



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS
ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES DE TRABALHO
E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR
TROCA IÔNICA**

VERA CHEPCANOFF

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E
OUTROS ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES
DE TRABALHO E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE
GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA**

VERA CHEPCANOFF



Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear -
Materiais

Orientador:

Dr. Alcídio Abrão

São Paulo
2001

Aos meus pais, por toda uma vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Dr. Alcídio Abrão, pela orientação e confiança depositada durante o trabalho.

À Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, pelo apoio e carinho.

À Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho, pelas valiosas opiniões.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro recebido durante o trabalho.

Aos colegas do IPEN, pelo incentivo e apoio.

À Helena Cristina e Lucio Manosso, pela amizade.

Aos meus pais, filhos e amigos, pelo amor, incentivo e paciência.

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES DE TRABALHO E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA

Vera Chepcanoff

RESUMO

Fez-se o estudo de uma amostra representativa de efluente de galvanoplastia contendo metais pesados, que são de extrema toxidez e, entre estes, o crômio hexavalente (cromato) considerado cancerígeno. Neste estudo optou-se pela aplicação da tecnologia de troca iônica, tendo sido experimentados três tipos de resinas: aniônica fraca, aniônica forte e catiônica forte. 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. Os estudos mostraram que o uso de resina catiônica forte é superior ao emprego de resinas aniônicas, permitindo a separação do crômio hexavalente em primeiro lugar, num efluente que pode ser diretamente reciclado pela indústria. A solução residuária é percolada diretamente na resina catiônica, sem qualquer ajuste de concentração ou de pH. Dispensa eluição, pois o cromato já sai no efluente. Os demais metais, como cobre, níquel, ferro, zinco e cobalto, são concentrados no leito da resina e depois eluidos conjuntamente, podendo também ser reaproveitados. Para a parte analítica adaptou-se um procedimento de identificação de Cr(VI) e análise de soluções de baixa concentração neste elemento usando-se difenilcarbazida. Para a análise de cromato em soluções concentradas fez-se a titulação com Fe(II) e difenil sulfonato de bário como indicador.

SEPARATION AND RECOVERY OF CHROMIUM AND ACCOMPANYING ELEMENTS FROM A WORK SOLUTION AND ELECTROPLATING WASTE BY ION EXCHANGE TECHNOLOGY

Vera Chepcanoff

ABSTRACT

It is reported here an investigation of a representative wastewater sample solution from a local electroplating industry aiming to reduce the environmental contamination. This sample contains heavy metals extremely toxic, especially hexavalent chromium (chromate), which is considered carcinogenic. In this study the chosen technology was ion exchange. Three types of ion exchangers were experimented: weak base resin, strong anionic resin and strong cationic resin. It was envisaged a practical resolution for the serious problems of industrial waste disposal of contaminated solutions without any treatment and it was researched for a technology of easy application, mainly, to be applied to small and medium size industries. The results of this study showed a better performance of the strong cationic ion exchanger than both types of anionic resins. This choice allowed at first the separation and recovery of chromium (chromate) as the effluent of the cationic resin. This effluent can be recycled directly to the industrial electroplating process. To achieve this situation, the waste solution was percolated directly through the cationic ion exchanger; any dilution or pH adjustments were not necessary. The accompanying elements like copper, nickel, iron, zinc and cobalt were retained and concentrated onto the cationic exchanger bed and then eluted as a group. Their individual separation, if necessary, can be further done. The identification test for Cr(VI) and its analysis in low chromium concentration solutions were made by the use of diphenylcarbazide. For more concentrated chromium solutions, the analysis by the titration with Fe(II) and diphenylamine as internal indicator was employed.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	4
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
2.1. Crômio	5
2.2. Indústrias de galvanoplastia	11
2.2.1. Uso do crômio em galvanoplastia	14
2.2.2. Rejeitos de galvanoplastia reaproveitados como sub- produtos	15
2.2.3. Uso de cromato em torres de resfriamento	15
2.2.4. Métodos para confinamento de crômio e outros metais	16
2.3. Indústrias de curtumes	17
3. A TROCA IÔNICA	20
4. PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1. Equipamentos	28
4.2. Materiais e reagentes	28
4.3. Métodos analíticos	29
4.4. Padrões e soluções	31
4.5. Curvas padrão de Cr(VI).....	32

4.6. Arranjo experimental	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Retenção de Cr(VI) em resina aniônica fraca	37
5.2. Retenção de Cr(VI) em resina aniônica forte	38
5.3. Tratamento da solução estudo	38
6. CONCLUSÕES	50
6.1. Conclusão	50
6.2. Recomendação para a aplicação da metodologia	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES DE TRABALHO E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA

CAPÍTULO 1

1. 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.

As indústrias somam uma parcela de grande responsabilidade pela contaminação das águas com o despejo irresponsável de rejeitos líquidos na rede de esgoto ou diretamente em riachos e rios. Entre os elementos químicos nocivos, os metais pesados são de extrema toxidez e, entre estes, o crômio (VI), de alto risco para o ser humano. Os compostos de metais pesados são reconhecidamente tóxicos e alguns deles apresentam riscos de câncer, afetando a qualidade dos recursos hídricos e meio ambiente.

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 através de efluentes não tratados de indústrias na área de curtumes, metalurgia, corantes, explosivos, cerâmicas, tintas, têxteis e indústria de extração e beneficiamento de carvão.

A concentração total de um elemento químico não é um dado suficiente para avaliar seus efeitos sobre os seres vivos e meio ambiente pois, dependendo

de sua forma físico-química (especificação), tem-se diferentes graus de toxicidade, de solubilidade, taxa de absorção por seres vivos e reações de complexação.

No caso do crômio, o Cr(III) é tido como micronutriente e atua no metabolismo humano da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos; o Cr(VI), um oxidante forte, provoca pneumonia química, perfuração no septo nasal, câncer pulmonar e dermatites (MERTZ, 1969).

A pele, os sistemas respiratório e gastrointestinal são as vias de contaminação dos seres vivos por metais tóxicos. A absorção de crômio pela pele depende do tipo de composto, sua concentração e tempo de contato. Os cromatos solúveis são adsorvidos pela respiração e, por difusão, alcançam o trato gastrointestinal. Os compostos de crômio hexavalente precipitam proteínas e têm ação irritante. Seus principais efeitos tóxicos ocorrem na pele, nas membranas mucosas e nos pulmões. Lesões renais e nervosas foram descritas após ingestão de dicromato de potássio.

Ainda hoje, indústrias de galvanoplastia e de curtumes usam o Cr(VI) nos seus processos e grande parte delas não toma os devidos cuidados na eliminação de seus despejos líquidos e/ou sólidos.

A galvanoplastia é constituída por uma seqüência de banhos químicos (processo de limpeza: desengraxantes, decapantes e lavagem das peças) e eletroquímicos (revestimento metálico das peças), seguidos por lavagens. Os despejos destas indústrias podem ser concentrados (despejo periódico das águas de processo) e diluídos (águas de lavagem das peças, de lavagem do piso e de purgas de equipamentos).

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 (SAPARI et al. 1996).

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. Além disso, sistematicamente certa quantidade de metais fica retida nos sólidos suspensos presentes no efluente final do tratamento (por causa do arraste do sobrenadante).

Processos de concentração e separação, tais como a troca iônica, extração líquido-líquido, eletrólise e osmose reversa dão melhores resultados no tratamento de efluentes industriais (CHMIELEWSKI et al. 1997). A troca iônica é usada nas indústrias de galvanoplastia pois os cátions metálicos, ácidos e bases usados são compostos inorgânicos, ionizados na água e podem ser removidos por este processo. As resinas trocam íons (H^+) por íons de carga positiva (resina catiônica) e os íons (OH^-) por sulfatos, cromatos e cloretos (resina aniônica). Como a quantidade de (H^+) e (OH^-) é balanceada, o resultado do tratamento de soluções diluídas e águas impuras por troca iônica leva à água relativamente pura (água desmineralizada no caso de águas municipais, por exemplo) e é economicamente viável quando o processo é empregado para a recuperação e reuso dos metais contaminantes e da água circulante na indústria.

A caracterização de uma amostra de rejeito industrial é dificultada por uma série de fatores como o efeito matriz, a presença de interferentes, a concentração muito baixa de certos elementos e, também, por ser grande o número de técnicas de detecção que só quantificam o total, não especificando as espécies.

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, tornando economicamente viável sua aplicação.

1.1. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o tratamento de uma amostra real de rejeito de galvanoplastia com o uso da técnica de troca iônica visando:

- A obtenção de um efluente livre de metais pesados, para o reaproveitamento deste como água de lavagem no processo da indústria ou para sua liberação segura na rede de esgoto
- Especial ênfase à separação de cromo hexavalente, para seu reuso como tal ou, por redução, como cromo trivalente.
- A separação e concentração de cátions dos metais pesados para posterior reaproveitamento.
- O uso de difenilcarbazida como reagente colorimétrico, tanto para testes qualitativos de controle durante o processo de separação de Cr(VI), como para a análise espectrofotométrica.

O trabalho foi desenvolvido com uma amostra de rejeito líquido cedido por uma indústria de médio porte instalada na cidade de Mauá, S.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.

CAPÍTULO 2

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. CRÔMIO

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. Assim, tornou-se um componente essencial em vários materiais industriais (aço inoxidável, super ligas, ligas de alumínio, filme fino), em vários segmentos da indústria (produção de disco rígido para computadores, circuitos integrados, telas de cristal líquido, etc.). Seus sais têm muitas aplicações. Um exemplo recente é no uso de bafômetros portáteis e descartáveis, que consistem em pequenos tubos contendo uma mistura de solução aquosa de dicromato de potássio e sílica, umedecida com ácido sulfúrico. A detecção de etanol é visual, pois a reação que ocorre é a oxidação de álcool a aldeído e a redução do dicromato a crômio (III), ou mesmo a crômio (II). A coloração inicial é amarelo-alaranjada, devido ao dicromato, e a final é verde-azulada, visto ser o crômio (III) verde e o crômio (II) azul.

O crômio é encontrado na natureza principalmente na forma do minério cromita – $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – e seus principais produtores são: África do Sul, antiga União Soviética, Turquia, Albânia, Filipinas, Finlândia e Índia.

Os dois estados primários de oxidação deste elemento – 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.

Por suas principais propriedades mecânicas, de dureza e resistência ao atrito, e químicas, de resistência à corrosão e ao desgaste, o cromo é largamente empregado nas indústrias de metais. Seus sais são empregados em curtumes, pigmentos e muitas outras aplicações.

O cromo é utilizado na indústria como:

- Óxido de Cr(III) - Cr_2O_3 - em galvanoplastia e na produção de fitas magnéticas.
- Cromato de chumbo - PbCrO_4
Cromato de potássio - K_2CrO_4
Cromato de zinco - ZnCrO_4
Empregados como pigmentos.
- Cromato de potássio – na produção de pigmentos, em processos fotomecânicos e na preservação de madeira.
- Cromato de sódio – Na_2CrO_4 - na produção de pigmentos, de ácido crômico, na preservação de madeira e no curtimento de couros.
- Cromato de cálcio – CaCrO_4 - como inibidor de corrosão e como pigmento.

Emissões atmosféricas apresentam uma maior proporção de cromo no estado trivalente; os efluentes líquidos de indústrias de eletrodeposição, curtumes e outros representam uma maior preocupação em relação ao cromo no estado hexavalente.

O cromo trivalente forma muitos complexos com um grande número de ligantes inorgânicos e orgânicos. O Cr(III) não complexado é solúvel em meio ácido – $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, precipita na forma de hidróxido em soluções alcalinas e, por

ser lenta a sua cinética de troca de ligação, é parcialmente inerte ao meio ambiente e de baixa toxicidade para o sistema biológico (PANTSAR-KALLIO e MANNINEN, 1996).

Dependendo do pH, o crômio hexavalente predomina preferencialmente como (TANDON et al. 1984):

- Ácido crômico (H_2CrO_4), em pH menor que 1.
- Íons hidrogenocromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), em pH entre 2 e 6.
- Íons cromato (CrO_4^{2-}), em pH maior que 6.

Com relação ao estabelecimento de normas e padrões de qualidades de águas tem-se a Resolução CONAMA N° 20, editada em 18 de julho de 1986 pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente; a portaria n° 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 crômio 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, como mostram as tabelas a seguir.

TABELA 1 - Limites de Liberação de Contaminantes Químicos em Efluentes, segundo a Legislação Federal (CONAMA nº20)

CONTAMINANTES	CONCENTRAÇÃO ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)
Amônio	5,0
Arsênio total	0,5
Bário	5,0
Boro	5,0
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Crômio hexavalente	0,5
Crômio trivalente	2,0
Estanho	4,0
Índice de fenóis	0,5
Ferro solúvel	15,0
Fluoretos	10,0
Manganês solúvel	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Prata	0,1
Selênio	0,05
Sulfetos	1,0
Sulfitos	1,0
Zinco	5,0
Compostos organofosforados e carbamatos totais	1,0
Sulfeto de carbono	1,0
Tricloroetano	1,0
Clorofórmio	1,0
Tetracloroeto de carbono	1,0
Dicloroetano	1,0
Compostos organoclorados não listados acima	0,05

TABELA 2 - Limites de Liberação de Contaminantes Químicos em Efluentes, segundo a Legislação Estadual (SEMA, portaria nº 0013).

CONTAMINANTES	CONCENTRAÇÃO (x10⁻³g L⁻¹)
Arsênio	0,2
Bário	5,0
Boro	5,0
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Crômio hexavalente	0,5
Crômio total	5,0
Estanho	4,0
Fenol	0,5
Ferro solúvel	15,0
Fluoretos	10,0
Manganês solúvel	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Prata	0,02
Selênio	0,02
Zinco	5,0

TABELA 3 – Valores máximos permissíveis dos componentes inorgânicos, em água potável, segundo a Portaria Nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde.

COMPONENTES QUE AFETAM A SAÚDE	CONCENTRAÇÃO (x10⁻³g L⁻¹)
Arsênio	0,05
Bário	1,0
Cádmio	0,005
Chumbo	0,05
Cianetos	1,0
Crômio total	0,05
Mercúrio	0,001
Nitratos	10
Prata	0,05
Selênio	0,01

COMPONENTES QUE AFETAM A QUALIDADE ORGANOLÉPTICA	CONCENTRAÇÃO (x10⁻³g L⁻¹)
Alumínio	0,2
Cloretos	250
Cobre	1,0
Ferro total	0,3
Manganês	0,1
Sulfatos	400
Zinco	5,0

2.2. INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA

As indústrias de galvanoplastia têm por objetivo o tratamento de metais e plásticos para se obter:

- Proteção contra a corrosão,
- Aumento de espessura de certas peças,
- Melhor resistência mecânica,
- Embelezamento e durabilidade das peças.

O processo industrial, em suma, pode ser dividido em duas etapas:

- Limpeza da peça (desengraxamento e decapagem), para eliminar óleos e graxas de sua superfície e remover a camada oxidada. Matérias-primas passíveis de serem usadas: solventes orgânicos, sais e detergentes, soluções alcalinas, solventes e umectantes, eletrólitos, ácidos (sulfúrico, clorídrico, nítrico, fluorídrico e fosfórico) e álcalis (hidróxido de sódio).
- Aplicação da camada metálica propriamente dita, com diferentes metais para diferentes propósitos. Os mais usados, sua finalidade e matéria-prima são (CETESB, 1985):
 - Crômio: dureza, resistência ao desgaste e embelezamento da peça; a partir de ácido sulfúrico e anidrido do ácido crômico.
 - Níquel: proteção da peça e proporcionar uma base para a cromeação; a partir de sulfato de níquel, cloreto de níquel, sulfamato de níquel e sais de amônio.

- Zinco: resistência à corrosão e embelezamento da peça; a partir de sulfato de zinco, cloreto de zinco, sulfato alcalino, ácido bórico, sais de alumínio, cloretos de zinco, sódio e alumínio, óxidos ou cianetos de sódio e hidróxido de sódio.
- Cádmio: resistência à corrosão e embelezamento da peça; a partir de óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio.
- Cobre: embelezamento da peça; a partir de sulfato de cobre, ácido sulfúrico, tiouréia e umectantes, fluorborato de cobre, ácido bórico, cianeto de sódio, cianeto de cobre, bissulfito de sódio, carbonato de sódio e tartarato de sódio e potássio.

Na tabela 4 tem-se as concentrações medidas dos metais mais usados nas soluções eletrolíticas e nas águas de lavagem detectadas nas indústrias de galvanoplastia.

Os valores apresentados estão muito acima dos limites legais, caracterizando a necessidade de tratamento de efluentes em toda e qualquer indústria de galvanoplastia.

Um outro 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 (PAJUNEN, 1995).

TABELA 4 – Concentrações usuais em soluções eletrolíticas e águas de lavagem em galvanoplastia. (Fonte: CETESB, 1985).

BANHO		CONC. NO BANHO ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)	CONC. NA LAVAGEM ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)
Ni		82.000	170 a 860
Cr		207.000	430 a 2.160
Cu (pirofosfato)		30.000	60 a 310
Cu		12.400	2,8 a 14
CN		28.000	58 a 290
Cu (ácido)		51.500	107 a 535
Cd		23.000	48 a 240
CN		57.700	120 a 600
Zn		33.800	70 a 350
CN		48.900	100 a 510
Sn (Alk)		53.000	110 a 550
Latão	Cu	21.000	44 a 220
	Zn	5.250	11 a 55
	CN	47.500	99 a 495
Ag		24.600	51 a 255
CN		21.800	45 a 225

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.

Algumas indústrias optam hoje por trabalhar com o Cr(III), o que reduz os gastos com o tratamento de efluentes. Para isto, é necessário um cuidado especial com as concentrações de Zn, Cu e Ni, considerados contaminantes das soluções eletrolíticas, que acarretam problemas de controle de qualidade no processo (WOODLE e HOSEA, 1997).

2.2.1. USO DO CRÔMIO EM GALVANOPLASTIA

O uso de sais de cromo em eletrodeposição deste metal tem enorme importância. Este processo teve início nos anos 1920 e sua importância e uso vêm crescendo continuamente. A eletrodeposição pode ser feita com sais de Cr(III) ou Cr(VI), neste caso usando-se soluções de cromatos. Esta modalidade é a preferida ainda hoje, apesar de os comprometimentos do Cr(VI) com relação à saúde pública.

A metodologia da eletrodeposição de cromo pouco mudou nos últimos oitenta anos. Ela se baseia na eletrólise de um sal de Cr(VI) e a deposição de cromo elementar na peça a ser protegida ou decorada. Estas peças geralmente são de aço, ou então ferro recoberto por zinco ou cobre, sobre as quais se deposita então uma camada de cromo metálico.

Uma das desvantagens da galvanoplastia com cromato é que as soluções devem ser aquecidas até 50°C, possibilitando a contaminação do ambiente de trabalho com pequenos aspergimentos da solução, a qual pode ser nociva ao nariz e ao sistema respiratório, ofendendo as mucosas.

Uma outra desvantagem, também significativa, é o problema da disposição do cromo residual. Uma tecnologia usada para isto, em vários países, é a redução do cromato com dióxido de enxofre antes da conversão do cromo em hidróxido de cromo(III) por tratamento alcalino. Indústrias pequenas, especialmente em nosso país, não fazem este tratamento. Geralmente estas soluções diluídas contendo Cr(VI) são simplesmente dispostas sem tratamento e com o risco ambiental de causar doenças, por exemplo, a ulceração da pele. As soluções iniciais de trabalho têm uma concentração da ordem de 200 g L⁻¹ em Cr, das quais são geradas soluções muito mais diluídas, não dispondo o pequeno industrial de tecnologia para o seu reaproveitamento. Neste particular, os sais de Cr(III) são muito menos tóxicos e não tão nocivos ao meio ambiente.

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.

2.2.2. REJEITOS DE GALVANOPLASTIA REAPROVEITADOS COMO SUB-PRODUTOS.

Atualmente, com os cuidados voltados para a conservação do meio ambiente e à saúde pública, várias áreas que antes faziam despejos sem tratamento, estão se preparando para o tratamento de resíduos e sua transformação econômica em subprodutos. Exemplos são as áreas de minas de carvão (águas ácidas), bebidas, queijo, ferro e aço, veículos, não-ferrosos, petróleo, papel, açúcar, têxteis, galvanoplastias e curtumes.

A indústria de galvanoplastia e eletrodeposição de uma maneira geral geram produtos residuais tóxicos, incluindo-se aí sais de cromo, níquel, cobre, cádmio, zinco, prata, chumbo, estanho e cianetos.

A tecnologia de troca iônica é hoje um forte auxiliar para a recuperação destes elementos de valor, antes despejados sem o devido tratamento.

2.2.3. USO DE CROMATO EM TORRES DE RESFRIAMENTO

Compostos de cromo hexavalente são usados em torres de resfriamento. Estas torres fazem o resfriamento de ar condicionado, ventilação e outros equipamentos. Estas torres encontram-se instaladas na indústria, em hospitais, hotéis, shopping centers e edifícios comerciais.

Nos Estados Unidos este tipo de tratamento já está condenado. Acredita-se que há escape de cromato para o meio ambiente, contaminando-o e prejudicando o padrão de vida da população, principalmente apresentando risco de câncer de pulmão. Contudo, nos equipamentos de circuito fechado não ocorre o citado risco, sendo permitido o seu uso.

2.2.4. MÉTODOS PARA CONFINAMENTO DE CRÔMIO E OUTROS METAIS

O método mais convencional de remoção de metais pesados em efluentes industriais é precipitação como hidróxidos sob condições adequadas de pH. No caso específico de cromo(VI) é necessária uma redução química prévia a cromo(III) usando metabissulfito de sódio, dióxido de enxofre, sulfato de ferro(II) ou outro agente redutor. Recomenda-se que a redução do Cr(VI) a Cr(III) seja feita em meio levemente ácido, a pH aproximadamente 2 para posterior precipitação como hidróxido em uma faixa de pH de 8 a 9. No entanto, este método de precipitação química muitas vezes não consegue atingir a concentração padrão de efluente, que no caso de cromo(VI) é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Outros métodos para a diminuição da concentração de metais pesados em efluentes industriais são: precipitação como sulfetos, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, troca iônica em resinas aniônicas. Neste caso é uma técnica específica para a retenção de ânions, portanto, para a retenção seletiva de cromo como cromato. O carvão ativado tem custo elevado e remove também muitos compostos orgânicos. Além disso, os outros metais acompanhantes não são retidos pelo carvão ativos e requer um tratamento complementar.

A separação de metais das soluções de despejo precipitando-se os sulfetos correspondentes tem os inconvenientes já por demais conhecidos. Nem sempre é fácil também ser adaptado numa pequena indústria, que é o caso das galvanoplastias.

AMARAL E LUCA (1985) apresentaram um interessante trabalho para a separação econômica de cromato de soluções residuárias usando coque industrial. Este é um material de baixo custo e disponível no país. Contudo, o coque também apresenta os mesmos inconvenientes que o carvão ativado, isto é, retém praticamente apenas o cromato, deixando os outros metais no filtrado, à espera de tratamento complementar. Embora seja um eficiente removedor de cromato em meio ácido, em pH's mais elevados a retenção é ineficiente.

2.3. INDÚSTRIAS DE CURTUMES

As indústrias de tratamento de couro usam sais de crômio para reagirem com polipeptídios, resultando em complexos que formam uma barreira que previne a penetração de água nos poros do couro, tornando-o mais impermeável e imputrescível.

A quantidade de crômio empregada é significativa, aproximadamente 20 g L^{-1} ; cerca de 60% do crômio são absorvidos pelo couro e o restante ($\sim 8 \text{ g L}^{-1}$) é eliminado nos efluentes líquidos das indústrias. Além do Cr(VI), é eliminada também uma gama de material iônico (Na^+ , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCOO^-) e pequenas quantidades de espécies orgânicas que incluem gorduras, proteínas e enzimas (O' DWYER e HODNETT, 1995).

Os rejeitos de curtumes são de extremo risco pois, cerca de 50% das substâncias químicas lançadas ao meio ambiente provêm destes rejeitos (TIRAVANTI et al., 1997).

A tabela 5 mostra a composição média das soluções eletrolíticas exauridas de banho e dos efluentes das indústrias de curtume.

TABELA 5 – Composição média das soluções eletrolíticas e rejeitos líquidos de curtumes (TIRAVANTI et al., 1997).

Constituinte	Banho exaurido (x10 ⁻³ g L ⁻¹)	Rejeito líquido* (x10 ⁻³ g L ⁻¹)
Cr(III)	3.500 a 4.000	100 a 500
Al (III)	80 a 150	2 a 60
Fe (III)	40 a 100	2 a 10
Ca ²⁺		100 a 300
Mg ²⁺		50 a 100
SO ₄ ²⁻	10.000 a 12.000	300 a 600
NaCl	50.000 a 60.000	1.000 a 2.000
TOC (CH ₃ COOH)	1.200 a 1.800	80 a 200
pH	2,5 a 3,5	3,5 a 3,8

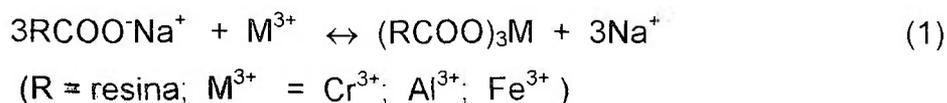
*Banhos já exauridos, diluídos 1:15 com água de lavagem de couro; TOC-compostos orgânicos totais.

Na Itália foi desenvolvido e patentado o processo IERECHROM – Ion Exchange Recovery of Chromium – que remove, recupera e reusa o íon de Cr(III) de rejeitos de curtumes (TIRAVANTI et al., 1977).

O processo baseia-se na oxidação de Cr(III) a Cr(VI) durante a eluição da resina catiônica (H₂O₂ 0.15M, NaCl 1M, NaOH 0,1M, pH~11), eluindo-se assim o crômio como ânion cromato. A solução de Cr(VI) obtida é reusada na mesma indústria, após redução a Cr(III).

Comparado a outros tratamentos, o Ierechrom usa menos quantidade de compostos químicos, reduz em 80% a geração de rejeito final, tem um custo operacional bem menor e pode ser representado pelas equações abaixo:

Reação de troca iônica:



A regeneração quantitativa foi obtida por Petruzzelli em 1992 e pode ser representada pela reação de oxidação (PETRUZZELLI, 1994; 1995):



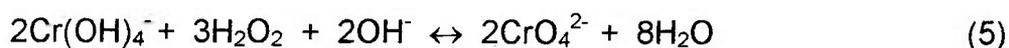
Do ponto de vista de mecanismo, é como se a reação acima procedesse via troca $\text{Cr}^{3+}/\text{Na}^+$:



seguida da reação de hidrólise:



e subsequente oxidação:



o que permite que o cromo seja eluído da fase resina.

CAPÍTULO 3

3.1 A TROCA IÔNICA

A dessalinização da água é conhecida desde a Grécia Antiga, mas somente em 1850, na Inglaterra, foi documentado o primeiro estudo oficial sobre troca iônica. Harry Thompson e John Way, dois químicos agrícolas, passaram fertilizante líquido contendo amônio por uma amostra de solo. Observaram que o íon amônio (do fertilizante) ficava retida na amostra.

Em 1905, na Alemanha, Gans desenvolveu um processo comercial de amolecimento de água, trocando íons de cálcio e magnésio por íons de sódio, usando como trocador de cátions aluminossilicato de sódio sintético – chamado por ele de zeólito. Porém, somente em 1913, nos Estados Unidos, foi comercializado o primeiro zeólito sintético.

Em 1935, Adams e Holmes produziram um trocador catiônico à base de fenolformaldeído e um trocador aniônico à base de poliaminas e formaldeído. Em 1944 D'Alelio desenvolveu resinas catiônicas baseadas na copolimerização de estireno e divinilbenzeno e, em 1948, resinas aniônicas baseadas no copolímero estireno-divinilbenzeno.

Resinas de poliestirenodivinilbenzeno são as de uso mais comum na atualidade e a troca iônica é o campo dominante da cromatografia.

A troca iônica é um processo reversível onde um íon de uma solução é trocado por um íon de igual carga, ou mais de um íon, para atingir a equivalência, adsorvido numa partícula sólida imóvel. Este trocador iônico pode ser um zeólito inorgânico natural (silicatos de estrutura em cadeia, altamente insolúveis e porosos) ou uma resina orgânica produzida sinteticamente.

As resinas são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados. A porcentagem de divinilbenzeno (DVB) introduzida no polímero durante a síntese é que controla o cruzamento da resina (solubilidade, porosidade, rigidez, inchamento). As resinas comerciais possuem de 8 a 12 % de DVB e são classificadas como (ABRÃO; 1972):

- Resina catiônica fortemente ácida – sofre um processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado para introduzir grupos sulfônicos ácidos de carga negativa – $\text{H-SO}_3\text{R}$
- Resina aniônica fortemente básica – ativada por clorometilação e aminação; amônio quaternário - $\text{OH-NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_5$
- Resina catiônica fracamente ácida
 - grupos carboxílicos - $\text{H-CO}_2\text{R}$
 - grupos fenólicos - $\text{H-OC}_6\text{H}_4\text{R}$
- Resina aniônica fracamente básica – grupo funcional poliamina OH-R-NH_2

As resinas são oferecidas, no mercado, em grau padrão, cromatográfico e, o mais puro, grau analítico. Devem satisfazer os requisitos de: insolubilidade, estabilidade química, capacidade de troca iônica e difusão. Os materiais de grau padrão devem passar por um processo preliminar de regeneração para a sua limpeza.

Com o desenvolvimento das resinas sintéticas, a troca iônica tornou-se um método clássico de separação em soluções de multicomponentes. Em geral, a reação de troca de cátions de um metal M, de valência n, pode ser escrita como (PINTA; 1975):



Esta reação é reversível, sendo que o deslocamento para a direita representa a adsorção e o deslocamento para a esquerda representa a eluição ou regeneração.

Para o processo de troca iônica, envolvendo a substituição dos íons permutáveis da resina A_r pelos íons de mesma carga da solução B_s :



onde r = resina e s = solução, tem-se:

- Coeficiente de seletividade - K_A^B - expressa a distribuição relativa dos íons, ou seja, é uma medida direta da preferência do trocador por um íon em relação ao outro:

$$K_A^B = [B]_r [A]_s / [A]_r [B]_s \quad (8)$$

- Coeficiente de distribuição - K_d - é uma medida direta da extensão de troca pela qual o íon é removido da solução pelo trocador.

K_d = relação entre a quantidade do soluto na resina/massa da resina (g) e a quantidade do soluto na solução/volume da solução (mL)

- A capacidade de troca iônica é usualmente expressa em milimoles por grama do trocador e depende do número total de grupos de íons ativos por unidade de massa do material trocador.

Os resultados das operações de troca iônica são influenciados pela variação do pH, do solvente ou do eluente, da temperatura, da natureza da resina, do tamanho da partícula, da vazão de escoamento do eluente e do tamanho da coluna.

A troca iônica é um fenômeno de difusão e se processa em cinco estágios (ABRÃO, 1972):

1. Difusão do meio da solução até a superfície da resina
2. Difusão através da resina até os pontos de troca (grupos funcionais)
3. Reação de troca (processo químico)
4. Difusão do íon trocado da resina até a superfície
5. Difusão da superfície da resina para o interior da solução

As forças de adsorção ou de afinidade entre os íons e a resina obedecem às leis de troca que, para soluções diluídas em temperatura ambiente podem ser resumidas como:

- O potencial de troca aumenta com o aumento da valência do íon a ser trocado.
- Para uma dada valência, o potencial de troca aumenta com o número atômico.
- A afinidade de adsorção aumenta com a força do trocador e eletrólito. Assim, em ordem crescente, as resinas catiônicas: sulfônicas > carboxílicas > fenólicas; as resinas aniônicas, com relação ao ácido: ácido fosfórico > ácido sulfúrico > ácido clorídrico > ácido nítrico > ácido acético > fenol.

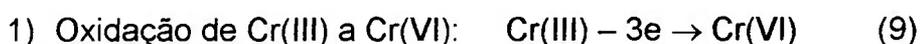
Para o tratamento de águas residuais, desmineralização ou desionização, o líquido deve primeiro passar por um leito de resina fortemente ácida, para a retenção dos cátions. Os ânions podem então ser removidos por uma resina

básica pois o efluente da resina catiônica é normalmente acidificado e a resina aniônica adsorve ácidos. Os metais eluídos, na forma de cloretos ou sulfatos, podem voltar ao tanque de tratamento da indústria para serem reusados.

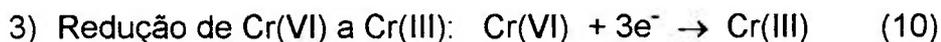
Por ser um metal de transição de valência variável, o cromo pode ser oxidado para sua forma hexavalente, solúvel, como cromato (CrO_4)²⁻ ou dicromato (Cr_2O_7)²⁻ e estes podem ser reduzidos novamente para a sua forma trivalente. Isto possibilita a separação de cromo total de outros íons catiônicos presentes na solução.

Os íons Cr(III) são fortemente adsorvidos em trocadores catiônicos fortes em meio ácido mineral diluído e a adsorção diminui com o aumento de concentração do ácido. Os valores do coeficiente de distribuição para o Cr(III), em meio ácido 0,1M, são: 10^3 para ácido clorídrico, 5×10^3 para ácido nítrico e 2×10^2 para ácido sulfúrico (MARHOL; 1982). Os íons Cr(VI) são altamente adsorvidos em trocadores aniônicos em meio nítrico ou clorídrico diluído.

Assim, o processo pode ser descrito em quatro fases, usando somente troca catiônica:



2) Troca iônica (resina catiônica): retenção dos íons catiônicos



4) Troca iônica (resina catiônica): retenção de Cr(III)

Ou, em três fases, combinando troca catiônica e aniônica:

1) Oxidação

2) Troca iônica (resina catiônica): retenção de cátions

3) Troca iônica (resina aniônica): retenção dos íons Cr(VI) (cromatos e dicromatos).

A química analítica do cromo teve uma considerável alteração na última década com novas técnicas analíticas que permitem sua especificação e maior sensibilidade na determinação. Dentre os processos para a especificação do cromo, alguns envolvem a separação de uma das espécies e o cálculo da outra é feito pela diferença entre a concentração total e a concentração da espécie separada (COLLINS et al.; 1997).

Há na literatura muitos processos diferentes para a separação, especificação e análise quantitativa do cromo.

MULOKOZI (1972) neste trabalho partiu de uma mistura de cátions; o Cr(III) presente nesta solução foi oxidado a Cr(VI) com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Usando uma resina aniônica forte, com vazão de 5 mL min^{-1} demonstrou que cromato e aluminato são quantitativamente retidos em meio alcalino, permitindo assim a separação destes de outros cátions presentes na solução. O alumínio foi eluído com uma solução de NaOH a 2%. O Cr(VI), livre de alumínio, foi eluído da resina com uma solução aquosa de carbonato de sódio decahidratado a 10%. Os resultados mostraram que tanto o Cr(VI), como o Al(III) são quantitativamente eluídos.

FRITZ e SICKAFOOSE (1972) desenvolveram um método rápido, contínuo e de fácil automação para a separação e determinação de cromo total. O Cr(III) é oxidado com Ce(IV), em meio nítrico, a Cr(VI). Em seguida, o Cr(VI) é separado dos outros íons metálicos em uma coluna de troca iônica; é eluído com solução de perclorato de sódio e determinado espectrofotometricamente com uma célula de fluxo contínuo.

ISOZAKI et al.(1983) obtiveram eficiência de retenção de 100% para Cr(III), retido em resina Chelex-100, com uma taxa de concentração obtida da ordem de 50:1. O Cr(VI) é reduzido a Cr(III) com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio e a eficiência de sua retenção também foi de 100%.

SPERLING et al. (1992) propuseram um rápido e sensível método para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água por espectrometria de absorção atômica de chama, em série com a pré-concentração feita em micro coluna com alumina ativada (forma ácida). A eficiência de retenção foi maior que 80% para Cr(III) e maior que 90% para Cr(VI).

SAPARI et al. (1995) fizeram o tratamento das águas de lavagem de uma indústria de galvanoplastia usando resina fortemente ácida (Amberlite IR 120), na forma hidrogênio, na coluna catiônica e uma resina fortemente básica, na forma hidróxido, na coluna aniônica. Os trocadores catiônico e aniônico foram regenerados usando-se respectivamente, ácido sulfúrico a 2% e hidróxido de sódio a 5%. Como resultado, obtiveram 100% de remoção de zinco, Cr(III) e Cr(VI); 98,9% de remoção dos sólidos totais dissolvidos e a condutividade do efluente foi reduzido de 358 a 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

CESPÓN-ROMERO et al. (1996) descreveram uma técnica baseada na retenção de Cr(III) em coluna de troca iônica com resina quelante. O Cr(VI) é reduzido a Cr(III) com ácido ascórbico. A análise quantitativa é feita em espectrômetro de absorção atômica e a concentração de Cr(VI) é resultante da diferença entre os valores obtidos para as concentrações de Cr total e de Cr(III). A eficiência média de recuperação ficou em torno de 99%.

SULE e INGLE (1996) desenvolveram um sistema automático com duas colunas de troca iônica, uma catiônica e outra aniônica. Após a eluição, as espécies de cromo são detectadas e quantificadas em espectrômetro de absorção atômica de chama. Todo o processo é controlado por computador. Ao tratarem amostras reais (não produzidas com soluções padrão), comprovaram que a especiação e quantificação do cromo é mais complexa, pois o Cr(III) pode precipitar ou se associar com partículas coloidais inorgânicas e orgânicas ou com agentes complexantes presentes na matriz. Além disso, a retenção de Cr(III) varia com o pH e, na presença de ácido húmico forma complexos negativos que são retidos pela resina aniônica.

CHMIELEWSKI et al. (1997) apresentaram o tratamento de rejeito de galvanoplastia por troca iônica. Inicialmente foi feita uma eletro-oxidação quantitativa de Cr(III). A solução foi então filtrada, diluída e passada por uma coluna catiônica. O efluente – solução suficientemente pura e concentrada de ácido crômico – é reciclada aos banhos da indústria. Os cátions são eluídos com solução de ácido sulfúrico e o cobre é removido depois por eletrodeposição. Este processo está em fase de implementação na Factory of Mechanized Longwall Lining, FAZOS, em Tarnowskie Góry, Polônia, com previsão de recuperação de 25 toneladas de crômio por ano e de 3 toneladas de cobre por ano.

GAMMELGAARD et al. (1992; 1997) elaboraram um método sensível para a determinação simultânea de Cr(III) e Cr(VI), usando cromatografia iônica e detecção por quimioluminescência. As duas espécies de crômio são separadas por colunas catiônica e aniônica operadas em série. O Cr(VI) eluído é então reduzido a Cr(III) com sulfito de potássio e o sistema luminol-peróxido de hidrogênio é adicionado logo à entrada do detector.

CAPÍTULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético, marca Sybron Termolyne
- Placa aquecedora, marca Sybron Termolyne
- Estufa retilínea, marca Fanem Ltda.
- Espectrofotômetro B380, marca Micronal
- Colunas cromatográficas em vidro borossilicato, diâmetros de 20 mm e de 10 mm, 300 mm de altura, com torneiras de teflon
- Reservatórios de coluna cromatográfica com 30 mL de capacidade

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

- Resina aniônica fraca Amberlite IRA 67 RF, marca Rohm & Haas Co
- Resina aniônica forte Amberlite IRA 410, marca Rohm & Haas Co
- Resina catiônica forte Amberlite IR 120, marca Rohm & Haas Co
- Resina catiônica forte Dowex 50W-X8, marca Dow Chemical Co
- Ácido clorídrico fumegante 37%, pa, marca Merck
- Ácido sulfúrico 95-97%, p.a., marca Merck
- Hidróxido de sódio, p.a., em pastilhas, marca Merck

- Dicromato de potássio, p.a., marca Merck
- Peróxido de hidrogênio 30% , p.a., marca Merck
- Difenilcarbazida (DPC) , p.a., marca Carlo Erba
- Sulfato de Fe(II) amoniacal, marca Baker Analyzed Reagent
- Difenil sulfanato de bário, marca Merck
- Acetona , p.a., marca F. Maia
- Dimetilglioxima (DMG), (solução: 0,6 g diluído em 100 mL de etanol)
- Tiouréia
- Hidróxido de amônio, p.a., marca Cromato Produtos Químicos

4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

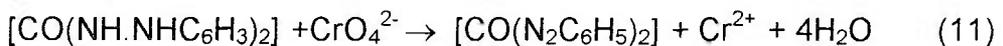
- A análise espectrofotométrica do crômio tendo difenilcarbazida como reagente colorimétrico foi escolhida por ser um método seletivo, relativamente rápido e de baixo custo.

A análise colorimétrica baseia-se na variação da intensidade da cor de uma solução para diferentes concentrações de uma determinada substância. A cor é obtida pela formação de um composto colorido por adição de um reagente apropriado. A intensidade da cor é comparada com a que se obtém por tratamento idêntico de uma concentração conhecida da substância estudada - solução padrão (VOGEL, 1992). A análise espectrofotométrica quantitativa baseia-se na Lei de Lambert-Beer, que relaciona entre si a intensidade da luz transmitida I_t , a intensidade da luz incidente I_0 , a espessura da solução atravessada pelo raio luminoso b e a concentração do soluto c :

$I_t = I_0 \cdot 10^{-abc}$ onde a constante a é chamada *absorbância específica*.

Função da temperatura, do comprimento de onda da luz incidente e do solvente usado, a absorbância específica pode ser expressa pela razão entre a absorbância e o produto da espessura (em centímetro) pela concentração (em grama por litro). Assim, sendo a *transmitância* T , a relação I_t / I_0 e a *absorbância* A definida como o logaritmo do inverso de T , resulta que $a = A / bc$.

A determinação espectrofotométrica do Cr(VI) com 1,5 difenilcarbazida (DPC) é tida na literatura como método padrão (STANDARD METHODS, 1989); os cromatos em solução ácida formam com a DPC um complexo violeta solúvel. Durante a reação, o cromato é reduzido a Cr(II) e forma-se a difenilcarbazona; esses produtos de reação, por sua vez, produzem o complexo Cr(II)-difenilcarbazona, que dá a cor característica da reação (VOGEL, 1992).



O complexo é formado rapidamente (mais ou menos 10 minutos para completar a reação) e tem uma absorbância alta em 540 nm, o que permite uma análise altamente seletiva e sensível, com limite de detecção de 10 ng mL^{-1} (JØRGENSEN e REGITANO, 1980; SULE e INGLE, 1996).

YOSHIMURA et al. (1976), ANDRADE et al. (1983; 1984) e POBOZY et al. (1996), usaram em seus estudos a reação de Cr(VI) com DPC para a detecção espectrofotométrica do crômio.

- Todo o tratamento realizado com a amostra real de rejeito (solução estudo) foi idêntico ao tratamento das amostras padrão. Nos experimentos com a solução estudo, 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 H_2SO_4 1M. Uma gota do efluente ácido 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 0,1M, usando solução 0,2% de difenil sulfonato de bário como indicador (VOGEL, 1992).
- Para a detecção da presença de níquel fez-se teste numa placa de toque com uma gota de solução analito, uma gota de solução de dimetilglioxima e uma gota de solução diluída de hidróxido de amônio. A presença de níquel é indicada por mancha ou precipitado de cor vermelha (VOGEL, 1981).

Dimetilglioxima - $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3]$

Precipitado - $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$

A resina catiônica tem preferência de adsorção a metais de maior valência e, entre os de mesma valência, pelo de maior número atômico. Por estes motivos é que o controle do efluente baseou-se no níquel.

4.4 PADRÕES E SOLUÇÕES

Todas as soluções-padrão, soluções-estoque e soluções eluentes foram preparadas com água desionizada. As soluções-padrão foram preparadas por diluição de soluções-estoque nas concentrações desejadas.

- *Solução estoque de cromato*, $[\text{Cr(VI)}] = 1 \text{ g L}^{-1}$: Dissolveu-se 2,828 g de dicromato de potássio (seco em estufa a 105°C por 2 horas) em 1L de água desionizada
- *Solução de 1,5-difenilcarbazida*: Dissolveu-se 0,25g de difenilcarbazida em acetona, completando o volume de 50 mL.
- *Solução de sulfato de Fe(II) amoniacal 0,1 M*: Dissolveu-se 9,8 g do sal em 250 mL de H_2SO_4 5%(v/v).
- *Solução de difenil sulfonato de bário*: Solução aquosa a 0,2%.
- *Solução Estudo*: Efluente industrial de galvanoplastia, $\text{pH} \sim 2,5$, $d = 1,027 \text{ g mL}^{-1}$, contendo: crômio, zinco, cobre, cálcio, níquel, ferro, potássio, cobalto, manganês e silício.

4.5. CURVAS PADRÃO DE Cr(VI)

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 1M, para ter-se $\text{pH} \sim 1$. Usando-se DPC como reagente colorimétrico, registraram-se as curvas padrão I e II, com leituras em 540 nm no espectrofotômetro Micronal B380.

A tabela 6 apresenta os valores obtidos em leitura no espectrofotômetro.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram as curvas padrão construídas a partir dos dados da tabela 6.

Tabela 6 - Curva padrão – Soluções de Cr(VI), em 10^{-3}g L^{-1} , pH 1, DPC como reagente colorimétrico.

Curva Padrão I		Curva Padrão II	
[Cr(VI)] (mg L^{-1})	Absorbância	[Cr(VI)] (mg L^{-1})	Absorbância
0,1	0,056	1,0	0,597
0,2	0,115	1,5	0,837
0,3	0,173	2,0	1,122
0,4	0,222	2,5	1,359
0,5	0,287	3,0	1,613
0,6	0,340	3,5	1,78
0,7	0,398	4,0	2,00
0,8	0,446	4,5	2,18
0,9	0,497	5,0	2,31
1,0	0,597	5,5	2,67

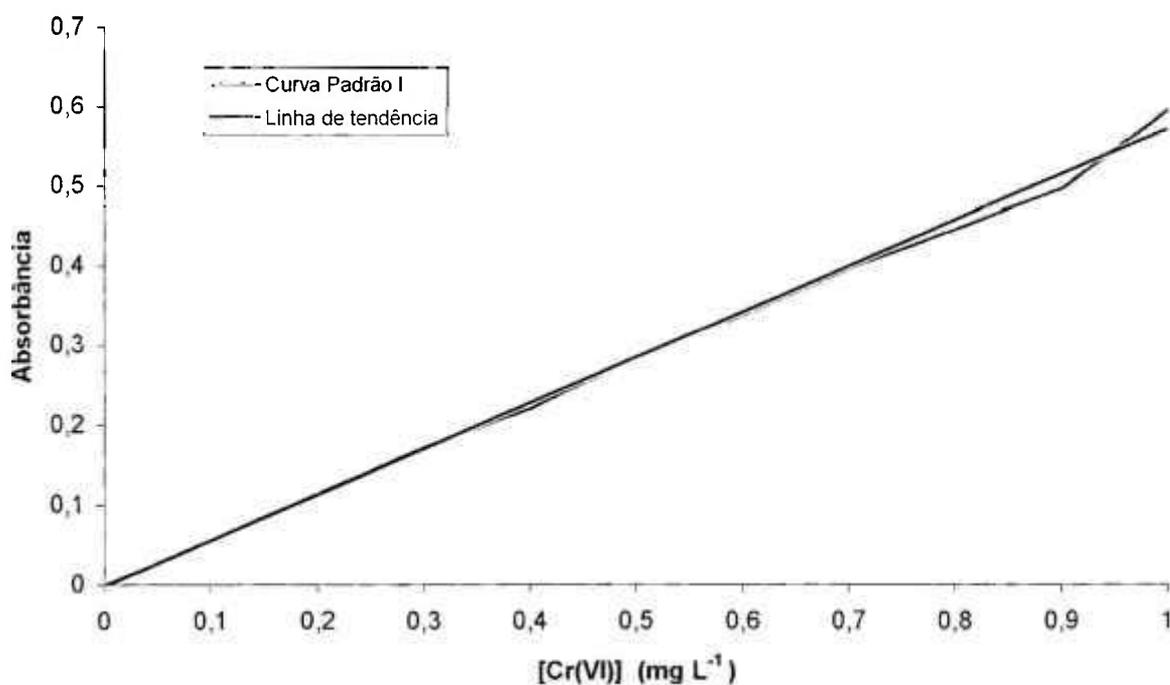


FIGURA 4.1 – Curva Padrão I de Cr(VI); pH=1; DPC como reagente

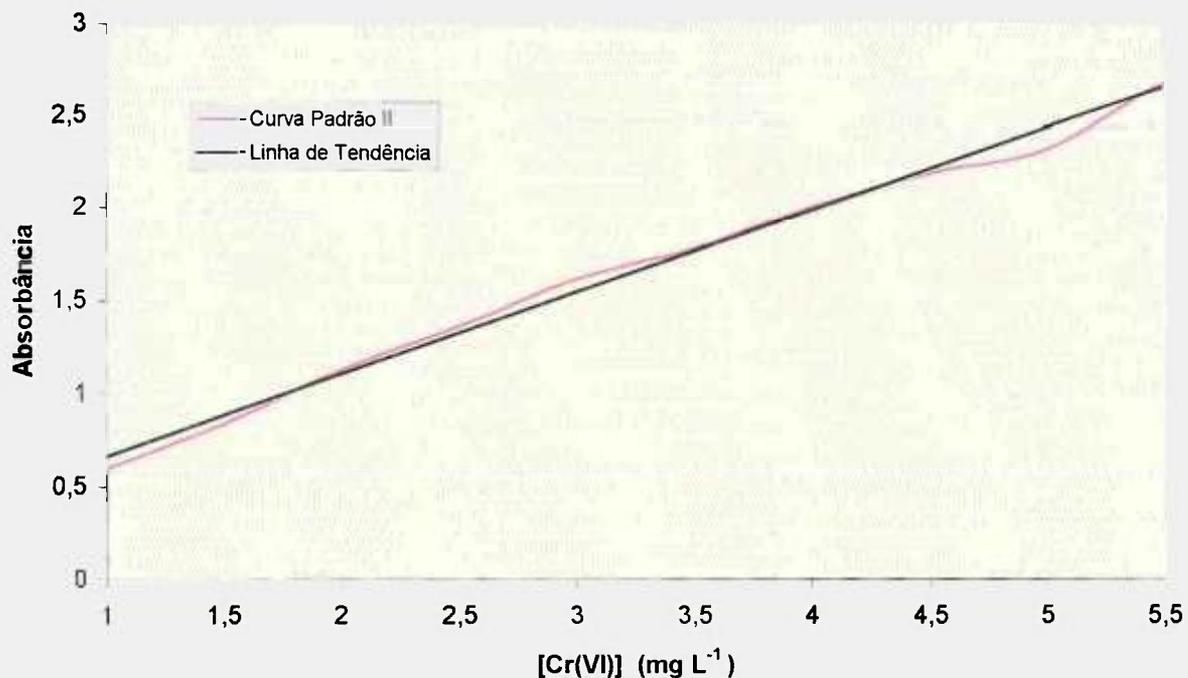


FIGURA 4.2 – Curva Padrão II de Cr(VI); pH=1; DPC como reagente

4.6 ARRANJO EXPERIMENTAL

A Figura 4.3 apresenta esquematicamente as colunas cromatográficas usadas no trabalho experimental; tipo1: com sifão; tipo 2: sem sifão.

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.

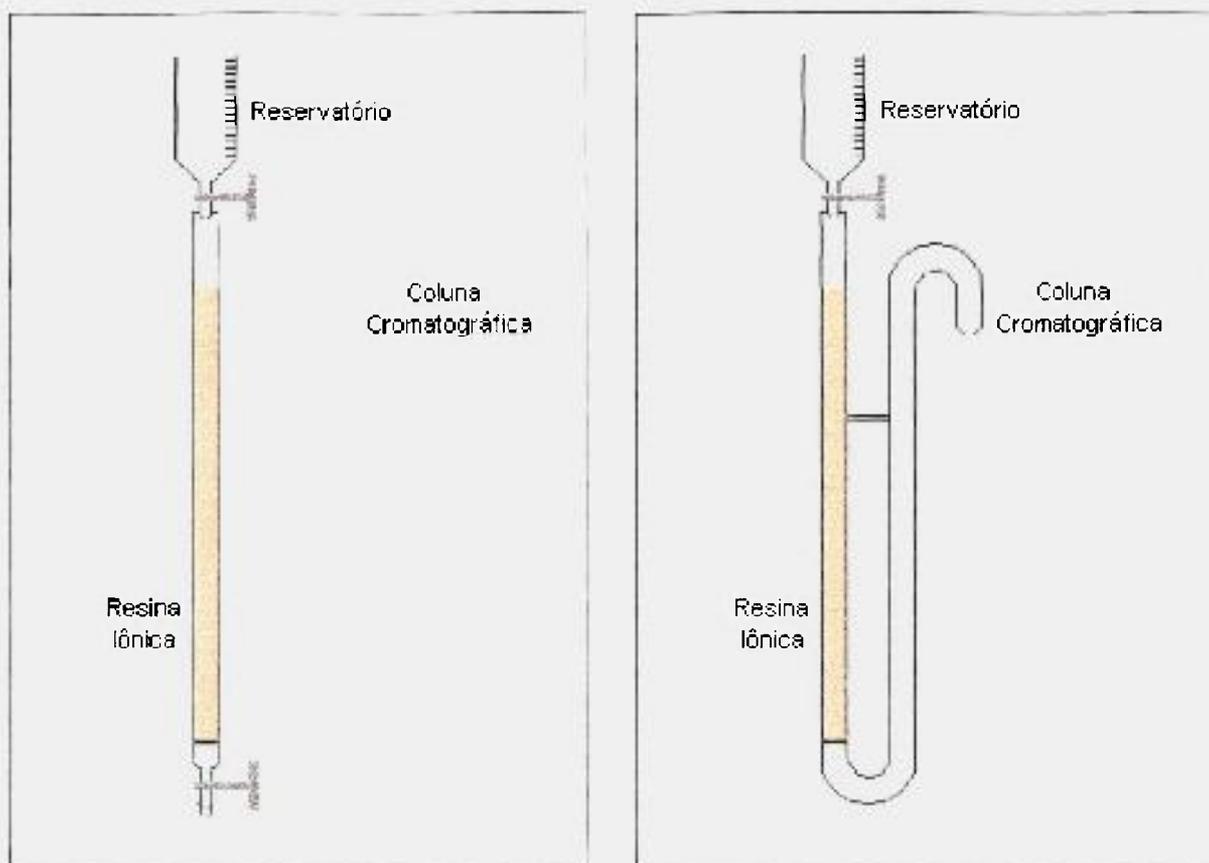


FIGURA 4.3: Representação das colunas cromatográficas.

A suspensão de resina foi transferida, aos poucos, para a coluna cheia de água, para evitar a formação de bolhas de ar e, também, para garantir a distribuição uniforme dos grânulos da resina. Estes cuidados são tomados para evitar-se a canalização do leito (ou caminhos preferenciais) e possível bloqueio da coluna (empacotamento).

A resina aniônica foi usada na forma cloreto, tendo sido condicionada com HCl 1M; a resina catiônica foi usada na forma H^+ .

Com o uso de resina aniônica, resina catiônica e oxidação de Cr(III) pode-se variar (por combinação) o esquema de trabalho, visando um melhor rendimento (por comparação de resultados) e tendo-se por objetivo deste trabalho:

- Tratamento da solução de rejeito de indústria de galvanoplastia, para a recuperação total do Cr(VI) e dos metais que o acompanham, evitando-se o despejo indesejável de soluções não tratadas contendo os mencionados elementos.
- Separação e concentração do crômio hexavalente dos outros cátions de metais pesados presentes na solução efluente.
- Especificação, detecção colorimétrica do crômio com o uso de difenilcarbazida e sua determinação espectrofotométrica com o mesmo reagente
- Reciclagem do crômio(VI) e contenção e/ou reaproveitamento de outros metais como cobre, níquel, cobalto e zinco.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. RETENÇÃO DE Cr(VI) EM RESINA ANIÔNICA FRACA

A maior parte das pesquisas com troca iônica para a separação e especiação de Cr(III) e Cr(VI) descritas neste trabalho utilizou resina aniônica fracamente básica. Assim, a parte prática deste estudo teve início com este tipo de resina – Amberlite IRA 67RF.

Para a análise de retenção total de Cr(VI) em resina aniônica fraca, usaram-se 15 mL de resina Amberlite IRA 67RF seca, correspondente a 10,13 g e altura de leito de 9,0 cm. Nesta resina percolou-se a solução padrão de Cr(VI) de pH 2,5 (igual ao pH da solução estudo) com concentração de 0,1 g L⁻¹. A cada 50 mL de efluente recolhido foi feito teste com DPC em papel de filtro até detecção de Cr(VI) no efluente.

Foram percolados na coluna 1,6 L da solução padrão com resultado negativo de Cr(VI), no efluente, na reação com DPC; o “*break-through*” foi detectado na primeira alíquota de 50 mL percolada após a carga de 1,6 L. Isto equivale a 0,16 g de Cr(VI) retidos em 10,13 g de resina trocadora.

Com a evolução do trabalho, surgiram alguns problemas durante a percolação na resina com a solução estudo, como recebida. Aparecia no leito da resina um gradiente de cor cinza azulado que, até certo ponto, era deslocado pela adsorção de Cr(VI) mas, depois, fixava-se na resina e não era eluído com qualquer concentração de NaOH ou NaOH/NH₄OH. As colunas utilizadas eram com placa porosa e na terceira percolação estas entupiram.

Foram adquiridas novas colunas, desta vez com vidro borossilicato perfurada na base, onde a resina foi acomodada sobre uma fina camada de algodão. Optou-se pela troca de resina – usou-se resina aniônica forte Amberlite IRA 410; pela diluição da solução estudo (FD = 1:4), para melhor acompanhamento da cromatografia; trabalhou-se no pH da solução original (2,5), pois qualquer adição de hidróxido resultava em precipitados, dificultando a operação cromatográfica com a conseqüente perda de metais.

5.2. RETENÇÃO DE Cr(VI) EM RESINA ANIÔNICA FORTE

Para a análise de retenção total de Cr(VI) em resina aniônica forte Amberlite IRA 410, forma cloreto, foram usados 16 mL, correspondentes a 10 g de resina seca, acondicionados em coluna cromatográfica com diâmetro de 20 mm. A resina foi percolada com solução padrão de Cr(VI) acidificada com ácido sulfúrico 1M até pH~2,5 (igual ao pH da solução estudo).

A cada 50 mL de efluente recolhido foi feito teste com DPC em papel de filtro acidificado até detecção de Cr(VI). Foram percolados 3,2 L de solução padrão de Cr(VI) de $0,3 \text{ g L}^{-1}$, totalizando 0,96 g de Cr(VI) retidos em 10 g de resina até atingir o ponto de “break-through” (teste positivo de Cr(VI) com DPC no efluente).

5.3. TRATAMENTO DA SOLUÇÃO ESTUDO

Serão apresentadas a seguir os diferentes procedimentos realizados para obter-se o melhor resultado de recuperação de cromo total.

❖ **Experimento 1** – Rendimento de recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte.

Montaram-se duas colunas cromatográficas (tipo 2) com 5 g (7,3 mL) de resina aniônica forte. Na primeira foram percolados 100 mL de solução estudo com diluição de 1:500 e pH 2,5. Na segunda foram percolados 100 mL da mesma solução diluída, mais um acréscimo de 1×10^{-4} g de Cr(VI), obtidos a partir de solução padrão. Após a carga, ambas foram lavadas com água desionizada até pH~7 e eluídas com NaOH 1M.

○ Análise do eluído da primeira coluna:

Volume eluído = 0,250 L

Análise espectrofotométrica da alíquota com diluição de 1:2

$A_2 = 0,084$ que corresponde a $0,143 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Massa de Cr(VI) recuperada = $0,0715 \times 10^{-3} \text{ g}$

○ Análise do eluído da segunda coluna:

Volume eluído = 0,375 L

Análise espectrofotométrica de alíquota com diluição de 1:2

$A_2 = 0,132$ que corresponde a $0,226 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Massa esperada = $0,1715 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI)

Massa recuperada = $0,1695 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI)

Com estes dados tem-se que o rendimento do processo de recuperação de Cr(VI) com o uso de resina aniônica forte Amberlite IRA 410, nas condições de operação deste trabalho (pH = 2,5 da solução estudo e o uso de NaOH 1M como eluente) é de 98,83%.

❖ **Experimento 2** – Quantificação de Cr(VI) presente na solução estudo

Numa coluna cromatográfica (tipo 2), 20 ml de resina catiônica forte Dowex 50 X8 foram percolados com 50 mL de solução estudo sem diluição. Seu

efluente foi recolhido e o cromato titulado com solução de sulfato de Fe(II) amoniacal, usando-se como indicador difenil sulfonato de bário.

Resultado da titulação:

concentração de Cr(VI) na solução estudo original = $1,143 \text{ g L}^{-1}$

Como o Cr(VI) está presente na solução estudo na forma dicromato, este passa todo para o efluente da resina catiônica. A titulação deste efluente tem como resultado a concentração de Cr(VI) da solução estudo sem qualquer diluição (alimentação da coluna).

Obs. Este método não tem uma alta sensibilidade. Assim, o valor obtido para a concentração é aproximado.

❖ **Experimento 3** - Recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte.

Preparou-se uma coluna cromatográfica (tipo 1), diâmetro 20 mm, com 16 mL (10 g) de *resina aniônica forte* IRA 410, forma cloreto; a resina foi percolada com a solução estudo filtrada e diluída (cada 1L da solução original foi diluída com água desionizada até completar 4L).

Percolou-se um volume total de 2,75 L de solução, até o aparecimento de Cr(VI) no efluente. A seguir a resina foi lavada com água até pH~7 e a eluição feita com NaOH 1M até o teste com DPC, no eluído, não mais indicar a presença de Cr(VI).

Assim, tem-se:

- Solução de estudo diluída percolada : $V = 2,75 \text{ L}$
- Eluído recolhido : $V = 2,48 \text{ L}$

Análise:

- *Eluído*: diluiu-se a 1:50 uma alíquota de 1 mL do eluído, fez-se o acerto do pH próximo a 1, com ácido sulfúrico 1M, adicionou-se

0,1 mL de DPC e fez-se a leitura no espectrofotômetro: $A_2 = 2,27$, o que corresponde a $4,75 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) na curva padrão II

Com estes dados tem-se:

Concentração de Cr(VI) no eluído = $0,237 \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) recuperada = 0,589 g, ou:

0,214 g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação.

Levando-se em conta o fator de diluição, tem-se uma recuperação de 0,856 g de Cr(VI) por litro de solução estudo tratada exclusivamente em resina aniônica forte.

❖ **Experimento 4** – Recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte.

Em coluna cromatográfica (tipo 2), 5 g (7,3 mL) de *resina aniônica forte* foram percolados com 200 mL de solução estudo diluída (1:4). Após a carga, a resina foi lavada com água desionizada até pH~7 e, a seguir, fez-se a eluição com NaOH 1M.

- *Análise do eluído:* Volume = 1,35 L

Análise em espectrofotômetro; alíquota com diluição de 1:50 $A_2 = 0,502$ que corresponde a $0,931 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no eluído = $4,565 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) = $6,163 \times 10^{-2} \text{ g}$, ou:

$3,08 \times 10^{-1} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação.

Convertendo para a solução sem diluição, foi obtida uma recuperação de 1,232 g de Cr(VI) por litro de solução estudo tratada em resina aniônica forte e coluna sem sifão.

- ❖ **Experimento 5** – Recuperação de Cr(III), contido na solução estudo, por oxidação de Cr(III) a Cr(VI) na solução de alimentação.

Preparou-se uma coluna (tipo 1), diâmetro 20 mm, com 5 mL (3,60 g) de *resina aniônica forte*. Pipetou-se um volume de 50 mL do efluente da coluna de resina aniônica do experimento 3, percolada com a solução estudo diluída (1:4), (contendo crômio III); elevou-se o pH~11 com NaOH 1M, adicionou-se 0,1 mL de H₂O₂ a 30% para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI). Após 1 h, o excesso de H₂O₂ foi eliminado por aquecimento e agitação. Fez-se o acerto do pH a 2,5 com ácido sulfúrico 1M. Esta solução percolou a resina aniônica e seu efluente foi recolhido para análise. A resina foi então lavada com água até pH~7 e eluída com NaOH 1M.

- *Efluente* – teste de Cr(VI) com DPC: negativo
- *Eluído* - V = 275 mL

Alíquota de 10 mL mais 2 mL de HCl 1M (pH~1) e 0,1 mL de DPC;

Leitura no espectrofotômetro: $A_2 = 0,207$, que corresponde a $0,36 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) na curva padrão I.

Com estes dados tem-se:

Concentração de Cr(VI) no eluído = $4,32 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$ proveniente da oxidação de Cr(III).

Massa de Cr(VI) = $1,188 \times 10^{-4} \text{ g}$, ou:

$2,376 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação (Cr(VI) proveniente da oxidação de Cr(III) presente na solução estudo).

❖ **Experimento 6** – Recuperação de Cr(III) por eluição como cromato da resina catiônica forte.

Preparou-se uma coluna (tipo 1), diâmetro 10 mm, com 5 mL (3,80 g) de *resina catiônica forte*. A resina foi percolada com um volume de 0,75 L de solução estudo diluída (1:4), até o aparecimento de Ni, detectado com DMG no efluente.

Após a carga, a resina foi lavada com água e eluída com NaOH/H₂O₂ (0,15 mL de H₂O₂ a 30% para cada 100 mL de NaOH 1M) para a oxidação do Cr(III) retido e conseqüente eluição como cromato.

Dados do experimento:

- *Efluente* $V = 0,75 \text{ L}$

Alíquota de 1 mL, diluída a 1:50, leitura no espectrofotômetro:

$A_3 = 1,99$, que corresponde a $4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) na curva padrão II.

Com estes dados tem-se :

Massa de Cr(VI) no efluente = $1,50 \times 10^{-1} \text{ g}$

Concentração de Cr(VI) no efluente = $2,0 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

- *Eluído*: $V = 2,425 \text{ L}$

Alíquota de 1 mL diluída a 1:10 tem-se leitura $A_2 = 1,134$ o que corresponde a $2,04 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Com este dado e a curva padrão II tem-se :

Concentração de Cr(VI) = $2,04 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) no eluído = $4,95 \times 10^{-2} \text{ g}$, ou:

$6,6 \times 10^{-2} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação (Cr(VI) proveniente da oxidação do Cr(III) presente na solução estudo)

Este resultado mostrou que a recuperação do Cr(III) é melhor quando se faz a oxidação na resina (exp. 6) em comparação com a oxidação na solução de alimentação (exp.5: $2,376 \times 10^{-3}$ g de Cr(VI) recuperados por litro de alimentação).

❖ **Experimento 7** – Retenção de Cr(III) em resina catiônica e recuperação por eluição na forma de Cr(VI).

Numa coluna cromatográfica (tipo 2), 6,5 g (7,5 mL) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,2 L de solução estudo diluída (1:4).

○ *Análise do efluente:* Volume = 0,2 L

Análise espectrofotométrica de alíquota com diluição de 1:100

$A_2 = 1,227$ que corresponde a $2,314 \times 10^{-3}$ g L⁻¹ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no efluente = $2,314 \times 10^{-1}$ g L⁻¹

Fez-se a análise do Cr(VI) numa alíquota de 10 mL deste efluente titulando-se com solução de sulfato de Fe(II) amoniacal e difenil sulfonato de bário como indicador, obtendo-se como resultado concentração de Cr(VI) = $2,597 \times 10^{-1}$ g L⁻¹.

Houve uma diferença nos valores obtidos, por análise espectrofotométrica e por titulação, para a concentração de Cr(VI), devido as diluições necessárias para a leitura no espectrofotômetro e, por não ser de extrema precisão a titulação feita com sulfato de Fe(II) amoniacal.

Terminada a carga, a resina foi lavada com água desionizada até pH~7 e fez-se a eluição do Cr(III) retido, por sua oxidação a Cr(VI) com NaOH/H₂O₂.

- *Análise do eluído:* Volume = 0,790 L

Análise espectrofotométrica de alíquota com diluição de 1:50
 $A_2 = 0,273$ que corresponde a $0,475 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no eluído = $2,375 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(III) retida na resina = $1,876 \times 10^{-2} \text{ g}$, ou:

$9,38 \times 10^{-2} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de
 alimentação – Cr(VI) obtido pela oxidação de Cr(III).

O resultado obtido foi maior que o do experimento 6 (coluna com sifão) pois a coleta do eluído feita logo abaixo do leito de resina (coluna sem sifão) resulta em menor perda de material.

❖ **Experimento 8** – Recuperação de Cr(VI) do efluente de resina catiônica.

Preparou-se uma coluna (tipo 1), de diâmetro de 10 mm, com 5 mL (3,60 g) de *resina aniônica forte* na qual percolou-se um volume de 50 mL do efluente da coluna catiônica forte, (do experimento 6: resina catiônica percolada com solução estudo diluída 1:4). Efluente reservado para análise. Após a carga, a resina foi lavada com água desionizada e eluída com NaOH 1M. Solução eluída reservada para análise.

- *Efluente* – teste de Cr(VI) com DPC: negativo

- *Eluído* - V = 250 mL

Análise em espectrofotômetro de alíquota com diluição de 1:10: $A_3 = 2,03$ que corresponde a $4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Com este resultado e a curva padrão II tem-se :

Concentração de Cr(VI) no eluído = $4,0 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) = $1,0 \times 10^{-2} \text{ g}$

$2,0 \times 10^{-1}$ g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação, ou 0,8 g de Cr(VI) recuperados por litro de solução estudo sem diluição.

O rendimento obtido neste experimento pode ser considerado igual ao obtido no exp. 3 (solução estudo diluída e percolada em resina aniônica; 0,214 g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação).

❖ **Experimento 9** – Retenção de Cr(III) em resina catiônica. Oxidação de Cr(III) a Cr(VI) após a eluição.

Em coluna cromatográfica (tipo1), 5 mL (3,80 g) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,5 L do efluente da resina aniônica forte (experimento 3). A resina foi depois lavada com água desionizada e eluída com HCl 1M. O pH do eluído foi elevado a 12, e oxidou-se o crômio (III) com H₂O₂ a 30%; depois de 1h, o excesso de água oxigenada foi eliminado com aquecimento e agitação. A seguir o pH foi ajustado a 2,5 com HCl 6M.

○ *Análise do eluído:* Volume = 0,5 L.

Do volume total eluído e tratado para a oxidação do Cr(III) uma amostra de 1 mL foi diluída a 10 mL; acertou-se o pH ~1 com HCl 1M e fez-se a reação com DPC.

A leitura em espectrofotômetro foi de: $A_2 = 0,389$, o que representa $0,68 \times 10^{-3}$ g L⁻¹ de Cr(VI) na curva padrão I.

Com estes dados, tem-se:

Concentração de Cr(VI) na solução eluída = $6,8 \times 10^{-3}$ g L⁻¹

Massa de Cr(VI) = $3,4 \times 10^{-3}$ g, ou:

$6,8 \times 10^{-2}$ g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação - Cr(VI) obtido pela oxidação de Cr(III).

Este resultado pode ser considerado igual ao do exp. 6 (eluição por oxidação de Cr(III) a Cr(VI) na resina catiônica).

❖ **Experimento 10** – Recuperação de Cr(III) com sua oxidação a Cr(VI) na solução de alimentação.

Em coluna cromatográfica (tipo 2), 5 mL (3,80 g) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,2 L do efluente da resina aniônica forte do experimento 4, tratado com NaOH/H₂O₂ para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

- *Análise do efluente:* Volume = 0,225 L

Análise em espectrofotômetro de alíquota com diluição de 1:50 $A_2 = 0,468$ que corresponde a $0,847 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no efluente = $4,235 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) = $9,53 \times 10^{-3} \text{ g}$

Concentração de Cr(VI) na solução efluente da resina aniônica [por oxidação de Cr(III)] = $4,76 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Este resultado mostrou ser melhor que o obtido no exp. 5 (coluna com sifão; oxidação de Cr(III) a Cr(VI) na solução de alimentação - $2,376 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação). Porém, o melhor rendimento foi obtido no exp. 7 (coluna sem sifão, eluição do Cr(III) retido em coluna catiônica por sua oxidação a Cr(VI).

❖ **Experimento 11** – Retenção de cromo total na forma de Cr(VI) em resina aniônica (oxidação de Cr(III) na solução de alimentação).

Em coluna cromatográfica (tipo 2), 6,5 g (7,5 mL) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,2 L de solução estudo diluída (1:4) e tratada com NaOH/H₂O₂ para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

- *Análise do efluente:* Volume = 0,221 L

Análise em espectrofotômetro : alíquota com diluição de 1:100 $A_2 = 1,351$ que corresponde a $2,57 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no efluente = $2,57 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) no efluente = $5,68 \times 10^{-2} \text{ g}$

Concentração de Cr(VI) total na solução de estudo diluída = $2,84 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

Levando-se em conta o fator de diluição, tem-se uma recuperação de 1,136 g de Cr(VI) (Cr total) por litro de solução estudo tratada.

Fazendo-se uma análise dos dados levantados com os experimentos pode-se concluir que:

- A retenção e recuperação de Cr(VI) em resina aniônica forte tem bom rendimento (98,83%) mas, o volume de NaOH exigido é muito alto. Desta forma, a concentração de Cr(VI) deve ser analisada conforme a necessidade de cada indústria.
- A recuperação de Cr(III) presente na solução estudo tem melhor rendimento quando este é concentrado em resina catiônica forte e eluído como Cr(VI) por oxidação.
- Em termos de indústria, o controle qualitativo de Cr(VI) pode ser feito com difenilcarbazida em papel de filtro e o quantitativo por titulação com Fe(II) e sulfonato de bário como indicador.

A tabela 7 mostra o quadro geral dos resultados obtidos nos experimentos acima descritos.

Tabela 7 – Resultados dos experimentos

Exp.nº	Resina	Solução de alimentação	Eluente	Solução Analisada	[Cr(VI)] g L ⁻¹
2*	Catiônica	Sol. Est.		Efluente	1,143
3	Aniônica	Sol. Est. Dil.**	NaOH 1M	Eluído	$2,14 \times 10^{-1}$
4*	Aniônica	Sol. Est. Dil.**	NaOH 1M	Eluído	$3,08 \times 10^{-1}$
5	Aniônica	Efluente 3 Oxidado***	NaOH 1M	Eluído	$2,376 \times 10^{-3}$
6	Catiônica	Sol. Est. Dil.**	NaOH/ H ₂ O ₂	Eluído	$6,6 \times 10^{-2}$
				Efluente	$2,0 \times 10^{-1}$
7*	Catiônica	Sol. Est. Dil.**		Efluente	$2,314 \times 10^{-1}$
			NaOH/ H ₂ O ₂	Eluído	$9,38 \times 10^{-2}$
8	Aniônica	Efluente 6	NaOH 1M	Eluído	$2,0 \times 10^{-1}$
9	Catiônica	Efluente 3	HCl 1M	Eluído Oxidado	$6,8 \times 10^{-2}$
10*	Catiônica	Efluente 4 Oxidado		Efluente	$4,76 \times 10^{-2}$
11*	Catiônica	Sol. Est. Dil.** Oxidada		Efluente	$2,84 \times 10^{-1}$ (Cr total)

* Experimentos feitos na coluna tipo 2 (sem sifão)

** As diluições foram feitas com água desionizada com FD = 1:4

*** Oxidação feita com H₂O₂ em meio alcalino

CAPÍTULO 6

6.1. CONCLUSÃO

Iniciou-se o estudo de separação do cromo hexavalente contido nas águas residuárias da indústria de galvanoplastia usando-se resinas aniônicas. Conhecia-se, de trabalhos anteriores, (MATSUDA, 1970), que tanto o molibdênio (como Mo(VI), molibdato) como o cromo(VI) (cromato e dicromato) são fortemente retidos por resinas aniônicas fortes. Porém, especialmente no caso do molibdato, a eluição com hidróxido de sódio, o eluente mais recomendado neste caso, apresentava uma certa dificuldade, exigindo grande volume do eluente. No caso do molibdato esta dificuldade foi contornada trocando-se a resina aniônica forte pela resina aniônica fraca. Eluiu-se com mais facilidade o molibdato.

Nos estudos da parte experimental desta dissertação, fez-se, inicialmente, a separação do cromato contido nas soluções de rejeito de galvanoplastia usando-se a resina aniônica fraca. Logo se identificou um primeiro problema: tendência de formação de incrustações na fase resina, muito provavelmente devido à formação de precipitados de cromatos de níquel, cobre, chumbo ($PbCr_2O_7$) e estanho ($Sn(Cr_2O_4)_2$) também presentes no efluente usado. Mesmo fazendo-se a carga da resina com a solução de trabalho diluída com água, 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 obtida de Cr(VI) retido em resina aniônica forte foi de 98,83%, mas o volume exigido de eluente manteve-se alto, encarecendo e dificultando o processo.

Para contornar os problemas acima descritos passou-se a usar a resina catiônica. Os resultados foram excepcionalmente bons. Conforme os resultados experimentais, 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 crômio(VI) passa para o efluente, agora livre dos cátions metálicos. Esta solução de cromato pode voltar diretamente ao processo industrial, podendo-se reacertar sua concentração em crômio(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 próximo a 6, em condições de ser reutilizada no processo industrial.

Os metais, após a saturação da resina catiônica, são eluidos com ácido sulfúrico ou clorídrico e reaproveitados na própria indústria. Dependendo da concentração de Cr(III) na solução industrial original, este poderá ser eluído na forma de cromato, usando-se hidróxido de sódio contendo água oxigenada como eluente.

O fluxograma da Figura 6.1 se confirmou como mais conveniente e prático, podendo ser posto em prática por qualquer indústria de porte pequeno ou grande. Em todas evita-se o problema do despejo de rejeitos contendo metais pesados e tóxicos, especialmente o crômio na forma de seus sais hexavalentes (cromatos e dicromatos).

Espera-se, assim, que as indústrias locais de galvanoplastia e de curtume possam se beneficiar do processo aqui descrito.

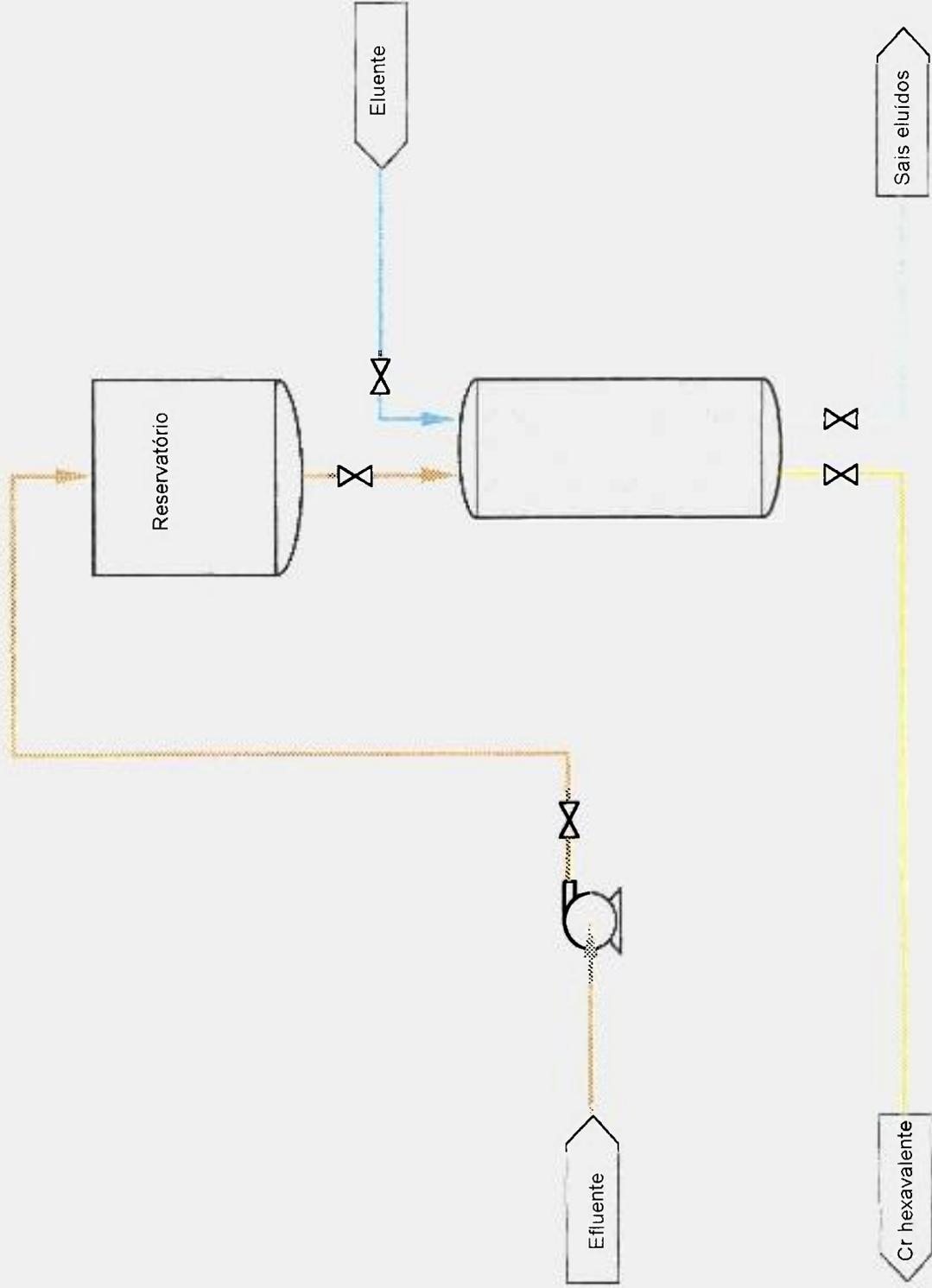


Figura 6.1 - Fluxograma de tratamento de efluentes de galvanoplastia

6.2. RECOMENDAÇÃO PARA A APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

Os processos utilizados neste estudo podem ser aplicados à indústria de galvanoplastia e de curtumes para:

- Tratamento da solução de resíduos a ser despejada no esgoto;
- Tratamento das águas de lavagem;
- Concentração e separação de Cr(VI) e sua reutilização como ácido crômico;
- Concentração dos cátions de metais pesados e sua reutilização como cloretos ou sulfatos.

O controle qualitativo indicando a presença ou não de Cr(VI) pode ser feito em papel de filtro, usando-se apenas gotas da solução a ser testada, de ácido e de difenilcarbazida. O resultado é visível pela variação, ou não, da cor do papel. Este teste é rápido, eficiente e econômico.

O controle quantitativo (aproximado) de cromato pode ser feito por titulação com sulfato de Fe(II) amoniacal, usando-se sulfanato de bário como indicador.

As resinas usadas têm meia-vida longa e suportam milhares de ciclos de retenção e regeneração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. **Operações de troca iônica**. São Paulo: 1972
(IEA livro:12340).
2. AMARAL, S.T. ; LUCA, S.J. Remoção de cromo(VI) por adsorção em coque poroso. **Ciência e Cultura**, v. 37(9), p. 1514-1519, setembro, 1985.
3. ANDRADE, J.C. ; ROCHA, J.C. ; PASQUINI, C. ; BACCAN, N. Effect of on-line complex formation kinetics on the flow injection analysis signal: the spectrophotometric determination of chromium(VI). **Analyst**, v. 108, p. 621-625, May, 1983.
4. ANDRADE, J.C. ; ROCHA, J.C. ; BACCAN, N. On-line oxidation of Cr(III) to Cr(VI) for use with the flow injection analysis technique. **Analyst**, v. 109, p. 645-647, May, 1984.
5. 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.
6. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 36 de 19/01/90, D.O.U., de 23/01/90, Brasília.
7. CESPÓN-ROMERO, R.M. ; YEBRA-BIURRUN, M.C. ; BERMEJO-BARRERA, M.P. Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. **Anal. Chim. Acta**, 327, p. 37-45, 1996.
8. CETESB, Tratamento de resíduos líquidos da pequena indústria – galvanoplastia. São Paulo: 1985.

9. CETESB, Tratamento de águas residuais de galvanoplastia. São Paulo: 1990
10. CHMIELEWSKI, A.G. ; URBANSKI, T.S. ; MIGDAL, W. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. **Hydrometallurgy**, v. 45, p. 333-344, 1997.
11. COLLINS, C. H. ; PEZZIN, S.H. ; RIVERA, J.F.L. ; BONATO, P.S. ; WINDMÖLLER, C.C. ; ARCHUNDIA, C. ; COLLINS, K.E. Liquid chromatographic separation of aqueous species of Cr(VI) and Cr(III). **J. of Chromatogr. A**, v. 789, p. 469-478, 1997
12. FRITZ, J.S. ; SICKAFOOSE, J.P. Rapid separation and determination of chromium. **Talanta**, v. 19, p. 1573-1579, 1972
13. GAMMELGAARD, B. ; JØNS, O. ; NIELSEN, B. Simultaneous determination of chromium (III) in aqueous solutions by ion chromatography and chemiluminescence detection. **Analyst**, v. 117, p. 637-640, March 1992.
14. GAMMELGAARD, B. ; LIAO, Y. ; JØNS, O. Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous solution by ion chromatography and chemiluminescence. **Anal. Chim. Acta**, v. 354, p. 107-113, 1997.
15. ISOZAKI, A. ; KUMAGAI, K. ; UTSUMI, S. An atomic absorption spectrometric method for the individual determination of chromium (III) and chromium (VI) by atomization of chromium from a chelating resin in a graphite tube. **Anal. Chim. Acta**, v. 153, p. 15-22, 1983.
16. JOHNSON, C.A. Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 238, p. 273-278, 1990.

17. JØRGENSEN, S.S. ; REGITANO, M.A.B. Rapid determination of chromium (VI) by flow injection analysis. **Analyst**, v. 105, p. 292-295, 1980.
18. MARHOL, M. Ion exchangers in analytical chemistry, their properties and use in inorganic chemistry. **Elsevier Scientific**, v. 14, 1982.
19. MATSUDA, H.T. Sobre o minério uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil. Determinação do urânio de um esquema para o reaproveitamento do urânio e do molibdênio das suas lixívias, por troca-iônica. Dissertação de Mestrado, 1970 – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
20. MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiolog. Reviews**, v. 49, p. 163-239, 1969.
21. MULOKOZI, A.M. The quantitative separation of chromium (VI) from other elements with a strongly basic anion-exchange resin. **Analyst**, v. 97, p. 820-822, October, 1972.
22. MULOKOZI, A.M. ; MOSHA, D.M.S. Selective separation of chromium from other elements by ion-exchange – II: anion- and cation-exchange in oxalic acid solutions. **Talanta**, p. 239-244, 1975.
23. O'DWYER, T.F. ; HODNETT, B.K. Recovery of chromium from tannery effluents using a redox-adsorption approach. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v. 62, p. 30-37, 1995.
24. PAJUNEN, P. Hard chrome bath purification and recovery using ion exchange. **Metal Finish.**, p. 40-45, November, 1995
25. PANTSAR-KALLIO, M. ; MANNINEN, P.K.G. Speciation of chromium in aquatic samples by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 318, p. 335-343, 1996.

26. PETRUZZELLI, D.; TIRAVANTI, G.; SANTORI, M.; PASSINO, R. Chromium removal and recovery from tannery wastes: laboratory investigation and field experience on a 10m³/d demonstration plant. **Wat.Sci. Tech.** V. 30 N° 3, p. 225-233, 1994.
27. PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R.; TIRAVANTI, G. Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 34, p. 2612-2617, 1995.
28. PINTA, M. **Detection and determination of trace elements**. 6. ed. Ann Arbor Science, [S.l.], Michigan, 1975.
29. POBOZY, E. ; WOJASINSKA, E. ; TROJANOWICZ, M. Ion chromatographic speciation of chromium with diphenylcarbazide-based spectrophotometric detection. **J. of Chromatogr. A**, v. 736, p. 141-150, 1996.
30. SAPARI, N.; IDRIS, A.; HAMID, N.H.A. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. **Desalination**, v. 106, p. 419-422, 1996.
31. SLEATER, G.A.; FREEMAN D.H. Rapid desorptions of chromium(III) from cation exchanger with hydrogen peroxide solutions. **Anal. Chem.** v. 42, p. 1666-1668, 1970.
32. SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Anal. Chem.** v. 64, p. 3101-3108, 1992.
33. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Colorimetric method. 17th Edition. p. 3-91, 1989.

34. SULE, P.A.; INGLE, Jr, J.D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. **Anal. Chim. Acta**, v. 326, p. 85-93, 1996.
35. TANDON, R.K.; CRISP, P.T.; ELLIS, J. Effect of pH on chromium(VI) species in solution. **Talanta**, v. 31, p. 227-228, 1984.
36. TIRAVANTI, G.; PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R. Pretreatment of tannery wastewater by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. **Wat. Sci. Tech.** V. 36, Nº 2-3, p. 197-207, 1997.
37. VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**, 5. ed. Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.
38. VOGEL, A.I. **Química Analítica Quantitativa**, 5. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., São Paulo, 1992.
39. YOSHIMURA, K.; WAKI, H.; OHASHI, S. Ion exchanger colorimetry-I: micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water. **Talanta**, v. 23, p. 449-454, 1976.
40. WOODLE, R.S. ; HOSEA, J.M. Ion exchange for trivalent chromium plating baths. PF Online Feature Article, Nov. 1997. Available from World Wide Web:
<<http://www.pfonline.com> >