

TRATAMENTO DE CROMO (III, VI) DE ÁGUA DE LAVAGEM UTILIZANDO AS RESINAS PUROLITE C-150 E A-850¹

Josiane Costa Riani²

Jorge Alberto Soares Tenório³

Resumo

A liberação de metais pesados no meio ambiente vem crescendo devido as atividades humanas tais como: indústrias de pigmentos e pinturas, curtumes, indústrias de acabamento metálico entre outras. A presença do cromo no efluente está entre as principais preocupações das indústrias de galvanoplastia. O cromo hexavalente possui efeitos danosos à saúde humana, ou seja, é cancerígeno e também tóxico para a vida aquática, assim o controle deste íon em efluentes se torna essencial para tal atividade. Deste modo, o objetivo do presente trabalho é o tratamento de solução de galvanoplastia contendo cromo (III, VI) utilizando um sistema de troca-iônica, com as resinas Purolite C-150 e A-850 com a finalidade de recircular a água de processo evitando assim seu descarte para o meio ambiente. A metodologia consiste num sistema de micro-colunas de troca-iônica, com capacidade de 20mL de resina, tanto para a resina catiônica quanto para aniônica. A solução de galvanoplastia foi passada através das colunas por uma bomba peristáltica com vazão entre 10 e 15mL/min. As amostras foram coletadas ao final do ciclo de adsorção e seus teores metálicos foram analisados via técnica de espectroscopia de absorção atômica. A qualidade da água após o ciclo de adsorção está de acordo com a Resolução CONAMA 357/05, podendo assim ser recirculada no processo ou destinada para rios desde que seja respeitada sua classificação de acordo com a Resolução.

Palavras-chave: Adsorção; Troca-iônica; Resinas; Metais pesados.

TREATMENT OF CHROMIUM (III, VI) FROM EFFLUENT USING PUROLITE C-150 AND A-850 RESINS

Abstract

The release of heavy metals into the environment is increasing among others due to human activities such paint and pigment industries, tanneries, and metal finishing industries. Among metal releases, chromium is notable because this metal is carcinogenic. Thus, the aim of this work is to use an ion exchange system composed of one cationic resin column and one anionic resin column in order to adsorb the chromium (III, VI) from chromium electroplating effluents with the objective of recycling the water. The methodology consists of chromium adsorption tests using the ion exchange resins system with Purolite A-850 (polystyrene matrix, functional group quaternary amine) and Purolite C-150 (polystyrene matrix, functional group sulfonic acid). The contaminated solutions were passed through the columns with the assistance of peristaltic pump. Samples of the outgoing solution were taken in order to control the conductivity and pH and analyze the metals. The effects of the feeding outflow on the chromium adsorption were evaluated. The results show that the quality of the water collected at the end of the process is within the Brazilian standards about the discarding of toxic substances in the environment (CONAMA 357/05). This makes possible the recycling of water into the process and also its discharge in the rivers.

Key-words: Adsorption; Ion exchange; Resins; Heavy metals.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Doutoranda, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP.

³ Prof. Titular, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

O uso de metais pesados em processos industriais tem resultado em um aumento no fluxo de tais elementos em águas superficiais, águas subterrâneas e efluentes industriais. Portanto, sendo a água um recurso natural de suma importância para a vida e um insumo essencial à maioria das atividades econômicas, métodos de tratamento de efluentes se tornam indispensáveis para as empresas geradoras de efluentes contendo metais pesados. Uma das preocupações dessas indústrias é o controle da disposição dos mesmos no meio ambiente, pois as leis ambientais que gerenciam estes descartes impõem valores máximos permitidos para sua liberação, quer seja em efluentes e principalmente em águas superficiais.

Entre os metais pesados liberados no meio ambiente destaca-se o cromo, o qual é tóxico e é considerado por alguns pesquisadores um agente cancerígeno.^(1,2) O aumento da liberação deste metal em águas superficiais tem causado uma preocupação por parte do governo com relação à saúde e ao meio ambiente.⁽³⁾ A Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, por exemplo, o limite para descarte do cromo em efluentes é 0,5mg/L e em rios classes 1, 2 e 3 é de 0,05mg/L.

A natureza dos efeitos que o cromo pode causar à saúde humana é determinada pelo seu estado de oxidação (III ou VI). O cromo (III) que está presente na maioria dos efluentes de eletrodeposição é reconhecido como menos tóxico do que o Cr (VI).⁽⁴⁾ Entretanto, longo tempo de exposição a cromo trivalente pode causar alergias.

A toxicidade do cromo hexavalente depende da espécie, do tempo de exposição e fatores ambientais, tais como, pH, temperatura e oxigênio dissolvido.⁽⁵⁾ A absorção de cromo (VI) pode levar a sérios problemas para saúde humana, como, lesões na mucosa nasal, rinite, laringite, sinusite. Com a continuidade da exposição bronquite, pneumonia, podendo até provocar alterações hepáticas e renais além de causar câncer de trato respiratório (pulmão). É recomendado que o nível de cromo na água potável deve ser reduzido para 10^{-3} mg/m³.⁽⁶⁾

Entre os tratamentos de efluentes e rejeitos contendo cromo podem-se destacar: redução e precipitação, troca-iônica, adsorção, osmose reversa e processos envolvendo membranas. Alguns destes métodos mostram algumas desvantagens como alto custo de capital e operacional além de geração de lama residual.

A crescente industrialização acompanhada do uso de metais pesados nos processos industriais nas últimas décadas resultou num aumento de substâncias perigosas no meio ambiente.⁽⁷⁾ Devido aos problemas vivenciados pelo descarte de metais pesados, tais como contaminação de solo, de água e emissões atmosféricas, bem como problemas relacionados com a saúde pública, surgiram leis que tratam do gerenciamento do descarte de substâncias perigosas e proteção ambiental.

A legislação ambiental brasileira através dos órgãos federais e estaduais estabelece padrões de qualidade dos corpos hídricos, padrões para lançamento de efluentes, os quais devem ser seguidos pelas indústrias geradoras de efluentes perigosos.⁽⁸⁾

A Lei do Estado de São Paulo nº 997 de 31 de maio de 1.976 regulamentada pelo decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1.976, atribui à Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB a responsabilidade pela elaboração de normas, especificações e instruções técnicas relativas ao controle da poluição, fiscalização da emissão de poluentes feitas por entidades públicas, particulares entre outras. O Decreto

nº 8.468 trata da classificação das águas do Estado de São Paulo, que dispõe os respectivos padrões de qualidade para cada classe, bem como os padrões de emissão de efluentes.⁽⁸⁾

A tecnologia de resinas de troca-iônica mostra-se efetiva no tratamento de efluentes, pois possui uma gama de características como, tipo de matriz, grupo de troca, porosidade, que permitem a escolha da resina para determinado tipo de efluente. A troca-iônica empregada no tratamento de águas contaminadas permite o reuso de água de lavagem para o processo e conseqüentemente uma economia de água limpa. Como no caso do processo CIP (Carbon in Pulp), as resinas são capazes de concentrar a solução em um volume menor, tornando melhor seu manuseio. Assim, os efluentes gerados depois do processo de troca-iônica estarão dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira. Além disso, as resinas são de fácil instalação e manutenção e facilmente regeneradas podendo ser reutilizadas no processo.

Com base nos problemas vivenciados no estado de São Paulo com relação à escassez de água de qualidade, o objetivo deste trabalho é utilizar um sistema de troca-iônica para tratamento de águas de lavagem de galvanoplastia de pequeno porte com a finalidade de recircular a água de processo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de adsorção foram realizados em um sistema constituído por duas micro-colunas de troca-iônica, bomba peristáltica, pHmetro, condutivímetro, vaso de solução de alimentação e vaso de coleta de solução. As soluções utilizadas no trabalho foram soluções industriais provenientes de uma empresa de galvanoplastia da cidade de São Paulo. O sistema de troca iônica é constituído por uma coluna com resina catiônica e outra coluna com resina aniônica. O fluxo de solução (fluxo descendente) foi passado através do leito de resina por uma bomba peristáltica, com a finalidade de manter a vazão constante a temperatura de 25⁰C. O circuito de adsorção foi realizado em circuito aberto, ou seja, foram coletadas amostras de água tratada e medidos o pH e a condutividade das mesmas. A vazão de alimentação utilizada nos experimentos variou entre 10 e 15mL/min. Em todos os experimentos a concentração dos metais em solução foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica. A Figura 1 apresenta um esquema representativo dos experimentos de adsorção.

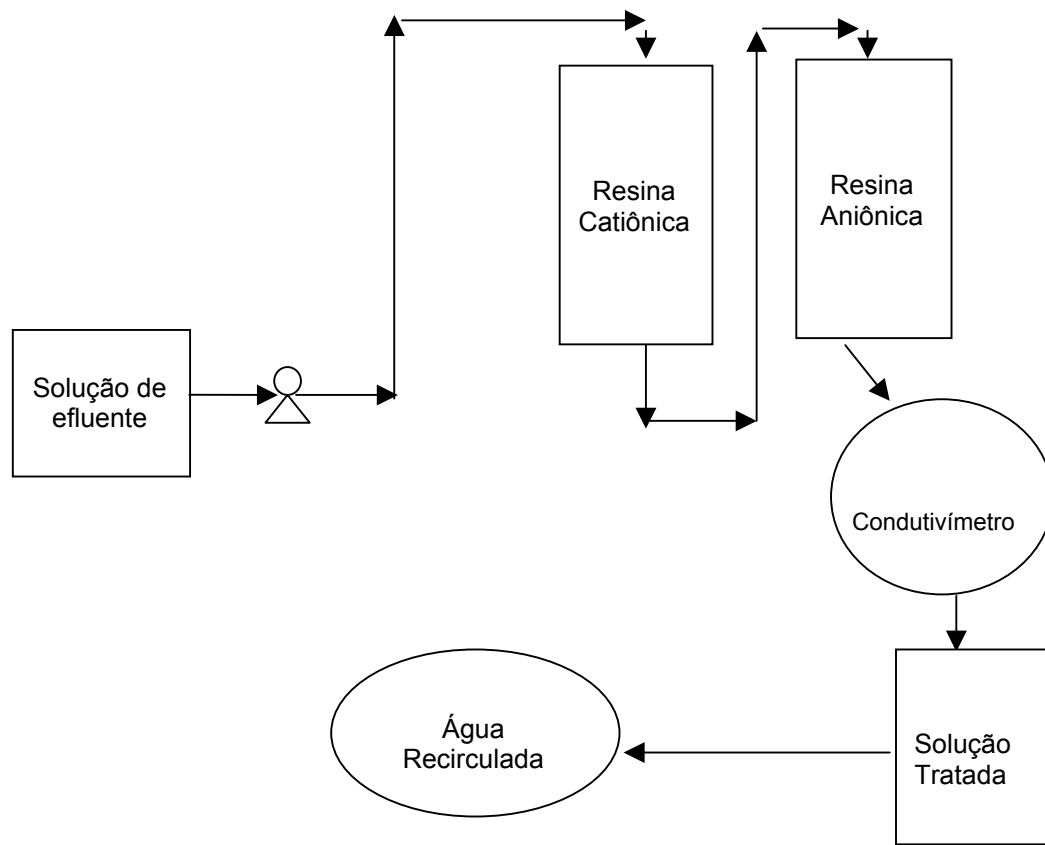


Figura 1: Esquema representativo dos experimentos de adsorção

As resinas utilizadas neste estudo foram as resinas Purolite C-150 e Purolite A-850 ambas da Purolite do Brasil Ltda. Na Tabela 1 estão listadas algumas características as resinas.

Tabela 1: Características gerais das resinas fornecidas pela Purolite do Brasil

	Purolite C 150	Purolite A 850
Forma iônica	Na ⁺	Cl ⁻
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Quaternário de Amônia
Matriz	Poliestireno	Poliacrílica
Estrutura	Macroporosa	Gel
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14
Capacidade eq/L	1,80	1,25
Temperatura de trabalho °C	Até 140	Até 40

Fonte: Catálogo Purolite C-150 e Purolite A-850, Purolite do Brasil

3 RESULTADOS

Os experimentos de adsorção foram realizados em micro-colunas de troca-iônica, à temperatura de 25°C. A solução utilizada nos experimentos foi solução real, retirada da segunda água de lavagem da linha do cromo, cedidas por uma empresa de galvanoplastia da cidade de São Paulo. As resinas utilizadas foram as resinas Purolite C-150 e Purolite A-850, cujas características estão listadas na Tabela 1.

A Tabela 2 apresenta as concentrações metálicas da solução proveniente da empresa de galvanoplastia.

Tabela 2: Concentração de contaminantes na amostra da solução de galvanoplastia

Contaminantes	Efluente (mg/L)
Cobre	2,80
Zinco	3,50
Níquel	1,10
Cromo Total	40,0
Cr 6+	38,0
Cr 3+	2,00

A Tabela 3 apresenta a qualidade da água coletada após o tratamento com resinas de troca-iônica e os limites propostos pela Resolução CONAMA 357/05.

Tabela 3: Qualidade da água tratada no processo de troca-iônica proposto

Elementos	Vazão		CONAMA 357/05 Classe I (mg/L)
	10mL/min. (mg/L)	15mL/min. (mg/L)	
Cobre	<0,009	<0,009	0,009
Zinco	<0,01	<0,01	0,18
Níquel	<0,01	<0,01	0,025
Cromo Total	0,03	0,04	0,05
Cr(III)	0,02	0,03	-
Cr(VI)	0,01	0,01	-

4 DISCUSSÃO

Analisando as Tabelas 2 e 3 nota-se que a qualidade da água das amostras coletadas ao final do processo está de acordo com os valores propostos pela Resolução CONAMA 357/05. Deste modo, a água tratada pelo sistema proposto pode ser tanto enviada para rios ou recirculada no processo, sendo está uma opção que visa uma economia de água limpa para a empresa. Foi observado na Tabela 3 que a mudança da vazão não teve influência significativa na adsorção dos metais presentes no efluente. Isto implica que valores de vazão de 15mL/min podem ser utilizados em sistemas de troca-iônica com leitos de resina de 20mL, como proposto no presente trabalho.

Tenório e Espinosa⁽⁹⁾ realizaram experimentos de adsorção de cromo em sistema de troca-iônica com leito de resina de 150mL e vazão de alimentação de 10mL/min. A concentração de cromo medida na solução após o tratamento sugerido pelos autores foi de 0,3mg/L, comparando tal resultado com o obtido no presente trabalho

(0,01mgCr/L), nota-se que houve uma melhoria na qualidade da água com relação à concentração de cromo na solução tratada. Outro fato importante nos dois trabalhos (Tenório e Espinosa e o presente trabalho) é o tamanho do leito de resina se comparado com a vazão de alimentação. De acordo com os resultados é possível utilizar os mesmos valores de vazão de alimentação em tamanhos de leitos de resinas diferente, ou seja, 20mL e/ ou 150mL.

Alguns trabalhos⁽¹⁰⁻¹²⁾ utilizaram resinas de troca-iônica no tratamento de efluentes contendo cromo e obtiveram resultados em torno de 95% de recuperação, evidenciando assim a importância resinas de troca-iônica no tratamento de efluentes contendo cromo.

O pH e a condutividade da água tratada medidos ao final dos experimentos ficaram em torno de 6,50 e 3 μ S/cm, respectivamente. Sendo que a condutividade inicial do efluente foi de 618,0 μ S/cm e pH em torno de 2,50, ainda foi medida a condutividade da água da torneira, 73 μ S/cm, para base de comparação. Valores estes compatíveis com valores de água deionizada, portanto podendo ser reaproveitada no processo.

5 CONCLUSÕES

O sistema de troca-iônica contendo resina catiônica macroporosa e resina aniônica tipo gel pode ser utilizado no tratamento de efluentes contendo cromo, como mostram os resultados. A água tratada pelo sistema proposto atingiu uma qualidade que se enquadra nos padrões da legislação brasileira (Resolução CONAMA 357/05), permitindo que a mesma seja recirculada no processo. Deste modo, buscando uma economia de água limpa, preservando esse recurso de suma importância para a vida, ou podendo ser descartada em rios, sem alterar sua qualidade.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, por financiar a pesquisa. À empresa Purolite do Brasil por cederem as amostras de resinas e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP pelo espaço físico e equipamentos onde foram realizados os experimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 GODET, F., BADUT, M., BURNEL, D., VEBER, A. AND VASSEUR, P. The Genotoxicity of Ion and Chromium en Electroplating Effluents. Mutation Research, vol. 370, p. 19-28, 1996.
- 2 MOUNT, D. R. AND HOCKETT, R. Use of Toxicity Identification Evaluation Methods to Characterize, Identify and Confirm Hexavalent Chromium Toxicity in an Industrial Effluent. Wat. Res, vol. 34, nº 4, p. 1379-1385, 1999.
- 3 BARAL, A. AND ENGENLKEN, R. D. Chromium-based Regulations and Greening in Metal Finishing Industries in the USA. Environmental Science & Policy, vol. 5, p. 121-133, 2002.
- 4 VALENZUELA, J. Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas. Páginas & Letras Editora e Gráfica, São Paulo, 1999.

- 5 ALMEIDA, M. A. F. E BOAVENTURA, R. A. R. Chromium Precipitation from Tanning Spent Liquous using Industrial Alkaline Residues: A Comparative Study. *Waste Management*, vol. 17, n° 4, p. 201-209, 1997.
- 6 RENGARAJ, S., YEON, K. AND MOON, S. Removal of Chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials B87*, p. 273-287, 2001.
- 7 RENGARAJ, S., YEON, K. AND MOON, S. Kinetics of Adsorption of Co(II) Removal from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins. *Water Research*, vol. 36, p. 1783-1793, 2002.
- 8 MIERZWA, J. C. O Uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes da indústria – Estudo de caso da Kodak brasileira (volume 1 e 2). 2002. 399p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
- 9 TENÓRIO, J. A. S. E ESPINOSA, D. C. R. Treatment of Chromium Plating Process Effluents with Ion-Exchange Resins. *Waste Management*, vol. 21. p. 637-642, 2001.
- 10 GODE, F. AND PEHLIVAN, E. A comparative Study of two Chelating Ion-Exchange Resins for the Removal of Chromium (III) from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 100, p. 231-243, 2003.
- 11 YALÇIN, S. E APAK, R. Chromium (III, VI) Speciation Analysis with Preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. *Analitica Chimica Acta*, vol. 505, p. 25-35, 2004.
- 12 GODE, F. AND PEHLIVAN E. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, p. 175-182, 2005.