

REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS GALVÂNICAS ATRAVÉS DE RESINAS DE TROCA IÔNICA.

L. F.G. Cassi¹, V. Z. Fernandes², S. Crélis Jr³, O. A. Alves da Cunha⁴

1 - Karina Ind. e Com. de Plásticos Ltda. - Av. Venturosa, 25 - CEP: 07240-000 - Guarulhos - SP
E-mail: luizcassi@karina.com.br

2 - Telefônica Telecomunicações de São Paulo S/A. - Rua Martiniano de Carvalho, 851 - 18º andar
CEP: 01321-001 - São Paulo - SP E-mail: vzf@telefonica.com.br

3 - Escola de Engenharia Mauá. - Rua Coronel Jovianiano Brandão, 53 apartamento 22 - CEP: 03127-175 - São Paulo - SP - E-mail: screlis@yahoo.com.br

4 - Rohm and Haas Química Ltda. - Av. das Nações Unidas, 12.551 - 13º. Andar - CEP: 04578-903 - São Paulo - SP - E-mail: ocunha@rohmmaas.com

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo demonstrar a remoção do cromo nas suas formas tri e hexavalente através de resinas troca de iônica regeneráveis, sendo uma resina catiônica fortemente ácida é utilizada para remoção do cromo trivalente Cr^{3+} e uma resina aniônica fracamente básica para remoção do cromo hexavalente Cr_6^{6+} , que se apresenta como dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ em meio ácido, e cromato CrO_4^{2-} em meio alcalino e, finalmente uma terceira resina catiônica forte onde a solução de cromato de sódio Na_2CrO_4 , formado da regeneração da resina aniônica com soda cáustica, é percolada através desta na forma ácida e, é então convertido para ácido crômico e dicrômico.

Este estudo foi desenvolvido em bancada de laboratório na Escola de Engenharia Mauá, localizada na cidade de São Caetano do Sul - SP, como parte de TG -Trabalho de Graduação, pelos três primeiros autores referenciados e graduados da turma de Engenharia Química no ano de 2003, tendo como co-orientador o autor referenciado de número 4.

O experimento estudado em colunas de laboratório contendo 700 ml de cada resina foi desenvolvido percolando-se água de lavagem galvânica contendo cromo através da coluna de uma resina catiônica, que reteve o cromo na forma de cátion trivalente Cr^{3+} e liberando prótons (H^+) formando-se, portanto, ácido dicrômico na primeira etapa do processo de remoção.

Na seqüência, a água efluente da coluna catiônica, foi percolada pela coluna contendo resina aniônica fraca, que reteve o cromo hexavalente Cr^{6+} nas formas complexas de (CrO_4^{2-} e/ou $Cr_2O_7^{2-}$). A remoção destas formas de cromo como complexos aniônicos liberaram ânions hidroxila (OH^-) dos grupos funcionais da resina aniônica, resultando, como consequência final, água desmineralizada.

A resina catiônica foi posteriormente regenerada com solução de ácido sulfúrico e os cátions de cromo (Cr^{3+}), foram liberados como sulfato de cromo trivalente e os prótons [H^+] doados pelo ácido sulfúrico ficaram retidos nos grupos funcionais da resina catiônica para um novo ciclo operacional

A resina aniônica foi regenerada com solução de hidróxido de sódio e os complexos aniônicos de cromo (Cr^{6+}) em grandes quantidades foram liberados como dicromato de sódio e os ânions [OH^-], ficaram retidos nos grupos funcionais da resina aniônica para um novo ciclo operacional.

Palavras-chave: efluentes galvânicos, eletrólito de Cromo, banho de cromação, resinas de troca iônica

1. INTRODUÇÃO

O íon cromo, elemento descoberto por Vauquelin em 1797, é um metal pesado originariamente encontrado no minério cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) um produto negro e de brilho sub-metálico, utilizado nas formas trivalente (Cr^{3+}), menos tóxico e mais estável, ou hexavalente (CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), mais tóxico. No Brasil existem jazidas de cromita em Campo Formoso (Ba) e Piuí (MG).

O cromo é usado em grandes quantidades nos processos metalúrgicos, das indústrias de galvanoplastia como revestimentos técnicos e decorativos, em curtumes para o tratamento de couro, sendo expressiva sua importância econômica porém de grande preocupação ambiental e toxicológica que decorre do mau uso e com a consequente quantidade residual deste elemento que se tem descartado no meio ambiente.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA através da Resolução 357 art. 34, de 17 de março de 2005, estabeleceu o limite máximo para descartes em corpos receptores: 0,5 mg/L de cromo total.

A grande preocupação das indústrias galvânicas são os resíduos sólidos, os quais são descartados em aterros industriais do tipo 01 extremamente perigoso, mesmo sendo esses aterros aprovados e monitorados pelas agências de controle ambiental, podem ocorrer diversos problemas, como a lixiviação no caso de mau armazenamento, contaminando lençóis de água e solos. Veja ilustração na Figura 01 (exemplos de resíduos sólidos originários de indústrias galvânicas).

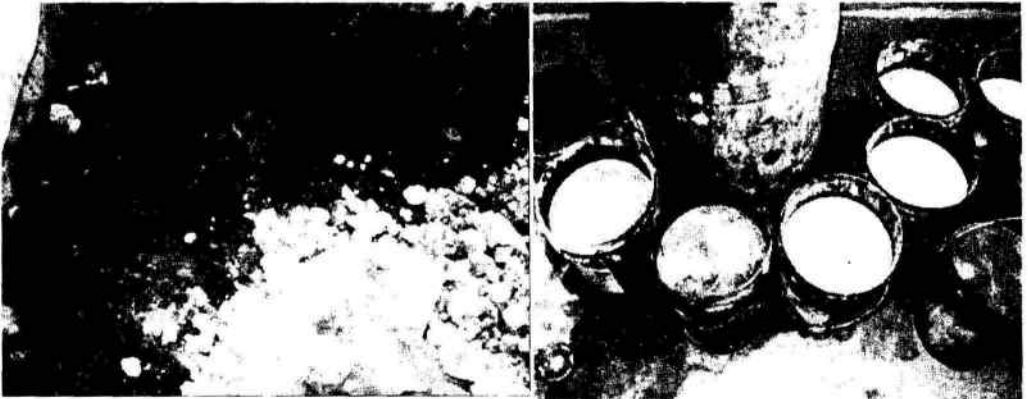


Figura 01: Resíduos sólidos de indústrias galvânicas

A tecnologia de resinas de troca iônica possibilita a retirada de metais pesados presentes em efluentes líquidos e o processo de troca iônica consiste em utilizar resinas catiônicas e aniônicas seletivas que irão capturar o cromo, em ambas as formas, tri e hexavalente, presente nos efluentes líquidos e sua posterior recuperação na forma de ácido crômico obtido nas etapas de regenerações das resinas, assim como permitindo o reuso da água de lavagem que retorna ao processo na forma desmineralizada.

2. TROCA IÔNICA

Num processo de troca iônica, os íons, cátions e ânions, presentes numa solução; podem ser adsorvidos em um material sólido (resina de troca iônica). Esses íons são substituídos por quantidades equivalentes de outros da mesma carga, que são liberados pelos grupos funcionais existentes na matriz da resina de troca iônica.

As resinas de troca iônica podem ser de características ácidas ou básicas, cuja matriz polimérica é insolúvel em água, solventes, soluções ácidas e básicas conhecidas. As reações de troca iônica acontecem quando íons dissolvidos na água passam através das colunas contendo as referidas resinas catiônicas ou aniônicas.

As matrizes podem ser, de uma maneira geral, poliestirênicas, poliacrílicas ou de fenol-formaldeído, como demonstrado na Figura 02, (formação do copolímero, matriz de poliestireno).

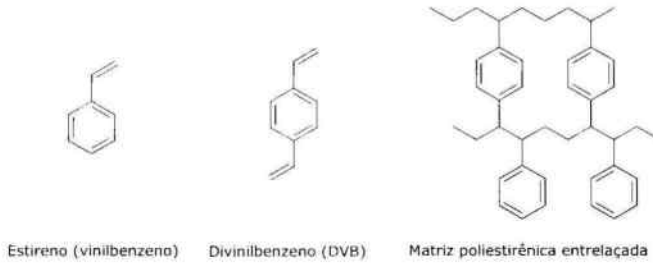


Figura 02: Matriz poliestirênica

O segredo das resinas de troca iônica é seus grupos funcionais, onde se processam as reações químicas. As resinas de troca iônica mais conhecidas podem ser separadas em quatro classes, de acordo com seus grupos ativos:

- Catiônica fortemente ácida de grupo sulfônico;
- Catiônica fracamente ácida de grupo carboxílico;
- Aniônica fortemente básica de grupo amina quaternárias;
- Aniônica fracamente básica de grupo amina terciária.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Composição química do efluente utilizado

O efluente líquido utilizado para a realização deste estudo foi proveniente de uma etapa do processo de eletrodeposição de camadas decorativas de cobre-níquel-cromo em peças metálicas de uma indústria galvânica localizada na cidade de São Paulo, onde o eletrólito de cromo está na forma $Cr_2O_7^{2-}$, originário da matéria-prima anidrido do ácido crômico. A água de lavagem utilizada continha alta concentração de cromo total, que foi coletada no primeiro estágio de lavagem denominado de "drag-out", etapa imediatamente após o tanque de processamento que contém o eletrólito de cromo, também conhecido como banho de cromação, cujo teor era de 1.866 mg/L de cromo total.

Na Figura 03, temos uma ilustração das cascatas de lavagem dos eletrólitos de cromo de onde essa água foi retirada. O efluente gerado no lavador "drag-out" de cromo pode ser visto na ilustração da Figura 04, cor amarela intensa.

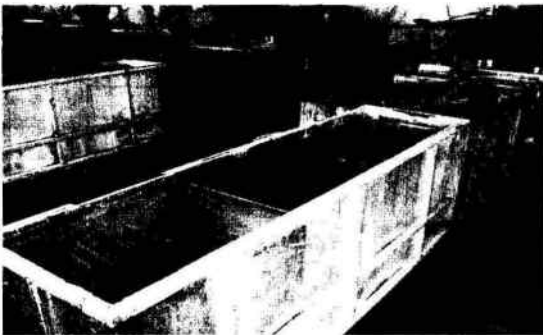


Figura 03. Ilustração de cascata de lavagem de Cromo.



Figura 04: Efluente do lavador Cromo.

3.2. Resinas utilizadas

Para a remoção de cromo presente em efluentes líquidos, nas suas formas de cromo Cr^{3+} (cátion), e Cr^{6+} (complexo aniônico) de $Cr_2O_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} , é necessária a utilização das resinas catiônica e aniônica. Neste estudo foram utilizadas as resinas catiônica forte, que possui grupo funcional sulfônico, e a aniônica fraca que possui grupo funcional dimetilamina, sendo ambas de matriz polimérica de poliestireno, conforme ilustrado na Figura 05.



Figura 05: Amostras das resinas utilizadas.



Figura 06: Medição dos volumes das resinas com água

Para facilitar a medição dos volumes destas resinas no estado sólido e o carregamento delas nas colunas de troca iônica, é necessário hidratá-las para eliminação do ar entre os "beads" e para que haja uma medição exata dos volumes após compactação das mesmas, conforme ilustrado na Figura 06. Foram utilizados 700 mL de cada resina em cada coluna.

O fluxograma do processo utilizado para remoção e recuperação de cromo está demonstrado na Figura 07.

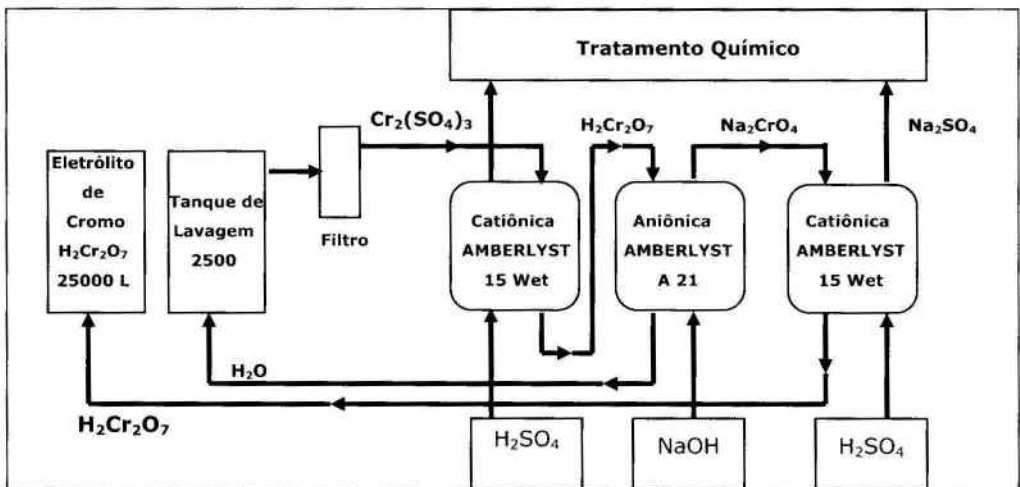


Figura 07: Esquema do processo de troca iônica utilizado.

3.3. Procedimento experimental

Após a escolha das resinas e definição do processo foi montado um sistema com três colunas igual a um sistema de desmineralização de água normal.

As resinas escolhidas foram cedidas pela empresa Rohm and Haas Química Ltda, e são comercializadas com os nomes comerciais de Amberlyst 15 Wet (catiônica forte) e Amberlyst A 21 (aniônica fraca).

As colunas utilizadas nos testes em bancada de laboratório foram confeccionadas em PVC (policloreto de vinila), como ilustrado na Figura 08. O volume total de cada coluna é de 1,2 L, porém o volume de resina carregado na coluna foi de 700 mL, deixando um espaço vazio dentro de cada coluna para facilitar a distribuição do líquido através do leito de resina. O fundo e topo das colunas continham uma tela de teflon com malha de 60 mesh para a retenção das resinas. A vazão de passagem da solução foi feita através de uma bomba peristáltica, conforme ilustrado na Figura 09. Durante a operação de saturação das resinas a vazão foi mantida constante em 3,5 L/h, que representou uma taxa de serviço 5 VL/h, o mesmo que dizer um tempo de contato água-resina de 12 minutos. O tempo total de operação para passar os 40 litros de solução foi de 12 horas.

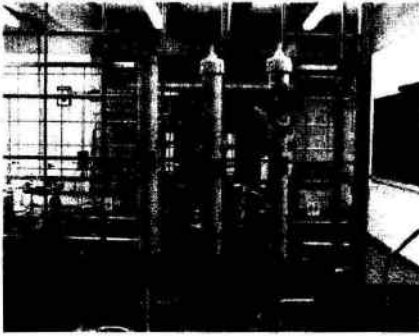


Figura 08: Esquema e montagem das colunas



Figura 09: Bomba peristáltica

3.4. Processo de carregamento ou saturação das resinas

A amostra de água contendo cromo tri e hexavalente foi bombeada para a primeira coluna contendo resina catiônica, onde o Cr^{3+} (em menor quantidade) e outros cátions metálicos foram removidos e substituídos pelo próton H^+ . A água acidificada, que saiu da primeira coluna catiônica, seguiu para a segunda coluna aniônica, onde o cromo hexavalente $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi removido pela resina aniônica e substituído pelo íon hidroxila. A água na saída da segunda coluna aniônica ficou desmineralizada, podendo ser reutilizada na própria cascata de lavagem em circuito fechado. Desta maneira a combinação das resinas catiônica e aniônica removem o cromo tri e hexavalente e produz água desmineralizada, cujas reações estão demonstradas a seguir:



A coluna de resina aniônica, que removeu o cromo hexavalente, foi posteriormente regenerada com solução de hidróxido de sódio, NaOH, resultando como produto desta reação uma solução de cromato de sódio, Na_2CrO_4 , que foi reservado e, posteriormente percolada em uma terceira coluna de resina catiônica, para a remoção do sódio e formação do ácido dicrômico conforme demonstrado na equação seguinte:



Com esse processo há recuperação de água de lavagem que retorna ao mesmo ponto de origem e de ácido dicrômico que pode ser devolvido ao tanque de eletrólito de cromo.

3.5. Regeneração das resinas

Apesar da amostra de água utilizada apresentar alto teor de cromo hexavalente, as resinas não foram totalmente saturadas devido ao volume de 700 ml em cada coluna. A primeira coluna, contendo resina catiônica, a regeneração foi feita com solução de ácido sulfúrico a 5% de concentração. Esta solução foi bombeada com uma vazão de 3 VL/h ou 2.10 L/h. A solução obtida da primeira coluna foi $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, de cor azulada que neste caso foi descartada, visto que estávamos em bancada de laboratório, porém num caso real de uma indústria galvânica, este efluente deveria ser enviado para o tratamento de efluente.

A regeneração da resina aniônica foi feita com hidróxido de sódio NaOH em solução a 4%, que foi bombeada em contra-fluxo com uma vazão de 3 VL/h, igual a 2,10 L/h. O eluído da segunda coluna aniônica foi uma solução de cromato de sódio Na_2CrO_4 de cor amarelada que foi reservada e, posteriormente, passada pela terceira coluna de resina catiônica, para troca de Na^+ da solução de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por H^+ , formando-se, como consequência, uma solução de ácido dicrômico $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que pode ser recuperado no banho concentrado.

3.5.1. Regeneração da 1ª. resina catiônica: a regeneração da primeira resina catiônica foi feita com solução de ácido sulfúrico a 5% e os sais de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ formados desta regeneração devem ser enviados para o tratamento químico normal, oxidação e/ou redução, precipitação e posterior filtração em filtro prensa, antes do descarte.



3.5.2. Regeneração da resina aniônica: a regeneração da resina aniônica é feita com solução de hidróxido de sódio a 4%, formando-se o cromato de sódio Na_2CrO_4 . Esta solução de cromato de sódio, recuperada da regeneração da resina aniônica foi, então, passada novamente por uma terceira coluna de resina catiônica forte no ciclo hidrogênio, formando-se novamente o ácido dicrômico purificado, que pode ser concentrado e reutilizado no banho concentrado



3.5.3. Regeneração da 2ª. resina catiônica: a regeneração da segunda resina catiônica é feita também com ácido sulfúrico a 5%, formando-se o ácido crômico ou dicrômico, sendo possível reciclar no eletrólito concentrado.



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram utilizados 40 litros de água de lavagem da etapa imediatamente posterior ao eletrólito de cromo, contendo um teor de 1.866 mg/L de cromo total (tri e hexavalente), o que correspondeu a um total de 74.640 mg e, pode ser considerada como elevada, normalmente, não é encontrada nestas quantidades, porém o objetivo deste trabalho foi de saturar rapidamente as resinas, o que ainda assim correspondeu a 12 horas de operação a uma vazão de 3,5 l/h.

A 1ª. resina catiônica removeu o cromo trivalente completamente e os teores de cromo nesta forma iônica estão demonstrados nos resultados da regeneração da resina catiônica, conforme dados da Tabela 01, a qual resume, também, os tempos, volume e concentração do regenerante ácido sulfúrico utilizado na regeneração, bem como os teores de cromo eluído em cada etapa do processo de regeneração.

A resina aniônica removeu o cromo hexavalente completamente, que está demonstrado na Tabela 02, assim como os tempos, volumes e concentração do regenerante hidróxido de sódio utilizada na regeneração, além do teor de cromo hexavalente eluído em cada etapa do processo de regeneração.

Regeneração 1ª.resina catiônica - Amberlyst 15 Wet - volume 700 ml								
Etapas	Amostra	Tempo	Vazão	Taxa	Volume	Volume	Cr ^{VI} eluído	Acumulado
Solução regenerante H ₂ SO ₄ -5%	Nr.	Min.	ml/h	VL/h	MI	VL	mg/L	Mg
Injeção solução	1	20	2.100	3	700	1	50	50
Injeção solução	2	20	2.100	3	700	1	894	944
Injeção solução	3	20	2.100	3	700	1	1.754	2.698
Lavagem lenta água destilada	4	20	2.100	3	700	1	2.594	5.292
Lavagem lenta água destilada	5	20	2.100	3	700	1	1.845	7.137
Lavagem lenta água destilada	6	20	2.100	3	700	1	852	7.989
Lavagem lenta água destilada	7	20	2.100	3	700	1	20	8.009
	Total	140			4.900	7		8.009

Tabela 01: Dados analíticos da regeneração da resina 1ª. resina catiônica

Regeneração resina aniônica - Amberlyst A 21 - volume 700 ml								
Etapas	Amostra	Tempo	Vazão	Taxa	Volume	Volume	Cr ⁶⁺ eluído	Acumulado
Solução regenerante NaOH-4%	nr.	Min.	ml/h	VL/h	MI	VL	mg/L	Mg
Injeção solução	1	20	2.100	3	700	1	1.534	1.534
Injeção solução	2	20	2.100	3	700	1	9.450	10.984
Injeção solução	3	20	2.100	3	700	1	13.857	24.841
Lavagem lenta água destilada	4	20	2.100	3	700	1	27.185	52.026
Lavagem lenta água destilada	5	20	2.100	3	700	1	12.545	64.571
Lavagem lenta água destilada	6	20	2.100	3	700	1	914	65.485
Lavagem lenta água destilada	7	20	2.100	3	700	1	10	65.495
	Total	140			4.900	7		65.495

Tabela 02: Dados analíticos da regeneração da resina aniônica

O volume de solução recuperada da coluna aniônica, conforme dados da Tabela 02, correspondeu a 4,90 litros contendo 65.495 mg de cromato de sódio (Na_2CrO_4) que foi passado pela 2ª coluna de resina catiônica para remoção do sódio e conversão do cromato de sódio em ácido dicrômico seguido de mais um volume de 1,1 litro de água para expulsar todo o ácido dicrômico existente no leito da resina, resultando num volume final de 6,0 litros de solução de ácido dicrômico conforme dados da Tabela 03., perfazendo-se um total de 63,34 g de $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contido em 6,0 L de solução o que corresponderia a um teor de 10,557 mg/L, que se comparado ao volume inicial de cromo hexavalente existente na solução recuperada da coluna aniônica 65.495 mg, poderemos chegar a uma recuperação de ácido dicrômico de 96,70%, e se compararmos a recuperação de cromo em relação ao teor total de cromo existente na solução inicial que continha 74.640 mg chegaremos a uma recuperação total de aproximadamente 85%.

Regeneração 2ª. catiônica - Amberlyst 15 Wet - volume 700 ml								
Etapas	Amostra	Tempo	Vazão	Taxa	Volume	Volume	H ₂ Cr ₂ O ₇	Acumulado
Solução regenerante H ₂ SO ₄ - 5%	nr.	Min.	ml/h	VL/h	MI	VL	mg/L	mg
Injeção solução	1	20	2.100	3	700	1	458	458
Injeção solução	2	20	2.100	3	700	1	9.349	9.807
Injeção solução	3	20	2.100	3	700	1	13.645	23.452
Lavagem lenta água destilada	4	20	2.100	3	700	1	25.224	48.676
Lavagem lenta água destilada	5	20	2.100	3	700	1	13.302	61.978
Lavagem lenta água destilada	6	20	2.100	3	700	1	1.013	62.991
Lavagem lenta água destilada	7	20	2.100	3	700	1	351	63.342
Lavagem lenta água destilada	8	10	1.100		1.100		0	
	Total	150			6.000	7		63.342

Tabela 03: Dados analíticos da regeneração da 2ª. resina catiônica

Para se atingir a concentração adequada do ácido dicrômico visando a reciclagem direta da solução recuperada ao banho concentrado, que está numa concentração da ordem de 25 g/L, seria necessário evaporar parte da água existente com o uso de um evaporador atmosférico a vácuo que o que poderia significar aumento de custo ao sistema, ou então adicionar o teor faltante equivalente ao make-up do eletrólito de cromo proveniente do anidrido do ácido crômico à solução recuperada para retorno ao banho concentrado.

Outra proposta mais econômica é o uso de controladores de nível no eletrólito de cromo e bombeamento da solução recuperada nas colunas de troca iônica, reservando-a em um tanque mãe, sendo esta alternativa a mais econômica uma vez que o eletrólito de cromo trabalha com perda de água decorrente do seu aquecimento, resultando sempre na necessidade de acerto de volume com mais água limpa.

5. CONCLUSÃO

A resina 1ª, resina catiônica removeu 10,73% de cromo trivalente, que pode é considerado contaminante do banho, enquanto que a resina aniônica recuperou 87,74% do cromo hexavalente existente na água do banho de cromação de referida indústria galvânica. A 2ª resina catiônica converteu o cromato de sódio (recuperado na resina aniônica) em ácido dicrômico, resultando em uma recuperação de ácido dicrômico de 96,71% convertido a partir do cromato de sódio retido na resina aniônica e se compararmos com o teor de cromo total existente na amostra podemos considerar uma recuperação de 84,86% deste elemento presente na amostra inicial que continha as duas formas do ion de cromo, ou seja, tri e hexavalente.

O sistema de tratamento e recuperação de efluentes com resina de troca iônica demonstrou ser suficientemente capaz de remover o cromo tri e hexavalente existentes em águas de lavagem de processo e efluentes de galvanoplastia além de proporcionar uma redução de um volume original de 40 litros de água contendo 1,866 mg/L de cromo total, para um volume final de 6,0 litros de ácido dicrômico puro numa concentração de 10,557 mg/L e ainda uma recuperação de grande quantidade de água desmineralizada que deveria ser reutilizada nas cascatas do processo de lavagem.

O uso da troca iônica permite aplicar conceitos de produção mais limpa (P+L) com significativa redução do consumo de matéria-prima, água de processo, geração de resíduos sólidos, uso de mão-de-obra, melhoria da qualidade do revestimento eletro-depositado e conseqüentemente gerando benefícios à natureza. A viabilidade técnica-econômica à implantação de propostas como a apresentada neste trabalho pode ser considerada como de curto retorno "pay-back", aliada à facilidade operacional dos conjuntos de troca iônica e a vida longa das resinas, o que permite que empresas de pequeno porte adotem sistemas ecologicamente corretos em suas produções.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- De Dardel, F. & Arden Thomas V. Ion Exchange: Principles and Applications. Rohm and Haas Company, Alemanha - Berlim, 2001;
- Foldes, Peter Albert Galvanoplastia Prática. Editora Polígono, 1973;
- KOBAL JR, J. & SARTORIO, L. Química Analítica Quantitativa. 2ª edição, Editora Moderna, 1982;
- SANTOS NETO, DAVINO FRANCISCO DOS. Tecnologia de Tratamento de Água (Água para Indústria). Almeida Neves Editora Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1976;
- Vogel, Arthur Israel. Análise Química Quantitativa. 5ª edição, Editora LTC, 1992;
- Vogel, Arthur Israel. Química Analítica Qualitativa. 5ª edição, Editora Mestre Jou, São Paulo - SP, 1981;