

# **ESTUDO PRELIMINAR PARA A RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DE CROMO DE EFLUENTES DE UNIDADES PRODUTORAS DE CARTÕES TELEFÔNICOS INDUTIVOS**

**Eduardo Sousa Santos**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

**Ronaldo Luiz C. dos Santos**

Orientador, Eng<sup>o</sup>. Químico, M. Sc.

**Ary Caldas Pinheiro**

Co-Orientador, Químico Industrial.

## **RESUMO**

*O efeito nocivo dos metais pesados nos sistemas vivos, sua biomagnificação através das cadeias alimentares e sua não biodegradabilidade justificaram as pesquisas na área de tratamento de efluentes contendo tais metais.*

*Tecnologias baseadas em métodos físico-químicos como adsorção, precipitação/floculação, evaporação, troca iônica com resinas entre outras, têm sido amplamente usadas. Muitas delas geram resíduos que necessitam*

*de algum tratamento especial para serem descartados.*

*Neste trabalho, é premiada a investigação de dois métodos de tratamento primário de efluentes que contém cromo hexavalente, tendo sido obtidos resultados de concentrações para o descarte do Cr(III) dentro dos limites estabelecidos pela legislação ambiental quando se utilizou o bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>) como agente redutor, e uma precipitação na faixa de pH 8-9.*

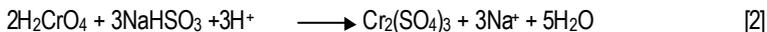
## **1. INTRODUÇÃO**

O cromo é um elemento metálico, encontrado principalmente nas formas trivalente e hexavalente. O cromo trivalente é muito utilizado como pigmento verde, principalmente na forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estando presente nos despejos líquidos das indústrias têxteis, de cerâmicas, de vidros, etc. Na forma

trivalente o cromo não apresenta alta toxicidade, sendo que em pequenas quantidades, torna-se importante na complementação da alimentação humana (especialmente no metabolismo da glicose) e na nutrição das plantas. Em contrapartida, o cromo hexavalente é bastante tóxico. As principais fontes de contaminação de Cr(VI) se constituem nos rejeitos e/ou efluentes das indústrias de galvanoplastia, de cartões telefônicos, indústrias de curtimento e águas de refrigeração nas indústrias petroquímicas, onde o cromo é usado como inibidor de corrosão (1).

O Cr(VI) é prejudicial à fauna, podendo ser absorvido por bactérias e plantas, e ainda, ser ingerido pelo homem através de águas ou alimentos contaminados provocando os mais diversos males. Embora hajam contradições com relação à toxicidade do cromo, ou seus limites máximos toleráveis pelo organismo (0,05 mg/m<sup>3</sup>, LMT), estudos mostram que sua ingestão causa o acúmulo de Cr(VI) no fígado, baço e rins. Dermatites e reações alérgicas podem ser provocadas pela exposição prolongada a cromatos, além dos danos pelo contato direto à pele e mucosas. Quando inalado provoca câncer do pulmão. Segundo a NT 202 da FEEMA os limites máximos de descarte de efluentes na rede e esgotos são 0,5 ppm para Cr(VI) e 2 ppm para Cr(III) (2).

A primeira etapa de um processo clássico de tratamento de efluentes contendo cromo é a redução; onde todo o cromo hexavalente é reduzido para cromo trivalente usando um agente redutor adequado. Os reagentes mais encontrados na literatura são a solução de NaHSO<sub>3</sub> e o FeSO<sub>4(s)</sub>. As reações são as seguintes:



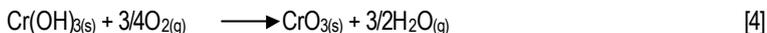
A segunda etapa desse tratamento, consiste na obtenção do Cr(OH)<sub>3(s)</sub> a partir da adição de NaOH à solução de Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> obtida na reação anterior. O Cr(OH)<sub>3</sub> é separado por filtração (3). A reação de precipitação é:



Mesmo com a pequena solubilidade em água que tem o Cr(OH)<sub>3(s)</sub>, existe uma pequena quantidade de Cr(III) que fica solubilizado no filtrado. Portanto,

para garantir a remoção do cromo residual pode tornar-se necessário submeter o filtrado a um tratamento denominado "polimento". Esse tratamento de polimento consiste no uso de resinas trocadoras de cátions, ou a adsorção em zeólitas, em material orgânico, ou ainda biomassas (4).

Uma proposta de reciclagem (5) se baseia na a oxidação do Cr(III) na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ , obtido na reação [3] para o estado hexavalente na forma de  $\text{CrO}_3$ . O processo pode ser representado pela reação:



Este trabalho propõe otimizar as etapas de tratamento primário de indústrias de cartões telefônicos indutivos, buscando alternativas para a reciclagem do cromo, e ainda, níveis de descarte compatíveis com os limites de tolerância estabelecidos pela legislação ambiental.

## 2. OBJETIVO

Estudar o comportamento dos agentes redutores clássicos, sulfato ferroso e bissulfito de sódio, no tratamento de efluentes contendo cromo, visando definir condições otimizadas de operação e descarte compatíveis com a exigência ambiental.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A solução utilizada de concentração de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  de 48,5 g/l foi preparada a partir de um efluente típico de uma indústria de cartões telefônicos indutivos, cuja concentração de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  é 161 g/l.

Para a primeira etapa do processo, a redução do cromo hexavalente a cromo trivalente, usou-se como agentes redutores o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  da VETEC na forma sólida e soluções  $\text{NaHSO}_3$  20%, 30% e 44% (em % pv), recém preparadas a partir de  $\text{NaHSO}_3$  da VETEC.

Os ensaios de conversão de Cr(VI) a Cr(III) foram realizados utilizando-se da adição dos reagentes  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{NaHSO}_3$  em diferentes concentrações (20%, 30% e 44%) à 1500 ml de solução de Cr(VI). A cada quantidade de reagente adicionada, até que todo o Cr(VI) tenha sido consumido, foram

medidos os parâmetros temperatura do meio reacional, o pH resultante e o potencial redox em relação ao eletrodo de Ag/AgCl, utilizando um medidor de pH e potencial redox da marca ANALION. As concentrações de Cr(VI) e Cr(III) foram determinadas pelos métodos analíticos de espectroscopia de absorção atômica (EEA-CH) e espectrometria de absorção molecular UV-VIS. Observou-se também o perfil de temperaturas com a adição da quantidade de NaHSO<sub>3</sub> necessária para a total redução do cromo hexavalente.

Para a segunda parte do estudo, a precipitação do Cr(III) como Cr(OH)<sub>3</sub>, usamos uma solução estoque proveniente dos ensaios da etapa anterior cuja concentração de Cr(III) é 35,31 g/l. Em seguida foi adicionado NaOH 2M em 100 ml de solução de Cr(III) até se atingir os pH's 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 e 11,0. O sistema foi posto sob agitação por 30 minutos e filtrado. Foi medido o volume de filtrado, o pH do filtrado e a concentração de Cr(III) no filtrado por espectrometria de absorção molecular UV-VIS.

Avaliou-se também, a influência da concentração de NaOH na precipitação do Cr(OH)<sub>3</sub>, onde se adicionou NaOH sólido, 5M, 2M e 0,5 M a uma solução de Cr(III) até que se atingiu duas faixas de pH, a saber, 7 e 9. A suspensão foi filtrada, e no filtrado foi medido o volume e analisada a concentração de Cr(III) pelo método de espectrometria de absorção molecular UV-VIS.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Efeito da Temperatura**

A Figura 1 mostra o perfil de temperaturas para a adição de NaHSO<sub>3</sub> para a redução do cromo, utilizando soluções com diferentes concentrações de NaHSO<sub>3</sub>.

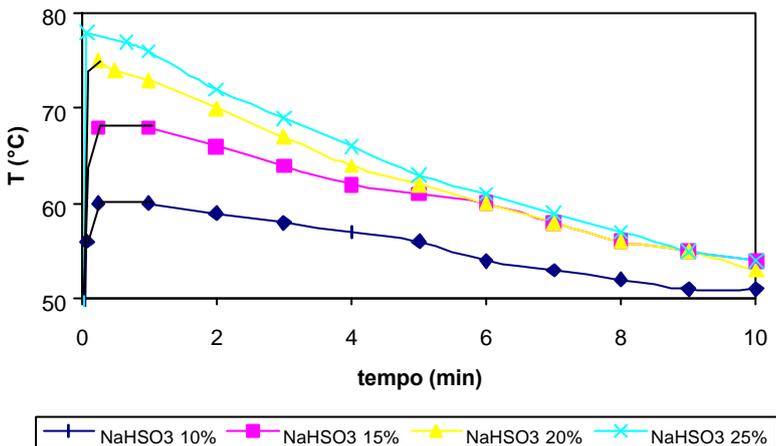
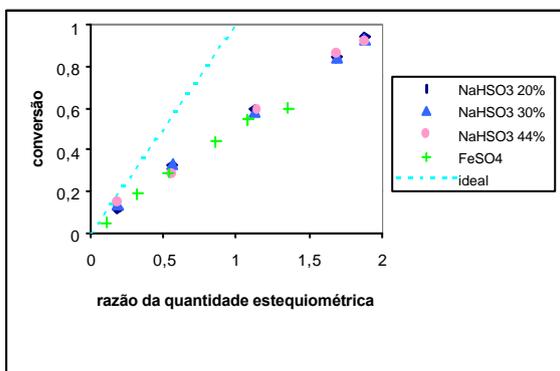


Figura 1 – Perfil de temperatura para a adição de NaHSO<sub>3</sub> em diferentes concentrações.

Observa-se na Figura 1 que quanto mais concentrada a solução de NaHSO<sub>3</sub> maior será a temperatura alcançada pelo sistema, havendo, no entanto uma estabilização de temperatura ao final de 10 minutos, para valores no entorno de 50°C. Quanto mais concentrada a solução, menor será o volume total de solução e, por consequência, haverá um maior aumento de temperatura, decorrente do calor desprendido pela reação. Nota-se também uma elevação



brusca da temperatura reacional para um patamar de temperatura entre 50 e 80°C, alcançando os valores mais elevados da curva menos de 1 minuto após a adição do reagente. A partir desses níveis, observase que a temperatura decresce logaritmicamente. Isso é um indicativo de uma alta taxa de reação.

## 4.2 Conversão

As conversões em função da razão das quantidades estequiométricas para os diferentes reagentes e concentrações são mostrados na Figura 2:

**Figura 3 – Conversão de Cr<sup>+6</sup> a Cr<sup>+3</sup> em função de razões da quantidade de reagente estequiométrica.**

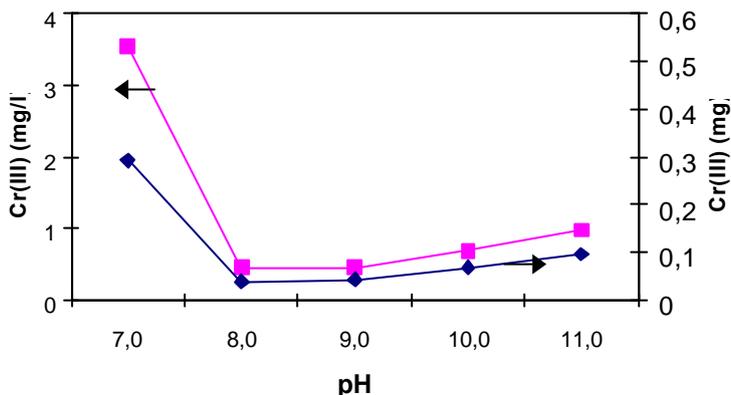
A figura 2 mostra que a conversão de Cr<sup>+6</sup> a Cr<sup>+3</sup> é função direta do dobro da quantidades ditas estequiometricamente necessárias para completar a reação. Essa regra foi observada de forma independente à variação da concentração das soluções de NaHSO<sub>3</sub> empregadas, na faixa de 20 a 44% (% pv). Acredita-se esse comportamento em relação ao NaHSO<sub>3</sub> esteja associado às perdas de SO<sub>2</sub> ativo tanto na etapa de preparação do reagente, quanto durante a reação propriamente dita. No caso particular do FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, o mesmo comportamento pode ser observado até uma conversão aproximada de 50%, à qual correspondeu, uma adição de reagente equivalente à estequiométrica necessária. A partir desse ponto, observou-se a formação de um gel de coloração marrom, a partir de pH 1,56, característico da formação de espécies hidróxi-hidratadas de ferro. Adições posteriores de reagentes inviabilizam o prosseguimento, causando um efeito de aumento exagerado da viscosidade, junto com uma diminuição da variação da conversão.

## 4.2 Etapa de Precipitação

A adição de NaOH ao sistema em no qual se usou o FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O como agente de redução torna a etapa de filtração quase que inviável, pela formação de um precipitado volumoso de difícil filtração, com elevada retenção de líquido, típico da mistura dos hidróxidos de Fe(OH)<sub>3</sub> e Cr(OH)<sub>3</sub>. A partir desses resultados obtidos e nossas observações, poder-se ia sugerir que o FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O não se mostra como o reagente mais adequado para o

tratamento de efluentes com altas concentrações de cromo hexavalente, principalmente quando se tem por meta a reciclagem do cromo (7).

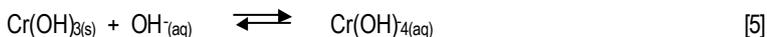
A Figura 3 mostra a influência do pH na precipitação do cromo, indicando a concentração e a quantidade de Cr(III) do filtrado para diferentes valores de pH.



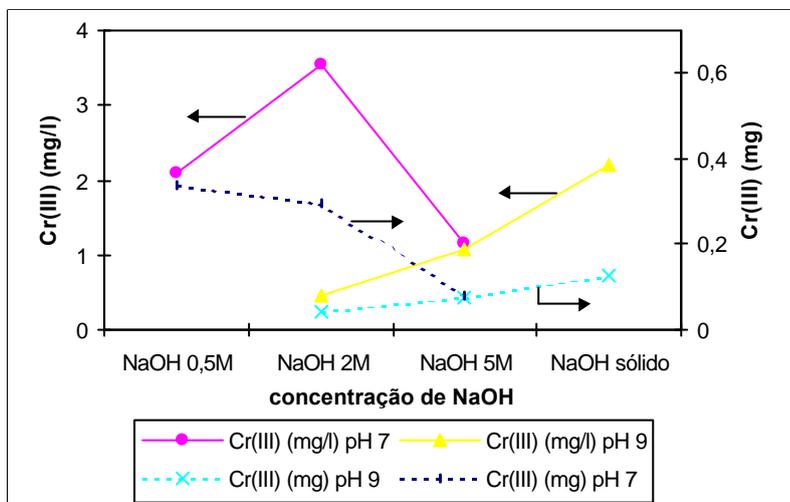
**Figura 3 – Influência do pH na precipitação do Cr(OH)<sub>3</sub>.**

A Figura 3 mostra que tem-se uma maior eficiência de remoção do Cr(III) na faixa de pH 8-9, sendo essa, então, a faixa ótima da precipitação do Cr(OH)<sub>3</sub>, com a obtenção de concentrações dentro dos limites de descarte. Observa-se, ainda, uma quantidade total de Cr(III) ligeiramente menor no filtrado no pH 8. Como os pH's 8 e 9 não apresentam diferenças no que se refere à concentração, conclui-se essa ser a faixa ótima operacional para a precipitação.

Para valores de pH acima de 9 temos um aumento da concentração de Cr(III) no filtrado causado provavelmente pelo favorecimento da formação do íon cromito segundo a reação de equilíbrio:



A figura 4 mostra os resultados do ensaio da influência da concentração de NaOH na precipitação em pH 7 e 9. A quantidade de cromo trivalente no



filtrado é expressa em termos da concentração de Cr(III) em mg/l como

**Figura 4 – Influência da concentração de NaOH na precipitação em pH 7 e 9.**

também Cr(III) total em mg.

Na figura 4, observando os resultados da quantidade de Cr(III) em mg para pH 7, notamos que quanto mais diluído o reagente utilizado (maior o volume de solução de NaOH utilizada), maior será a quantidade de Cr(III) no resíduo, como era de se esperar. Porém, em pH 9 os resultados não seguem essa lógica. Procurando possíveis explicações na literatura, foi achado que o mecanismo de precipitação do  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  não é tão simples quanto parece. Existe uma série de fatores que influenciam a formação do  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . As condições de concentração de NaOH e Cr(III), assim como o tempo de agitação e a temperatura são fatores intimamente ligados à natureza do sólido, à polimerização do  $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$  presente na solução e a formação do íon complexo de cromito, conforme observações feitas por outros pesquisadores (8).

## 5. CONCLUSÕES

O  $\text{FeSO}_4$  não se mostrou o agente mais adequado para reduzir o cromo hexavalente, pois o  $\text{Fe}^{+3}$  precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  junto com o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , dificultando sobremaneira a operação de reciclagem.

A quantidade mínima e necessária do reagente  $\text{NaHSO}_3$  para a total redução do cromo hexavalente corresponde ao dobro da quantidade estequiométrica calculada pela reação. Essa redução de  $\text{Cr}(\text{VI})$  para  $\text{Cr}(\text{III})$  pode ser realizada utilizando concentrações de bissulfito de sódio até 44% (% pv), sem que ocorram diferenças no que se refere à conversão. A reação de redução de cromo hexavalente para cromo trivalente é suficientemente rápida para que a conversão não seja afetada pela diferença de temperatura que resulta no uso de  $\text{NaHSO}_3$  mais concentrado ou menos concentrado.

Utilizando  $\text{NaOH}$  2M, obtemos uma precipitação otimizada na faixa de pH 8-9, obtendo inclusive um filtrado, cuja concentração de  $\text{Cr}(\text{III})$  é de 0,5 mg/l (abaixo dos limites de descarte estabelecidos). O uso de  $\text{NaOH}$  sólido não se mostrou como o mais adequado para essa precipitação

Parâmetros como temperatura, velocidade de agitação, concentração da solução e do agente precipitante, são alguns dos fatores que influenciam diretamente o processo de precipitação do  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ , assim como a formação do íon cromito ou a polimerização do  $\text{CrOH}^{+2}(\text{aq})$

## 6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao CETEM pelas facilidades oferecidas para a execução do trabalho. Ao CNPq/PBIC pelo suporte financeiro e aos colegas do DME pelo ambiente favorável. Ao DQA, em especial à DSc Isabel C. Fraga pelo apoio analítico e aos orientadores pelas discussões técnicas.

## BIBLIOGRAFIA

- RASMUSSEN, M. D., AKINC, HUNTER M., (1995). "Processing of yttria powders derived from hydroxide precursors", *Ceramics International*, vol. 11, nº 2, p. 51-55.
- RHODES, W. H. (1981). "Agglomerate and particle size on sintering yttria-stabilized zirconia", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 64, nº 1.

- SORDELET, D., AKINC, M., (1988). "Preparation of spherical, monosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursors particles", J. Colloids and Int. Sci. vol. 122, n° 1, p. 47-59.
- UMEDA, K., ABRÃO, A. (1975). "Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras-raras por precipitação homogênea com uréia-água oxigenada", Instituto de Energia Atômica, vol. 382.