

Tratamento e Disposição Final de Resíduos

RECUPERAÇÃO DE BANHOS DE CROMO VI PELA TÉCNICA DE ELETRODIÁLISE

Christa Korzenowski

Aluna de doutorado do PPGEM – UFRGS.
ckorzenowski@gmail.com

Laura Cristina Bresciani

Aluna de iniciação científica do DEMAT – UFRGS.
laurabresciani@gmail.com

Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Professor doutor da FEEVALE.
marcor@feevale.com.br

Andréa Moura Bernardes

Professora doutora do PPGEM – UFRGS.
amb@ufrgs.br

Jane Zoppas Ferreira

Professora doutora do PPGEM – UFRGS.
jane.zoppas@ufrgs.br

RESUMO

A vasta utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. As tecnologias convencionais de tratamento de resíduos têm estado, tradicionalmente, centradas na destruição dos contaminantes contidos nos mesmos, nas chamadas “tecnologias fim de tubo”. Este trabalho tem por objetivo geral a purificação dos banhos de cromo contaminados com Cr(III) e Al pela técnica de eletrodiálise. Foram testadas sete membranas catiônicas de diferentes marcas (Nafion, Selemion, Ultrex, Ionics, Ionac e PCA). Foi utilizada uma célula de teflon de dois compartimentos, na qual o compartimento anódico continha 80 ml do banho contaminado com alumínio e o catódico 80 ml de H₂SO₄ 20%. A corrente aplicada foi de 100 mA. O tempo de ensaio foi de 6 horas e foram coletadas amostras no período de 1 hora no compartimento catódico. O Cr(VI) foi analisado porque durante os ensaios se notou coloração amarelada da solução no compartimento catódico, evidenciando a difusão do Cr(VI) através das membranas. Os resultados indicam que há difusão de Cr(VI) através das membranas utilizadas, com e sem aplicação de corrente. A passagem de Cr(III) e Al é influenciada pela corrente aplicada e pelo tipo de membrana utilizada.

PALAVRAS-CHAVE

Cromo, recuperação, eletrodiálise.

ABSTRACT

The great use of chromium and its compounds by the modern industries result on the discharge of great quantities of this element in the environment. Conventional treatment technologies of wastes usually are based on the destruction of the contamination contained at this, at the waste called “end of pipe technologies”. This paper aims the study of the reuse of chromium bath, through separation of contaminants Al and Cr(III) by electro dialysis. Seven cation exchange membranes from different trademarks (Nafion, Selemion, Ultrex, Ionics and PCA) were studied. A teflon cell of two compartments was used. The anodic compartment had 80 mL of bath contaminated with aluminum and the cathodic compartment had 80ml of H₂SO₄ 20%. The applied current was 100mA. Experiments had a duration of 6h and samples were collected in periods of 1h hour in the cathodic compartment. Cr(VI) was analyzed because the solution at the cathodic compartment presented a yellowish color, due to the diffusion of chrome VI through membranes. Results indicate that there is diffusion of chromium VI through used membranes, with and without application of current. Al and Cr(III) transport are influenced by applied current and by the kind of membrane used.

KEY WORDS

Chromium, recuperation, electro dialysis.

INTRODUÇÃO

O cromo – um dos metais estratégicos a partir do século 20, quando se tornou crucial para a sobrevivência militar e bem-estar econômico de todas as nações industrializadas. É agora um dos mais importantes elementos da produção das modernas ligas metálicas e desempenha um papel-chave em todos os maiores desenvolvimentos tecnológicos. É amplamente usado na forma de liga com ferro para dar ao aço propriedades combinadas de alta dureza, tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. O cromo na forma metálica é extremamente resistente a agentes corrosivos comuns, tendo uso como uma camada protetora eletrodepositada sobre outros metais (NRIAGU, 1988, p. 1).

A vasta utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. As tecnologias convencionais de tratamento de resíduos têm estado, tradicionalmente, centradas na destruição dos contaminantes contidos nos mesmos, nas chamadas “tecnologias fim de tubo”. Na última década surgiu, com força, um novo enfoque para resolver os problemas ambientais. Esse enfoque, baseado nos princípios de desenvolvimento sustentável, exige o uso de novas tecnologias para minimizar a geração de resíduos na fonte, adaptando, deste modo, o comportamento das indústrias aos dos ecossistemas naturais. Para os banhos de cromagem, em especial, existem duas boas razões para se tentar a reciclagem. Primeiramente, com o uso, o banho de ácido crômico torna-se contaminado com cromo trivalente e outros elementos como zinco, alumínio, ferro e cobre, devido às reações de oxiredução

características do processo. Esses contaminantes têm efeitos indesejáveis no processo de cromagem, influenciando na voltagem, tempo de eletrodeposição e na qualidade do revestimento. Assim, um banho não-esgotado deixa de ser eficiente em virtude das contaminações. A segunda razão para a reciclagem do cromo hexavalente é que a cada lavagem das peças o ácido crômico é arrastado para os tanques de lavagem, representando perdas inestimáveis e custos adicionais no tratamento dos efluentes gerados.

Como alternativa para recuperação desses banhos pode-se utilizar a eletrodialise, que tem significativas vantagens sobre a maioria dos outros métodos para tratamento de efluentes industriais, entre as quais está a não-precipitação de íons na forma de hidróxidos metálicos, não gerando custos com transporte e deposição controlada de resíduos (GÓMEZ, 1999, p.13). Além disso, nesse processo, íons metálicos podem ser recuperados diretamente para reuso sem transformações químicas (RODRIGUES, 1999, p. 659; DALLA COSTA, 1998, p. 1135).

Eletrodialise é um processo de separação por membranas, no qual os íons são transportados de uma solução para outra pelas membranas íon-seletivas por influência de um campo elétrico (JAMALUDDIN, 1995, p. 1194; ROWE, 1995, p. 165; SOLT, 1971, p. 467). Esse transporte faz com que duas novas soluções se formem: uma mais diluída e outra mais concentrada do que a original (BIRKETT, 1978, p. 406; GENDERS, 1992, p. 173). Na eletrodialise as membranas íon-seletivas são dispostas alternadamente em uma montagem tipo filtro-prensa, de maneira a formar canais entre as membranas por onde circula a solução a ser tratada (RAUTENBACH, 1988, p. 333; GERING, 1988, p. 2231).

Quando um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos, o ânodo fica com carga positiva e o cátodo fica com carga negativa. O campo elétrico aplicado origina a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo e dos íons negativos (ânions) para o ânodo. Durante o processo de migração os ânions passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica. Um comportamento semelhante, porém inverso, acontece com os cátions.

As membranas são quimicamente muito resistentes à oxidação e podem ser usadas para purificação de soluções de ácido crômico em quaisquer das concentrações utilizadas nas deposições de cromo (KNILL, 1986, p. 26).

Este trabalho tem por objetivo estudar o reaproveitamento de banhos de cromo, mediante a separação dos contaminantes Al e Cr(III) por eletrodialise.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se uma célula de teflon de dois compartimentos, devido ao meio fortemente oxidante do cromo.

Como ânodo foi usada uma lâmina de Pb e como cátodo uma lâmina de Ti/Pt, ambas com 20 cm² cada. As membranas catiônicas utilizadas foram as seguintes: Nafion 450 (Du Pont), CMV e CMT (Selemon), CMI 7.000 (Ultrex), PC-SK (PCA), 3.470 (Ionac), HMR 67 (Ionics), todas com área efetiva de 5 cm². O compartimento catódico continha 80 ml de H₂SO₄ 20% e o compartimento anódico continha 80 ml de banho de cromo hexavalente. Os compartimentos catódico e anódico foram agitados por agitação mecânica.

A corrente aplicada foi de 100 mA sobre os eletrodos e o tempo de ensaio

foi de 6 horas. As análises das amostras de Cr(VI) e Cr(III) foram realizadas pelo método espectrofotométrico e as de Al(III) por espectroscopia de absorção atômica.

O banho de cromo utilizado foi uma solução sintética contendo 250 gL^{-1} Cr(VI), 2.5 gL^{-1} Cr(III) e 2 gL^{-1} Al(III). O Cr(VI) foi analisado com o objetivo de verificar-se a difusão deste, pois sendo este um ânion (CrO_4^{2-}) não deveria passar pelas membranas catiônicas.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática da célula utilizada.

Foram coletadas amostras no compartimento catódico em intervalos de 1 hora para análise de Al(III) e Cr(VI), e em intervalos de 2 horas para análise de Cr(III).

O transporte de íons alumínio através das membranas catiônicas, objetivo principal deste trabalho, foi expresso em termos de extração porcentual, definido como:

$$\% \text{ extração} = \frac{C_i - C_o}{C_o} \times 100,$$

onde C_f e C_o são as concentrações do íon no final e no começo do experimento, respectivamente.

O transporte de Cr(III) e Cr(VI) através das membranas foi expresso em termos de concentração. O transporte do Cr(VI) é indesejado, pois significa perda da seletividade da membrana, além de perda de cromo. Espera-se que não haja transporte de Cr(VI) pelas membranas catiônicas e que todo o Cr(III) presente no banho oxide a Cr(VI) no compartimento anódico.

Após os experimentos de eletrodialise, as membranas foram mantidas por um dia em H_2SO_4 10% para retirada do Cr(VI) impregnado nestas e após em recipientes com água deionizada.

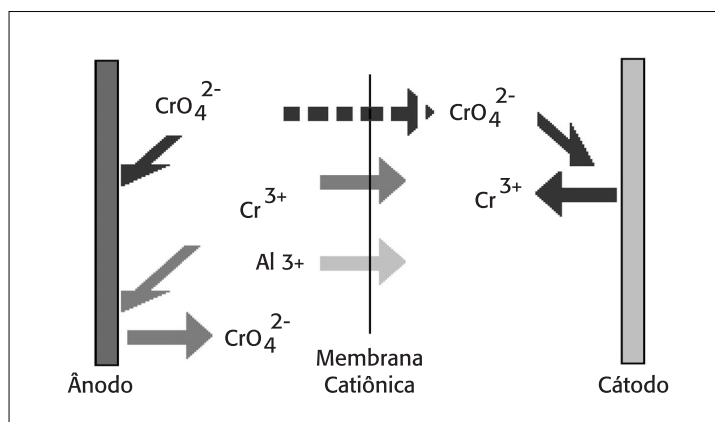


Figura 1: Representação esquemática da célula utilizada. Crédito: Christa Korzenowski

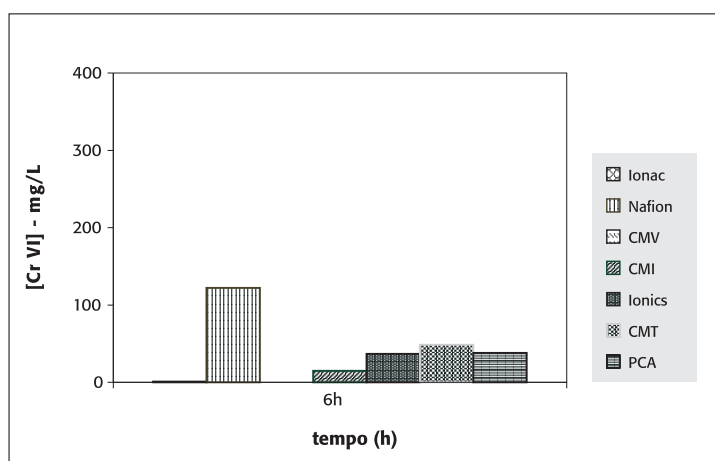


Figura 2: Passagem do ânion cromato através de membranas catiônicas, sem aplicação de corrente. Crédito: Christa Korzenowski

RESULTADOS

Passagem do ânion cromato pelas membranas catiônicas sem aplicação de corrente

Observou-se no compartimento catódico, ao iniciar os ensaios, uma coloração amarelada da solução, decorrente da passagem do ânion cromato pelas membranas catiônicas, mesmo sem se aplicar corrente. Sendo o cromato (CrO_4^{2-}) um ânion, este não deveria passar pelas membranas catiônicas, já que elas só permitem a passagem de cátions. Esse comportamento está de acordo com

Knill e Chessin, os quais observaram que as membranas não são 100% eficientes, de modo que uma pequena quantidade de ânion cromato sempre irá para o compartimento anódico.

Os resultados obtidos de difusão do ânion CrO_4^{2-} , sem aplicação de corrente, encontram-se na Figura 2.

Pode-se notar pela Figura 2 que, em praticamente todas as membranas, há difusão do ânion CrO_4^{2-} .

Nas membranas Ionac 3.470 e Selemion CMV, no início, a passagem do ânion cromato é praticamente nula. Com o tempo de uso, as membranas começam a perder sua seletividade, havendo difusão do ânion após a realização de cinco ensaios.

Passagem do ânion CrO_4^{2-} através das membranas catiônicas com corrente aplicada

Para efeitos de comparação da difusão do ânion CrO_4^{2-} , analisou-se este também durante os ensaios com aplicação de corrente.

A Figura 3 mostra a difusão do ânion CrO_4^{2-} pelas membranas estudadas.

Comparando-se os resultados obtidos sem e com aplicação de corrente, pode-se notar que o transporte do ânion cromato através das membranas catiônicas ocorre com e sem passagem de corrente. Entretanto, observa-se que a passagem de Cr(VI) sempre é menor com aplicação de

corrente, exceto para a membrana PCA. Esta membrana apresentou uma alta concentração de Cr(VI) (461,4 mg/L) quando se aplicou corrente e uma menor resistência ao banho de cromo. Em ensaios de eletrodialise, no qual a aplicação de corrente é um fator inerente ao processo, este resultado demonstrou ser positivo.

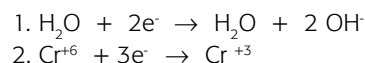
Passagem do cátion Cr(III) através das membranas catiônicas

A fim de verificar-se a passagem desse íon pelas membranas catiônicas e também sua reação de redução no compartimento catódico, este foi

analisado durante os ensaios com corrente aplicada.

Pode-se notar pela Figura 4 que a passagem do íon Cr(III) é dependente do tipo de membrana utilizada – a membrana com a menor passagem do íon Cr(III) foi a Selemion CMV, e a com a maior passagem foi a PC-SK (PCA).

No compartimento catódico ocorrem reações de redução, entre as quais a redução do Cr(VI) , como mostrado a seguir:



Observando-se as reações acima e os resultados obtidos para a membrana PC-SK, as quais apresentaram alta passagem de Cr(VI) e Cr(III) , acredita-se que o Cr(III) pode ter sido gerado por reações de redução.

Apesar da produção de íons OH^- , o pH do sistema não se altera, pois o banho de cromo é extremamente ácido. Pode-se notar, pelas reações acima, que sempre haverá formação do íon Cr(III) no compartimento catódico, pois se tem a difusão do ânion cromato pelas membranas em direção ao compartimento catódico e, conseqüentemente, a redução deste ao íon Cr(III) .

Passagem do cátion Al(III) através das membranas catiônicas

Os resultados do transporte de alumínio por diferentes membranas estão mostrados na Figura 5. Amostras foram retiradas a cada hora e, posteriormente, analisadas por espectroscopia de absorção atômica.

Nota-se pela Figura 5 que as membranas a apresentarem melhor extração de alumínio foram a Nafion 450, a 67HMR (Ionics) e a CMT

Figura 3: Difusão do ânion CrO_4^{2-} (mg/L) através das membranas catiônicas estudadas – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 20\%}$
Crédito: Christa Korzenowski

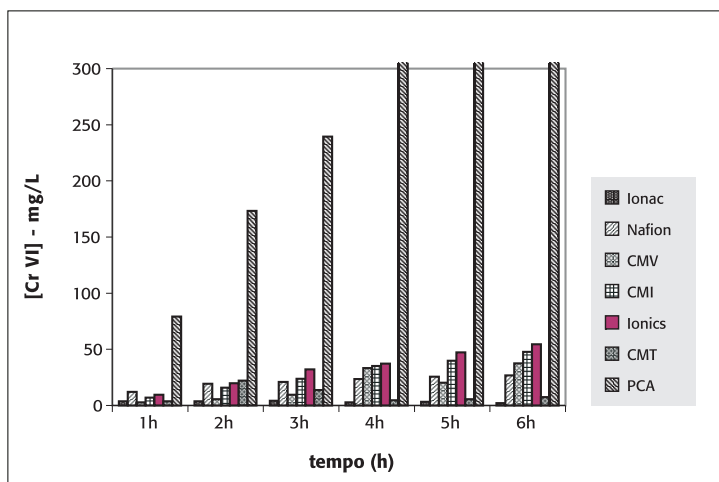
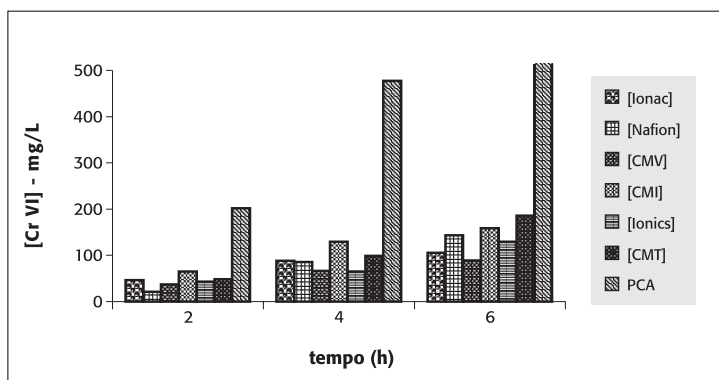


Figura 4: Difusão do íon Cr(III) (mg/L) através das membranas catiônicas estudadas – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 20\%}$
Crédito: Christa Korzenowski



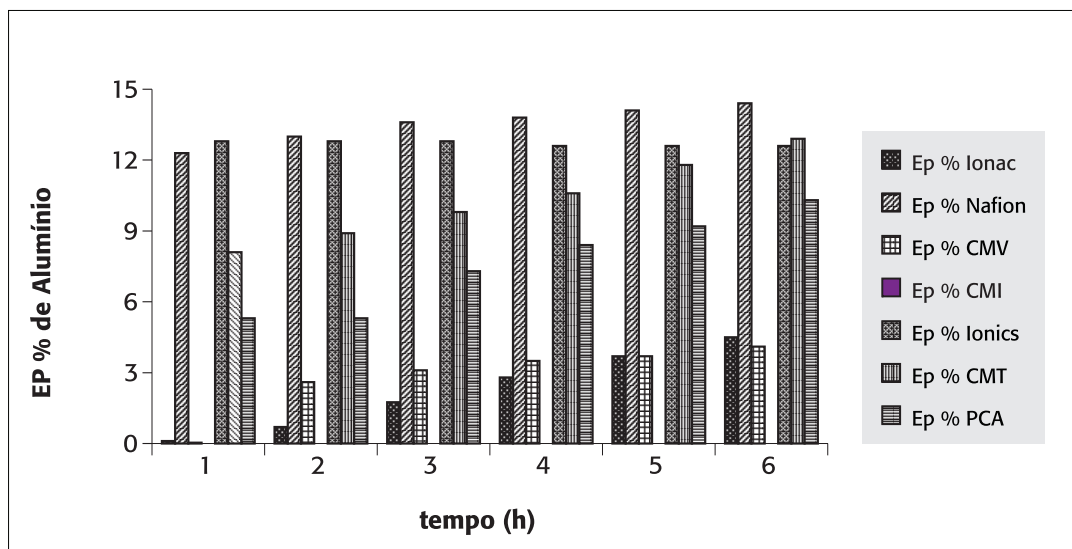


Figura 5: Extração porcentual de alumínio nas diferentes membranas catiônicas $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e H_2SO_4 20%. Crédito: Christa Korzenowski

(Selecion), após o período de 6 horas de ensaio. A membrana CMI (Ultrex) não apresentou passagem de alumínio nos ensaios realizados. Também se pode perceber que na membrana Ionics a passagem de alumínio foi praticamente constante, tendo o transporte do íon ocorrido praticamente todo na primeira hora.

CONCLUSÕES

Chegou-se às seguintes conclusões pelos resultados obtidos:

- A difusão do ânion cromato ocorre com todas as membranas estudadas.
- Com exceção da membrana PC-SK da PCA, a passagem do ânion cromato sempre é menor com aplicação de corrente.
- A passagem dos íons Cr(III) e Cr(VI) é dependente de fatores tais como o tempo de ensaio e o tipo de membrana utilizada.
- A passagem do íon Al^{3+} é dependente do tipo de membrana, pois, para algumas, praticamente não há passagem de alumínio e também do tempo, porque à medida que este aumenta, a extração porcentual também

aumenta. A exceção é a membrana Ionics, na qual o transporte do íon ocorre na primeira hora de ensaio e, após esse período, não ocorre mais transporte.

BIBLIOGRAFIA

- BIRKETT, J. D. Electrodialysis. In: BERKOWITZ, J. B. (Electrodialise.) *Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes*. New Jersey: Noyes Data Co., 1978.
- DALLA COSTA, R. F.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z. Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media. *Separation Science and Technology*, v. 33, n. 8, p. 1135-1143, 1998.
- GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*. Nova York: The Electroynthesis Company Inc., 1992.
- GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of electrodialysis to remove heavy metals from water. *Separation Science and Technology*, v. 23, n. 14-15, p. 231-267, fev. 1988.
- GÓMEZ, J. R. O. Tecnologías sostenibles. Revalorización de efluentes industriales mediante tecnologías de electromembrana. *Revista Mensual de Gestión Ambiental*, n. 3, p. 13-25, 1999.
- JAMALUDDIN, A. K. M. et al. Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electrodialysis. *AIChE Journal*, v. 41, n. 5, p. 1194-1203, may 1995.
- KNILL, E.; CHESSIN, H. Purification of hexavalent chromium plating baths. *Plating and Surface Finishing*, v. 73, n. 8, p. 26-32, aug. 1986.
- NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. *Chromium in the natural and human environments*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, 1988.
- RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. *Membrane processes: Electrodialysis*. Austrália: John Wiley & Sons, 1988.
- RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES A. M.; FERREIRA J. Z. The application of electrodialysis on the treatment of effluents with hexavalent chromium. In: *TMS Anual Meeting – EPD Congress*. San Diego. EUA: Warrendale, 1999.
- ROWE, D. R., ABDEL-MAGID, I. M. *Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse*. Lewis/EUA: CRC Press, Inc., 1995.
- SOLT, G. S. Electrodialysis. In: KUHN, A. T. (Ed.) *Industrial electrochemical processes*. Amsterdam: Elsevier, 1971.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes e ao CNPQ pelo suporte financeiro.