o teste para os potenciais estimados no padrão de lançamento igual a 0,5 ppm.

Tabela 47 - Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 0,5 ppm

POR _i (mV)	POR _{redi} (mV)	F _{xi}	S _{xi}	F _{xi} - S _{xi}
524	-1,450	0,0735	0,0909	0,0174
557	-1,040	0,1492	0,1818	0,0326
583	-0,700	0,2422	0,2727	0,0308
587	-0,660	0,2546	0,3636	0,1090
605	-0,420	0,3372	0,4545	0,1173
629	-0,130	0,4483	0,6364	0,0972
652	-0,160	0,5636	0,7273	0,0728
666	0,130	0,6368	0,7273	0,0904
708	-0,880	0,8106	0,8182	0,0076
730	1,150	0,8749	0,9091	0,0342
785	1,850	0,9678	1,0000	0,0322

O valor máximo obtido é igual a 0,1173. Os valores tabelados do teste supracitado (Siegel, 1975) para níveis de significância de 1%, 5% e 10% são iguais a 0,468; 0,391 e 0,352; respectivamente. Portanto, os dados podem ser considerados oriundos de uma distribuição normal ou aproximadamente normal. A seguir, apresenta-se o teste para os potenciais estimados no padrão de lançamento igual a 1,5 ppm.

Tabela 48 - Teste Kolmogorov-Smirnov para padrão de lançamento igual a 1,5 ppm

POR _i (mV)	POR _{redi} (mV)	F _{xi}	S _{xi}	F _{xi} - S _{xi}
575	-1,430	0,0764	0,0909	0,0146
600	-1,060	0,1446	0,1818	0,0372
610	-0,930	0,1762	0,2727	0,0965
625	-0,690	0,2451	0,3636	0,1185
672	-0,010	0,4960	0,4545	0,0415
676	0,050	0,5199	0,5455	0,0255
678	0,070	0,5279	0,6364	0,1085
682	0,130	0,5517	0,7273	0,1756
738	0,960	0,8315	0,8182	0,0133
746	1,070	0,8577	0,9091	0,0514
798	1,840	0,9671	1,0000	0,0329

O valor máximo obtido é igual a 0,1756. Os valores tabelados do teste supracitado (Siegel, 1975) para níveis de significância de 1%, 5% e 10% são iguais a 0,468; 0,391 e 0,352; respectivamente. Portanto, os dados podem ser considerados oriundos de uma distribuição normal ou aproximadamente normal.

No caso da segunda verificação (dados coletados de uma mesma população), aplicou-se o teste F para uma análise de variância (válido para verificação simultânea de todas soluções). A partir da aplicação do teste F para os padrões de lançamento adotados (0,01, 0,10, 0,50, 1,50 ppm), obtiveram-se os seguintes valores.

Tabela 49 – Teste F para padrões de lançamento iguais a 0,01, 0,10, 0,50 e 1,50 ppm

Padrão de lançamento (ppm)	Valor do teste F obtido
0,01	1,25
0,10	0,51
0,50	0,30
1,50	0,32

Os valores tabelados do teste F para níveis de significância iguais a 10, 5 e 1% são respectivamente iguais a 4.07, 5.42 e 9.60 (Barros & Reis, 2003). Portanto, a hipótese nula é aceita e, do ponto de vista estatístico, para níveis de significância iguais a 10, 5 e 1%, os dados podem ser considerados retirados de uma mesma população.

Dessa forma, a partir da tabela 42, obtiveram-se ainda os potenciais médios de equivalência com respectivos intervalos de confiança (tabela 50). O intervalo de confiança mínimo foi definido a partir da máxima incerteza presente na primeira titulação da solução 2 (33 mV).

Tabela 50 – Potenciais médios obtidos para diferentes padrões de lançamento com respectivos níveis de confiança

P _L (ppm)	POR (mV)	IC 90% (mV)	IC 95% (mV)	IC 99% (mV)
0,01	485	37	45	64
0,1	584	44	55	77
0,5	639	43	53	75
1,5	673	37	46	65

Quanto à mudança de temperatura, constatou-se um aumento maior nas soluções com maior concentração de cromo hexavalente. Não foram feitas correções de temperatura visto que, durante o processo real, o potencial é medido na temperatura do líquido.

Do ponto de vista cinético, são apresentados a seguir os tempos médios obtidos no processo (tabela 51).

Tabela 51 – Tempo médio de estabilização obtido nas titulações

Amostra	Tempo (minutos)	Amostra	Tempo (minutos)	Amostra	Tempo (minutos)	Amostra	Tempo (minutos)
1,2,3	20	1,1,9	5,0	1,1,1	20	1,1,7	2
2,2,3	-	2,1,9	6,8	2,1,1	16	2,1,7	5
3,2,3	20	3,1,9	21,0	3,1,1	-	3,1,7	45
4,2,3	25	4,1,9	25,0	1,2,1	12	1,2,7	5
5,2,3	20	5,1,9	21,5	2,2,1	5	2,2,7	4
1,1,3	22	1,2,9	26,0	3,2,1	5	3,2,7	5
2,1,3	25	2,2,9	14,5	4,2,1	10	4,2,7	11
3,1,3	28	3,2,9	21,0	5,2,1	7	5,2,7	13
1,3,1	20	4,2,9	34,0	1,3,1	4	1,3,7	10
2,3,1	26	5,2,9	35,0	2,3,1	9	2,3,7	2
3,1,3	21	1,3,9	24,0	3,1,1	20	3,1,7	1
4,3,1	22	2,3,9	13,0	4,3,1	40	4,3,7	26
5,3,1	21	3,1,9	26,0			5,3,7	20
6,3,1	26	4,3,9	22,5				
		5,3,9	30,0				

A seguir, apresentam-se as considerações finais obtidas a partir da análise das tabelas 20, 21 e 22.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O potencial de equivalência médio e seus respectivos intervalos de confiança considerando-se as doze titulações realizadas foi igual a 485 ± 37 mV para um nível de confiança de 90%, 485 ± 45 mV para um nível de confiança de 95% e 485 ± 64 mV para um nível de confiança de 99%.

O erro de titulação médio obtido por t-student para o potencial teórico considerando-se as doze titulações realizadas foi igual a 252 ± 37 mV para um nível de confiança de 90%, 252 ± 45 mV para um nível de confiança de 95% e 252 ± 64 mV para um nível de confiança de 99%.

O erro de titulação médio obtido por t-student para o potencial gráfico considerando-se as doze titulações realizadas foi igual a 130 ± 20 mV para um nível de confiança de 90%, 130 ± 25 mV para um nível de confiança de 95% e 130 ± 35 mV para um nível de confiança de 99%.

O erro de titulação médio obtido por t-student para o potencial estequiométrico considerando-se as doze titulações realizadas foi igual a 54 ± 89 mV para um nível de confiança de 90%, 54 ± 110 mV para um nível de confiança de 95% e 54 ± 156 mV para um nível de confiança de 99%.

Os potenciais médios obtidos para o padrão de lançamento igual a 0,1 ppm com intervalos de confiança de 90% (noventa por cento), 95% (noventa e cinco por cento) e 99% (noventa e nove por cento) foram respectivamente iguais a 584 ± 44 mV, 584 ± 55 mV e 584 ± 77 mV.

Os potenciais médios obtidos para o padrão de lançamento igual a 0,5 ppm com intervalos de confiança de 90% (noventa por cento), 95% (noventa e cinco por cento) e 99% (noventa e nove por cento) foram respectivamente iguais a 639 ± 43 mV, 639 ± 53 mV e 639 ± 75 mV.

Os potenciais médios obtidos para o padrão de lançamento igual a 1,5 ppm com intervalos de confiança de 90% (noventa por cento), 95% (noventa e cinco por cento) e 99% (noventa e nove por cento) foram respectivamente iguais a 673 ± 37 mV, 673 ± 46 mV e 673 ± 65 mV.

É importante ressaltar que os potenciais obtidos estão a favor da segurança visto que o valor dos análises nos últimos pontos foi majorado. Isto ocorreu porque a sensibilidade de medição de cromo hexavalente (0,01ppm) no método colorimétrico deixou o valor dos potenciais equivalentes a favor da segurança, visto que as concentrações de cromo hexavalente abaixo de 0,01 ppm foram consideradas iguais ao limite de sensibilidade (0,01ppm).

Dentre os critérios, o critério gráfico foi o mais adequado para a estimativa do ponto de controle, visto que seu erro foi sistemático (sempre acima do potencial do controle), seu desvio padrão foi o menor e seu cálculo não exige a realização de análises. Portanto, para o uso do critério gráfico, deve-se através do ajuste da titulação potenciométrica obter o potencial gráfico e subtraí-lo de seu erro médio (150 mV), aumentando o valor a ser subtraído de acordo com o nível de significância desejado.

O potencial estequiométrico apresenta um desvio padrão muito alto e apresenta o inconveniente de carecer da realização de análises químicas.

O potencial teórico apresenta o inconveniente de não levar em conta as outras espécies químicas também presentes no processo produzindo o maior erro médio dentre os critérios de estimativa adotados (252 mV).

O tempo médio obtido (tabela 22) não corresponde exatamente ao tempo da reação, visto que, ao iniciar um processo de titulação, a adição dos produtos foi contínua ao invés de imediata. Além disso, há o retardo entre a reação (mudança do potencial redox) e a leitura do potenciômetro. Portanto, os tempos obtidos foram superiores ao tempo real.

Contudo, do ponto de vista qualitativo, pôde-se observar que o tempo nas titulações com concentrações mais baixas de cromo tenderam a ser mais lentos. Essa diferença de tempo observada pode justificar a aparente discrepância de dados observados na literatura (Lip & al, 1997 e Nunes, 2001).

Deve-se ressaltar ainda que todos potenciais foram apresentados em relação ao eletrodo padrão de referência. No caso de uso de qualquer outro eletrodo, o potencial apresentado deverá ser subtraído do valor do eletrodo de referência.

É importante lembrar ainda que, apesar de o cálculo do potencial redox equivalente haver sido calculado para um número pequeno de titulações (doze ao todo), um aumento no

número de titulações não seria capaz de reduzir sensivelmente os intervalos gerados pelos níveis de confiança, visto que, durante a obtenção dos potenciais em cada titulação, a propagação de incertezas alcançou valores que chegaram a 33mV.

Deve-se ressaltar ainda que não foram realizadas análises de cromo total para todas amostras. Os valores de cromo total foram estimados através da diluição dos valores obtidos nas soluções. Contudo, Shreve & Brink (1997) afirmam que o uso de tintas à base de cromo é evitado em pinturas interiores pela possibilidade de envenenamento infantil. Bard et al (1985) apresentam espécies químicas do cromo em estado gasoso. Portanto, há possibilidade de perda de cromo no estado gasoso, comprometendo a estimativa de cromo total. No entanto, os gráficos apresentaram ajustes lineares bastante razoáveis e, ao observar a equação [40], deduz-se que a consideração de não haver perda de cromo está a favor da segurança, pois retarda a redução do potencial ao longo da titulação.

A elevação de temperatura foi maior para as titulações de processos com maiores concentrações de cromo. Contudo, essa variação interfere pouco no valor do potencial teórico devido ao elevado valor da constante de Faraday [32].

A presença de oxigênio na solução também interfere na medição do potencial de redução devido ao potencial oxidante do mesmo e ao surgimento de reações laterais promovendo o consumo de sulfito [30]. No entanto, essa interferência não foi removida porque ela reproduz a inevitável presença de oxigênio nas operações em campo.

Na utilização de metabissulfito de sódio em estações de tratamento reais, deve-se atentar para o uso de soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ com concentrações muito elevadas. Nesse caso, o potencial redox deve ser monitorado para que não se obtenha um valor inferior ao potencial de controle desejado. Durante as titulações realizadas, as soluções apresentaram potenciais muito baixos (438 e 331mV). Por essa causa, ao adicionar o redutor nas titulações, havia uma brusca queda do potencial redox, induzindo a falsa percepção de que o potencial de equivalência já havia ocorrido. No entanto, após alguns minutos, o potencial subia mostrando o efeito real da redução da concentração de cromo hexavalente.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. & AKPNAR, D., 2000. Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7 (2001): 183-193.

BAIRD, C., 2002. Química Ambiental. In: *Metais pesados tóxicos*, pp. 403-439, Porto Alegre: Bookman.

BARD, J. B, PARSONS, R. & JORDAN J., 1985. Chromium, molybdenum, and tungsten. In: *Standard Potentials in an Aqueous Solution*, pp. 453-461, New York: International Union of Pure and Applied Chemistry.

BARROS, M. V. G. & REIS, R. S., 2003. *Análise de Dados em Atividade Física e Saúde Demonstrando a utilização do SPSS*, apêndice 10, Londrina: Midiograf.

BERTINE, K., K. & GOLDBERG, E. D., 1971. Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science*, 173: 233-235.

BRAILE, P. M. & CAVALCANTI J. E. W. A., 1993. Acabamento de metais. In: *Manual de tratamento de águas residuárias e industriais*, pp 345-354. São Paulo, CETESB.

BRASIL, 2001. Portaria do Ministério de Saúde (MS), número 1469 publicada em 2 de janeiro de 2001. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, artigo 14, tabela 3.

_____, 1986. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), número 20, publicada em 18 de junho de 1986. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, artigo 21.

BRIEGER, H., 1920. Clinical aspects of acute chromate poisoning. *Z. exp. Path. Ther.*, 21: 393-408.

BROWN, H. G., HESNLEY, C. P., MCKINNEY, G. L. & ROBINSON, G. L., 1973. Efficiency of heavy metals removal in municipal sewage treatment plants. *Environ. Lett.*, 5: 103-114.

CAER (Comando da Aeronáutica), 1999. Ficha de controle da estação de tratamento de efluentes líquidos do PAMA-SP. São Paulo: Parque de Material Aeronáutico de São Paulo.

_____, 1998. Projeto da estação de tratamento de efluentes do Parque de Material Aeronáutico do Galeão. Rio de Janeiro: Diretoria de Engenharia da Aeronáutica.

_____, 2002. Projeto da estação de tratamento de efluentes do Parque de Material Aeronáutico dos Afonsos. Rio de Janeiro: Diretoria de Engenharia da Aeronáutica.

_____, 2003. Projeto da estação de tratamento de efluentes do Parque de Material Aeronáutico de Recife. Rio de Janeiro: Diretoria de Engenharia da Aeronáutica.

CEARÁ, 1996. Portaria número 097/96, modificada em 29/10/2002. Ceará: Superintendência Estadual do Meio Ambiente.

CETEC (FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS), 2001. Projeto da Estação de Tratamento do Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa. Belo Horizonte: Intermeta Engenharia e Consultoria.

CHANG, R., 1994. Química. Portugal: Editora McGraw Hill.

CHMIELEWSKI, A. G., URBANSKI, T. S. & MIGDAL W., 1996. Separation technologies for metal recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy* 45 (1997): 333-344.

DEICHMANN, W. B. & GERARDE, H. W., 1969. *Toxicology of drugs and chemicals*. New York, London: Academic Press.

DURFOR, C. N. & BECKER, E., 1964. *Public water supplies in the 100 largest cities in the United States, 1962*. Washington DC: US Geological Survey.

DURUM, W. H. & HAFFTY, J. 1963. Implications of the minor-element content of some major streams in the world. *Geochim. Cosmochim Acta*, 27: 1-11.

ECKENFELDER, W. W. J., 2000. *Industrial Water Pollution Control*. United States of America: McGraw-Hill Companies.

FELTRE, R., 1982. *Química Geral*. São Paulo: Editora Moderna.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DE MEIO AMBIENTE (FEEMA), 2002. Rio de Janeiro: FEEMA.

GUIDORIZZI, H. L., 2000. Máximos e mínimos. In: *Um curso de cálculo*, pp 307-339, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora.

JACOBSEN, K. & LASKA, R., 1977. Advanced Treatment Methods for Electroplating Wastes. In: *Pollution Engineering*, pp. 43. USA, Pollution Engineering.

KLEIN, L. A., LANG. M., NASH, N. & KIRSCHNER, S. L., 1974. Sources of metals in New York city wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 46: 2653: 2662.

KOLTHOFF, I. M., SANDELL E. B., MEEHAN, E. J. & BRUCKENSTEIN, S., 1969. Electrode potentials, End-Point determination and pHysicochemical titration methods In:

Quantitative Chemical Analysis, pp 176, 769-773, London: Macmillan Company.

KOPP, J. E. & KRONER, R. C., 1968. Trace metals in water of the United States: a five-year summary of trace metals in rivers and lakes of the United States (October 1, 1962 – September 30, 1967). Ohio: US Department of Interior.

LANGARD, S., 1980. A survey of respiratory symptoms and lung function in ferrochromium and ferrosilicon workers. *Int. Arch. occup. environ. Health*, 46: 1-9.

LIU, D. H. F., LIPTÁK, B. G. AND BOUIS, P. A., 1997. Oxidation-reduction agents and processes. ORP control (chrome and cyanide treatment). In: *Engineering Chemical's Handbook*, pp. 838-852, 2nd edition. País: Editora.

MACEDO, G. V., 1999. Remoção de cromo trivalente e hexavalente por flotação iônica de precipitados. Rio de Janeiro: Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

MAROTO, J. J. R., MORENO, F. J. G., ESPIGARES, M. M., BAHILLO, ACHA, M., 1996. Study of electrostatic precipitator efficiency as function of the electrical field intensity and particle properties in a pilot coal combustion plant. *J. Aerosol Sci.*, 27: S643-S644.

MATO GROSSO DO SUL, 1997. Deliberação do CONSELHO ESTADUAL DE CONTROLE AMBIENTAL (CECA)/MS N° 003, DE 20 DE JUNHO DE 1997. Dispõe sobre a preservação e utilização das águas das bacias hidrográficas do Estado de Mato Grosso do Sul, e dá outras providências. Cuiabá: CECA.

MINAS GERAIS, 1986. Deliberação do COPAM/DN N° 010/86. Dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes líquidos, de forma direta ou indireta, nos cursos d'água do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: COPAM.

METCALF & EDDY, INC., 1991. Wastewater characteristics. In: Wastewater engineering – Treatment, disposal and reuse, pp. 81. United States of America: . McGraw Hill.

NAVARRETE, A. F., 1985. Cromo. In: Curso Basico de Toxicología Ambiental (Centro Panamericano de Ecologia Humana Y Salud, Organizacion Panamericana de la Salud, Organizacion Mundial de la Salud, Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bioticos).

NOVAKOVA, S., MAUTNER, G. & DINOEVA, A., (1974). Content of hexavalent chromium in water supplies and its effect on the development of experimental atherosclerosis in warm-blooded animals. Gig. I Sanit., 5: 78-80.

NUNES, J. A., 2001. Processos químicos específicos e tratamentos terciários. In: Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias e Industriais, pp. 179-180, Sergipe: Gráfica e Editora Triunfo Ltda.

POURBAIX, M., 1966. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Great Britain: J. W. Arrowsmith.

RIO DE JANEIRO, 1986. Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos (NT 202.R-10). Rio de Janeiro: Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente.

RONDÔNIA, 1988. Decreto sem número de 27 de abril de 1988. Regulamenta a Lei nº 547, de 30 de dezembro de 1993, que dispõe sobre a preservação e controle da poluição ambiental e estabelece normas disciplinadoras da espécie. Porto Velho: Palácio do Governo do Estado de Rondônia.

RTECS, 1978. Registry of toxic effects of chemical substances. Washington DC: National Institute for Occupational Safety and Health.

RUSSEL, J. B., 1982. Os metais de transição. In: Química Geral, pp. 716-759, São Paulo:

McGraw Hill.

SANTA CATARINA, 1981. Decreto número 14250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei número 5793 de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e à melhoria da qualidade ambiental. Diário Oficial do Estado de Santa Catarina de 9 de junho de 1981, Florianópolis, Subseção IV.

SÃO PAULO, 1976. Lei estadual número 997 sobre os padrões de emissão de efluentes, de 31/05/76, artigo 19. São Paulo, Governo do Estado de São Paulo.

SAWYER, C. N. & MCCARTY, P. L., 1994. Trace inorganics. In: Chemistry for Environmental Engineering. United States of America: McGraw-Hill Companies.

SHACKLETTE, H. T., SAUER, H. I. & MIESCH, A. T., 1970. Geochemical environments and cardiovascular mortality rates in Georgia. Washington DC: US Governmental Printing Office.

SHREVE, R. N. & BRINK, J. A. J., 1997. Indústrias de tintas e correlatos. In: Indústrias de processos químicos, pp. 339-356, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan.

SIEGEL, S., 1975. Estatística não-paramétrica (para as ciências do comportamento). In: O caso de uma amostra, pp. 52-57, São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, Ltda.

SIGMA, 2000. Alfabetic list of compounds. In: Biochemicals and reagents for life science research, pp898, United States of America: Sigma.

SPIEGEL, M., R., 1985. Apêndice III. In: Estatística, pp 437, São Paulo: McGraw-Hill do Brasil.

SULLIVAN, R. J., 1969. Air pollution aspects of chromium and its compounds. North Carolina: US Department of Health, Education and Welfare.

SWAYNE , D. J. & MITCHELL, R. L., 1960. Trace element distribution in soil profiles, pp 11. USA: J. Soil Science.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION & WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1988. International Programme on Chemical Safety - Environmental Health Criteria 61 – Chromium. Finland: World Health Organization.

US NAS, 1974. Geochemistry and the environment. In: The relation of selected trace elements to health and disease, pp 113. Washington DC: US National Academy of Sciences.

VIEIRA, S., 1980. Introdução à estatística. Rio de Janeiro: Editora Campus.

VOGEL, A., 1981. Reações dos Cátions. Reações dos Ânions. In: Química Analítica Qualitativa, pp. 213-416. São Paulo: Editora Mestre Jou.

WHO, 1984. Part I, Section IV. In: Health aspects of Chemical Safety - Studies in epidemiology. Geneve: WORLD HEALTH ORGANIZATION.

10. ANEXOS

A seguir, apresentam-se os cálculos para obtenção do volume total presente em cada titulação antes da coleta (V_{ti}) e para estimativa dos intervalos de confiança das titulações.

10.1. ANEXO 1

O volume em cada titulação antes da coleta (V_{ti}) foi obtido a partir da soma de todos volumes acumulados (metabissulfito de sódio, ácido clorídrico, hidróxido de sódio) subtraindo-se todas volumes já coletados.

Nas tabelas de dados (8 a 19), esses dados foram obtidos a partir da diferença entre a soma dos volumes acumulados na mesma linha e a soma dos volumes de amostra coletados nas colunas anteriores.

A seguir, obtêm-se as equações do nível de confiança de cada titulação.

10.2. ANEXO 2

A estimativa dos intervalos de confiança teve como base as equações [18] e [39].

$$\text{POR (V)} = 1000 * (a + b / (1 + e^{(V/1000 - c)/d})) \quad [18]$$

$$E \text{ (mV)} = \beta - \theta \cdot \text{Log} (C_{\text{Cr}3+}/C_{\text{Cr}6+}) \quad [39]$$

a, b, c, d – Coeficientes de ajuste da titulação potenciométrica através da função sigmóide;
 β – Coeficiente linear da reta de ajuste do potencial em função das concentrações de cromo;
 θ - Coeficiente angular da reta de ajuste do potencial em função das concentrações de cromo.

Para tal, propagaram-se os erros de medição de potencial ($\pm 5\text{mV}$), do volume de

metabissulfito de sódio ($\pm 0,05\text{ml}$) e das concentrações de cromo hexavalente ($\pm 5\%$) e de cromo trivalente ($\pm 10\%$). A incerteza foi estimada como metade da amplitude possível. Os cálculos são exibidos a partir da estimativa da amplitude no lado esquerdo (A_{esq} – amplitude no ajuste da titulação potenciométrica) e no lado direito (A_{dir} – amplitude do potencial em função das concentrações de cromo [39]) da equação seguir. As amplitudes são obtidas através da obtenção de valores máximos e mínimos de cada lado da equação considerando os erros possíveis.

$$A_{\text{esq}}(V) = \text{POR} + 5 - (\text{POR} - 5) + \text{POR}(V - 0,05) - \text{POR}(V + 0,05) =$$

$$A_{\text{esq}}(V) = 10 + \text{POR}(V - 0,05) - \text{POR}(V + 0,05) \text{ [98]}$$

$$A_{\text{dir}}(\theta) = \text{POR} + 5 - (\text{POR} - 5) + \beta - \theta \cdot \text{Log}(0,9 \cdot C_{\text{Cr}3+} / 1,05 \cdot C_{\text{Cr}6+}) - \{(\beta - \theta \cdot \text{Log}(1,1 \cdot C_{\text{Cr}3+} / 0,95 \cdot C_{\text{Cr}6+}))\} =$$

$$A_{\text{dir}}(\theta) = 10 + 0,1306 \cdot \theta \text{ [99]}$$

A partir da média aritmética das amplitudes relativas às equações [22] e [39], obtém-se a equação [44]. Cada ajuste possui o parâmetro r-quadrado (R^2). Como ambas equações são utilizadas, o nível de confiança é estimado a partir do produto entre os parâmetros r-quadrado (R^2) de cada ajuste.

$$\text{ICPOR}_{\text{eq}} = 10 + 6,5308 \cdot 10^{-2} \cdot |\theta| + [\text{POR}(V_{\text{eq}} - 0,05) - \text{POR}(V_{\text{eq}} + 0,05)]/2 \cong$$

$$\cong 10 + 6,5308 \cdot 10^{-2} \cdot |\theta| \text{ e } \text{NC} = R_i^2 \cdot R_j^2 \text{ [44]}$$

ICPOR_{eq} - Intervalo de confiança do potencial de equivalência (anexo 2);

θ – Coeficiente angular da reta usada para estimar o potencial de equivalência em função das concentrações de cromo ;

V_{eq} – Volume de equivalência obtido;

NC – Nível de confiança máximo;

R_i^2 – R-quadrado de ajuste da titulação potenciométrica;

R_j^2 – R-quadrado de ajuste do gráfico do potencial em função das concentrações de cromo.