

## SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS METAIS PESADOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA

Vera Chepcanoff e Alcídio Abrão  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)  
Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)  
Caixa Postal 11049, 05508-900, SP, Brasil  
verachep@net.ipen.br

### RESUMO

Estudou-se o tratamento de uma amostra representativa de efluente de galvanoplastia contendo metais pesados, que são de extrema toxicidade e, entre estes, o cromo hexavalente, considerado cancerígeno. Procurou-se uma resolução prática para o grave problema de despejos industriais sem tratamento, indicando-se uma tecnologia de fácil aplicação, principalmente aos industriais de pequena e média empresa. Usou-se a técnica de troca iônica para a concentração e separação do Cr(VI) e dos cátions de metais pesados, pois esta permite sua operação em paralelo com a indústria. A água tratada, o cromo (na forma hexavalente) e os metais (na forma de cloretos ou sulfatos) recuperados podem ser usados novamente no processo da indústria, tornando o tratamento economicamente viável. O processo aqui descrito permite a recuperação total do cromo e de outros metais pesados.

**Descritores:** Resíduos Industriais, Cromo, Troca Iônica

### ABSTRACT

It was studied the treatment of a sample of electroplating wastewater containing heavy metals, which are extremely toxic and, among them, the hexavalent chromium, that is carcinogenic. It was used the ion exchange technique for the concentration and the separation of Cr(VI) and the cations of heavy metals, since this technique can be operated in parallel to the industry. The treated water, the recovered chromium (hexavalent form) and the recovered metals (in the form of chlorides or sulphates) can be used again in the industrial processes, making the treatment economically feasible. The process here described allows the total recovery of chromium and the other heavy metals.

**Key words:** Wastewater, Chromium, Ion Exchange

### INTRODUÇÃO

Neste início de milênio, a maior preocupação com o futuro do nosso planeta e da humanidade, com certeza refere-se ao controle da poluição e à proteção do meio ambiente. Hoje sabemos que a água não é uma fonte inesgotável e, por isso, dia a dia torna-se um bem cada vez mais precioso.

A ocorrência natural de sais de metais pesados é muito rara. Quando estes compostos são encontrados no meio ambiente aquático têm origem em atividades industriais. Estes compostos são introduzidos no meio ambiente por meio de efluentes não tratados de indústrias na área de curtumes, metalurgia, corantes, explosivos, cerâmicas, tintas, têxteis e indústria de extração e beneficiamento de carvão.

Cerca de 29% dos efluentes tóxicos provêm de indústrias de acabamento de metais. Assim, os efluentes de galvanoplastia devem ser apropriadamente tratados, pois contêm metais pesados como crômio, cobre, zinco, níquel, cádmio, chumbo e, também, ácidos, álcalis e cianetos.<sup>1</sup>

No caso do crômio, seus dois estados primários de oxidação – Cr(III) e Cr(VI) – diferem significativamente nas suas propriedades biológicas, geoquímicas e toxicológicas. Enquanto o Cr(III) é considerado essencial aos seres vivos para o perfeito funcionamento do metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas, o Cr(VI) (cromatos e dicromatos) é extremamente tóxico aos humanos e uma ameaça ao meio ambiente. Por ser cancerígeno e um forte agente oxidante provoca pneumonia química, perfuração no septo nasal, câncer pulmonar e dermatites.<sup>2</sup>

Desde sua descoberta, o crômio é usado em laboratórios químicos, tratamento de couro, indústrias de acabamento de metais e de pigmentos. O crômio metálico é estável sob condições normais, insolúvel em água, altamente resistente ao calor, à corrosão e à abrasão e, diferentemente de muitos materiais industriais, este metal pode ser manuseado segura e facilmente sem precauções especiais. Por suas principais propriedades mecânicas, de dureza e resistência ao atrito e químicas, de resistência à corrosão e ao desgaste, o crômio é largamente empregado nas indústrias de metais. Seus sais são empregados em curtumes, pigmentos e muitas outras aplicações.

A metodologia da eletrodeposição de crômio pouco mudou nos últimos oitenta anos. Ela se baseia na eletrólise de um sal de Cr(VI) e a deposição de crômio elementar na peça a ser protegida ou decorada (geralmente de aço, ou ferro recoberto por zinco ou cobre), resultando em maior dureza, resistência ao desgaste e embelezamento da peça.

Ainda um outro problema resulta do sistema eletrolítico. Os anodos usados geralmente na eletrólise com cromato são ligas estanho-chumbo, que também se deterioram, passando parte dos metais para a solução, que também são despejadas sem tratamento.

Para indústrias de galvanoplastia, os métodos convencionais de tratamento de rejeitos líquidos consistem na destruição do cianeto por oxidação, redução do crômio hexavalente a trivalente, neutralização e precipitação dos metais com hidróxidos e posterior sedimentação para remoção de sólidos suspensos. A precipitação dos metais como hidróxidos torna difícil sua recuperação e, na maioria dos casos, economicamente inviável.<sup>3</sup>

Este trabalho apresenta um estudo para o tratamento de efluentes industriais de galvanoplastia pela técnica da troca iônica, processo que requer poucos equipamentos, é de fácil operação, ocupa pouco espaço, tem alta eficiência e pode ser operada à temperatura ambiente. Em indústrias de galvanoplastia, ainda, pode ser usada em paralelo com a indústria em operação, possibilitando o reuso dos metais e da água recuperados, sem riscos ao meio ambiente e tornando economicamente viável sua aplicação.

O trabalho foi desenvolvido com uma amostra de rejeito líquido cedido por uma indústria de médio porte instalada na cidade de Mauá, São Paulo, a partir de agora denominada solução estudo. Neste caso, o rejeito é diretamente despejado no esgoto, sem qualquer tratamento, o que é situação comum na maioria das indústrias de pequeno e algumas de médio porte no nosso país. Esta solução tem pH 2,5, densidade de 1,027 g mL<sup>-1</sup> e, a análise por fluorescência de raio X indicou a presença de Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Sn(II), Pb(II) e Zn(II), além do Cr(VI). Não foi detectada a presença de cianeto.

Para o tratamento de águas residuais, desmineralização ou desionização, o líquido deve primeiro passar por um leito de resina fortemente ácida, para a retenção dos cátions. Os ânions podem então ser removidos por uma resina básica, pois o efluente da resina catiônica é normalmente acidificado e a resina aniônica neutraliza os ácidos e retém os ânions. Os metais, eluídos na forma de cloretos ou sulfatos, podem voltar ao tanque de tratamento da indústria para serem reusados.

Com relação ao estabelecimento de normas e padrões de qualidades de águas tem-se a Resolução CONAMA Nº 20, editada em 18 de julho de 1986 pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente; a portaria nº 0013 da Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) e o Decreto 8.468, de 8 de setembro de 1976, do Governo do Estado de São Paulo, assim como a Organização Mundial de Saúde (OMS). Tem-se como limite máximo as concentrações:  $0,05 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$  de cromo total em águas de manancial e de abastecimento;  $1,0 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$  para o cobre,  $5,0 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$  para o zinco e  $1,0 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$  para o níquel.<sup>4,5</sup>

A análise espectrofotométrica do cromo (VI) por 1,5 difenilcarbazida (DPC) foi escolhida por ser um método seletivo, relativamente rápido, de baixo custo e é recomendado pela literatura como método padrão.<sup>6</sup> O cromo(VI) em solução ácida (dicromato) forma com a DPC um complexo violeta solúvel. O complexo é formado rapidamente (mais ou menos 10 minutos para completar a reação) e tem uma absorvância alta em 540 nm, o que permite uma análise altamente seletiva e sensível,<sup>7,8</sup> com limite de detecção de  $10 \text{ ng mL}^{-1}$ .

Para a análise de cromo em soluções concentradas fez-se a titulação com Fe(II) e difenil sulfonato de bário como indicador.

## OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a busca de uma tecnologia simples e eficaz para o confinamento de metais pesados contidos em soluções residuárias industriais e o seu reaproveitamento pela mesma indústria geradora. Ênfase especial será dada à separação e ao reaproveitamento do cromo hexavalente e ao retorno de água para reuso na própria indústria. A separação e confinamento de outros metais pesados, para posterior reaproveitamento, também é parte do objetivo.

Neste trabalho procurar-se-á indicar a tecnologia mais conveniente para ser colocada em prática para as indústrias com os problemas aqui indicados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram todos de grau P.A.; as soluções estoque, padrão e eluentes foram preparadas com água desionizada. As soluções-padrão foram preparadas por diluição de soluções-estoque nas concentrações desejadas.

- Solução estoque de dicromato:  
[Cr(VI)] =  $1 \text{ g L}^{-1}$
- Solução de 1,5-difenilcarbazida (DPC):  
(0,25g/50mL acetona)
- Solução de sulfato de Fe(II) amoniacal 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5%(v/v).
- Solução de difenil sulfonato de bário 0,2% em solução aquosa.

As resinas usadas para o enchimento das colunas foram medidas e pesadas a seco. A seguir foram lavadas com água desionizada para a eliminação de finos e deixadas em água para seu inchamento.

*Resinas:* aniônica fraca Amberlite IRA 67 RF; aniônica forte Amberlite IRA 410; catiônica forte Amberlite IR 120; catiônica forte Dowex 50W-X8.

Usando-se diluições da solução estoque de Cr(VI) prepararam-se soluções padrão, de diferentes concentrações de Cr(VI), as quais foram acidificadas com ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , para ter-se pH~1. Usando-se DPC (difenilcarbazida 0,25g/50mL acetona) como reagente colorimétrico, registraram-se curvas padrão usando um espectrofotômetro Micronal B380, com leituras em 540 nm.

Nos experimentos realizados com a solução estudo e resina aniônica, a carga da coluna era suspensa assim que fosse detectado Cr(VI) no efluente. Os testes de detecção de presença de Cr(VI) nos efluentes das colunas de troca iônica foram feitos com DPC em papel de filtro. Os efluentes foram acidificados com gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Uma gota do efluente ácido da coluna de troca iônica é adicionada à

fita de papel de filtro seguida de uma gota de DPC. Decorridos alguns minutos, a presença de Cr(VI) é visualizada pela cor violeta.

A análise quantitativa de Cr(VI) foi feita também por titulação com solução de sulfato de Fe(II) amoniacal 0,1 mol L<sup>-1</sup>, usando solução de difenil sulfonato de bário 0,2% em solução aquosa como indicador<sup>9</sup>.

A oxidação do Cr(III) presente na solução estudo foi feita com NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção de 0,1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% para cada 100 mL de NaOH, em pH~12. O mesmo procedimento foi usado para a eluição do Cr(III) retido em resina catiônica - eluído na forma de Cr(VI)<sup>10</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciou-se o estudo de separação do cromo hexavalente contido nas águas residuárias da indústria de galvanoplastia usando-se resina aniônica fraca.

Logo se identificou um primeiro problema: a tendência de formação de incrustações na fase resina, muito provavelmente devido à formação de precipitados de cromatos de níquel, cobre, chumbo (PbCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e estanho (Sn(Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) também presentes no efluente industrial. Mesmo fazendo-se a carga da resina com a solução de trabalho diluída com água (FD = 1:4), observou-se zona de precipitado colorido no topo da resina, dificultando o trabalho de carga do próprio cromato. Após lavar o leito de resina com água e proceder à eluição com hidróxido de sódio, observava-se dificuldade de eluição do cromato e muito provavelmente a precipitação de níquel e cobre, agora na forma de seus hidróxidos.

Decidiu-se então usar resina aniônica forte. Manteve-se o mesmo pH da amostra (2,5), pois para qualquer adição de hidróxido havia a formação de precipitados.

A recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte foi de 98,83% mas o alto volume de eluente (NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>) necessário para isto torna este processo inviável.

Para contornar os problemas acima descritos passou-se a usar as resinas catiônicas fortes. Pode-se carregar a coluna com a solução como recebida da indústria, sem necessidade de diluição. Os cátions nela presentes, como o próprio Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Sn(II), Pb(II) e Zn(II) são retidos pela resina. Todo o cromo(VI) passa para o efluente, agora livre dos cátions metálicos. Esta solução de cromato pode voltar diretamente ao processo industrial, podendo-se reacter sua concentração em cromo(VI) por nova adição de cromato.

Fazendo-se a amostra percolar um leito de resina catiônica e seu efluente percolar um leito de resina aniônica, teve-se como efluente final água livre de metais, incolor, inodora e de pH~6, em condições de ser reutilizada no processo industrial.

Os metais, após a saturação da resina catiônica, são eluídos com ácido sulfúrico ou clorídrico a 1 mol L<sup>-1</sup> e reaproveitados na própria indústria como sulfatos ou cloretos. Dependendo da concentração de Cr(III) na solução industrial original, este poderá ser eluído seletivamente, na forma de cromato, usando-se hidróxido de sódio contendo água oxigenada.

Este processo se confirmou como o mais conveniente e prático, podendo ser posto em prática por qualquer indústria de porte pequeno ou grande, seja de galvanoplastia ou de curtume. Em todas se evita o problema do despejo de rejeitos contendo metais pesados e tóxicos, especialmente o cromo na forma de seus sais hexavalentes (cromatos e dicromatos).

Um fator importante na indústria galvânica é o tratamento das soluções eletrolíticas, para aumentar a vida útil destas, a eficácia e a qualidade do processo, diminuindo o custo operacional (menor gasto de energia elétrica, menor consumo de água, menor geração de efluentes). A solução de banho é bombeada diretamente do tanque de processo, passa por uma unidade de tratamento e retorna diretamente ao tanque. O tratamento, quando utilizado o método de troca iônica, é feito concomitantemente ao processo, podendo operar continuamente ou não, dependendo da

necessidade da instalação. A regeneração das resinas também se processa com a indústria em funcionamento.<sup>11</sup>

O tratamento das águas de lavagem e sua reutilização tem como principal finalidade a redução de custo do processo, pois obtém-se assim um menor consumo de água, redução do custo da taxa de esgoto e do porte da instalação de tratamento dos efluentes.

#### AGRADECIMENTO

Ao CNPq pelo apoio financeiro recebido durante o trabalho.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAPARI, N.; IDRIS, A.; HAMID, N.H.A. 1996. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. *Desalination*, v. 106, p. 419-422.
- [2] MERTZ, W. 1969. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, v. 49, p. 163-239.
- [3] CETESB, Tratamento de resíduos líquidos da pequena indústria – galvanoplastia. São Paulo: 1985.
- [4] BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução do nº 20, de 18/06/86, D.O.U., de 30/07/86, Brasília.
- [5] BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 36 de 19/01/90, D.O.U., de 23/01/90, Brasília.
- [6] STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 1989. In: Colorimetric method. 17<sup>th</sup> Edition. p. 3-91.
- [7] JÆRGENSEN, S.S. e REGITANO, M.A.B. 1980. Rapid determination of chromium(VI) by flow injection analysis. *Analyst*, v. 105, p. 292-295.
- [8] SULE, P.A.; INGLE, Jr, J.D. 1996. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. *Analytica Chimica Acta*, v. 326, p. 85-93.
- [9] VOGEL, A.I. 1992. *Química Analítica Quantitativa*, 5. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., São Paulo.
- [10] PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R.; TIRAVANTI, G. 1995. Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 34, p. 2612-2617.
- [11] PAJUNEN, P. Hard chrome bath purification and recovery using ion exchange. *Metal Finish.*, p. 40-45, November, 1995

INSTITUTO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/INEN