

REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES POR REDUÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDO

Mônica X. Reis¹, Luiz A. Teixeira²

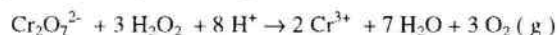
¹PUC-Rio, Dep. C. Mats. e Metalurgia, ximenes@dcmm.puc-rio.br

²PUC-Rio, Dep. C. Mats. e Metalurgia - Solvay / Peróxidos do Brasil, teixeira@dcmm.puc-rio.br

RESUMO

Um dos processos mais utilizados para tratar efluentes contendo cromo (VI), é a redução química para cromo (III) seguida de precipitação do seu hidróxido. Os agentes redutores convencionalmente utilizados na indústria são o bissulfito de sódio (NaHSO₃) e o metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅). Estes agentes, apesar de eficientes, possuem a desvantagem de agregar aos efluentes tratados, cargas adicionais de sulfito (residual não reagido) e sulfato (produto de reação), com potenciais impactos ambientais decorrentes.

O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como agente redutor do cromo (VI) em meio ácido – com a vantagem de ser uma substância não-contaminante, ou seja, seus produtos de decomposição são apenas oxigênio e água. As seguintes equações representam o processo global de tratamento:



Este processo com peróxido foi estudado no presente trabalho, utilizando efluentes sintéticos com [Cr (VI)] = 200 e 500 mg/L, em pH = 1; 1.5 e 2, e T ambiente, alcançando-se resultados finais de [Cr (VI)] < 0.1 mg/L e [Cr] total < 0.1 mg/L, em tempos totais de tratamento inferiores a 10 minutos – indicando assim viabilidade de utilização industrial.

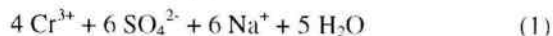
INTRODUÇÃO

O descarte de efluentes industriais contendo cromo, deve obedecer a condições de limitação de concentração estabelecidas em lei. Essas são: [Cr⁺⁶] ≤ 0.5 mg/L e [Cr⁺³] ≤ 2.0 mg/L no efluente tratado, além de 0.5 mg/L para o cromo (III) e 0.05 mg/L para o cromo (VI) na água do corpo receptor (CONAMA, 1986).

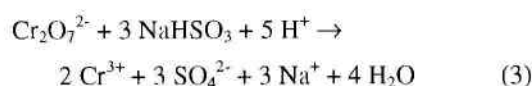
Um dos processos mais utilizados para tratar um efluente contendo cromo (VI), é a redução química para cromo (III) seguida de precipitação do seu hidróxido (Fournier, 1975). Os agentes redutores convencionalmente utilizados pelas indústrias são o bissulfito de sódio (NaHSO₃) e o metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅), geralmente utilizados em solução (Watson, 1973). Também, é conhecido que o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como agente redutor do cromo (VI) em meio ácido (Fournier, 1975; Morico, 1994). Este possui a grande vantagem de ser uma substância não contaminante, ou seja, seus produtos de decomposição são apenas oxigênio e água. Entretanto, devido a alguns detalhes de processo que, até então, não haviam sido resolvidos satisfatoriamente, este processo não havia alcançado o estágio de aplicação industrial. Nesse contexto, no presente trabalho objetivou-se o estudo de remoção do cromo (VI) através do processo de redução química seguida de precipitação do hidróxido, utilizando como agente redutor o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), com vistas a viabilizar a utilização industrial deste processo.

Tratamento Convencional de Remoção de Cromo de Efluentes

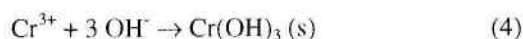
O cromo (VI), na ausência de outros íons metálicos, é solúvel para toda a faixa de pH, por isso, quando se trata um efluente contendo este metal por precipitação do seu hidróxido, é necessário primeiro reduzi-lo (geralmente em pH < 3) para depois precipitá-lo. As seguintes reações descrevem o processo utilizando metabissulfito como redutor (Gard et al., 1951):



O metabissulfito de sódio, em solução aquosa, transforma-se em bissulfito, como mostra a equação a seguir, e a equação (3) mostra a reação entre o dicromato de sódio e o bissulfito de sódio (Watson, 1953):

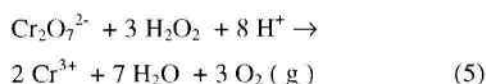


Na etapa de precipitação, utiliza-se como base o hidróxido de sódio (NaOH), ou o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), conforme a reação a seguir. Para se obter uma precipitação efetiva de cromo (III) o pH deve ser controlado entre 8 e 9.



Tratamento com Peróxido de Hidrogênio

Com relação ao cromo, o peróxido de hidrogênio atua como agente redutor em soluções ácidas, e como agente oxidante em soluções neutras e básicas (Fournier, 1975; Morico, 1984). Idealmente, a redução de cromo (VI) para cromo (III) em solução aquosa, com o peróxido deve ser realizada em pH < 1.5, preferencialmente pH < 1. A reação entre o peróxido e o cromo (VI) é a seguinte:



Como o peróxido em solução neutra re-oxida o cromo (III), torna-se necessário antes da etapa de precipitação, destruir o excesso de peróxido não reagido. Para se realizar esta destruição, pode-se adicionar um agente redutor tal como o metabissulfito de sódio. Com isso, além de destruir o peróxido residual, reduz-se algum cromo (VI) que ainda esteja presente na solução [08]. Na patente de Toyoshi (Toyoshi et al., 1997) utilizou-se a catalase para destruir este excesso. Alternativamente, pode-se induzir cataliticamente a decomposição do peróxido de hidrogênio residual com a adição íons de metais de transição, como por exemplo o cromo e o ferro (Peróxidos do Brasil Ltda, 1999). No presente trabalho testou-se a destruição do peróxido residual da redução inicialmente com suspensão de Cr(OH)₃, que não funcionou bem – Em seguida testou-se o uso de ferro metálico em forma de palha de aço e pregos, e também o uso de bissulfito de sódio – ambos revelaram-se muito eficientes.

EXPERIMENTAL

Procedimento Experimental e Equipamentos

Todas as experiências foram conduzidas com soluções sintéticas de dicromato de potássio, a temperatura ambiente, em becher de um litro equipado com um agitador mecânico, com uma bureta acoplada para dosagem do peróxido de hidrogênio e um eletrodo de vidro para controle de pH. Com a adição do peróxido de hidrogênio, observava-se que a solução quase que instantaneamente passava de uma coloração alaranjada para azulada, devido à formação do peroxo-complexo de cromo. Em seguida, adicionava-se a massa de ferro ou solução de bissulfito para destruir o peróxido de hidrogênio residual por um tempo determinado. Em seguida, adicionava-se hidróxido de sódio a 15% até pH: 8 a 9, para promover a precipitação do hidróxido de cromo (III).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Etapa de Redução

O consumo estequiométrico de peróxido de hidrogênio para reduzir 200 mg/L de cromo (VI) é de 3,9 mL H₂O₂ a 5% para cada 1 L de efluente, e para 500 mg/L de cromo (VI) é de 9,8 mL H₂O₂ a 5% por cada 1 L de efluente. Experiências preliminares reportadas na **Figura 1**, mostraram que os valores mais próximos destes são encontrados para pH = 1. Para este valor de pH, um excesso de aproximadamente 18% é necessário para tratar uma solução contendo 200 mg/L de cromo (VI) e, aproximadamente 33% para tratar uma solução contendo 500 mg/L de cromo (VI).

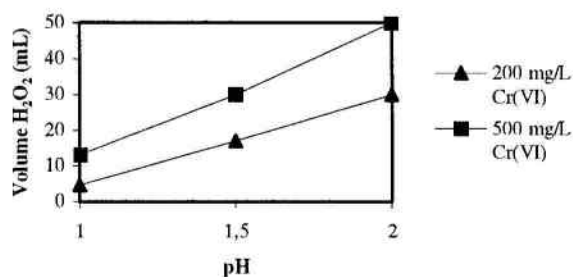


Figura 1: Volumes mínimos de peróxido de hidrogênio a 5% para redução quantitativa de cromo (VI) em efluentes sintéticos com 200 e 500 mg/L de cromo (VI); volume de efluente = 1 L.

Com a elevação do pH, a reação paralela de decomposição do peróxido de hidrogênio é favorecida, além do que aproxima-se do valor de pH em que se dá a

inversão de papéis (oxidante / redutor) entre o peróxido e os íons cromo. Em consequência, aumenta a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio para a redução.

Etapas de Destruição de Peróxido Residual e de Precipitação

Nesta etapa utilizou-se em experiências separadas, bissulfito e ferro metálico para a destruição

do peróxido de hidrogênio residual da etapa de redução. Nas experiências com ferro, optou-se pela utilização de pregos de pequena dimensão (1.6 cm por 0.1 cm), e área superficial razoavelmente elevada (4.6 cm²/g). A massa de ferro era adicionada após a etapa de redução e antes da etapa de precipitação, por um período de tempo que variou de 2 a 15 minutos, com agitação. A **Tabela 1** mostra os valores encontrados para um conjunto de testes realizados.

Tabela 1: Testes realizados com 500 mL efluente sintético; $[Cr^{+6}]_i = 200$ e 500 mg/L; pH = 1; 1.5 e 2; H₂O₂ 5%, e eliminação de peróxido residual com ferro. [NaOH] = 200 mg/L até teste 11, do teste 12 em diante [NaOH] = 150 mg/L

Teste	Condições iniciais		Redução com H ₂ O ₂		Destruição H ₂ O ₂ residual c/ Fe		Precipitação		
	[Cr VI] _i (mg/L)	pH	V H ₂ O ₂ (mL)	[Cr VI] (mg/L)	m Fe (g)	Tempo (min)	V NaOH (mL)	pH	[Cr VI] _f (mg/L)
1	200	1.0	2.3	1.00	49.5	5	19.5	10.0	<0.01
2	200	1.0	2.3	0.72	49.7	2	19.4	10.0	0.01
3	500	1.0	6.5	0.31	49.7	2	17.3	8.3	1.20
4	500	1.5	15.0	0.83	49.7	2	7.2	8.2	6.98
5	200	1.5	10.0	0.10	49.4	2	6.0	11.1	4.73
6	200	1.5	10.0	0.10	70.7	3	5.8	9.0	5.26
7	500	1.0	6.5	0.19	79.8	2	17.6	8.7	0.06
8	200	1.5	8.5	0.12	50.0	15	11.1	10.5	0.02
9	200	2.0	15.0	0.17	50.1	15	6.9	9.7	0.02
10	500	1.5	15.0	0.29	80.0	15	15.6	8.5	0.06
11	500	2.0	25.0	0.33	79.8	15	9.8	8.3	0.06
12	500	1.0	6.5		79.9	2	21.8	8.6	0.05
13	200	1.5	8.5		50.0	15	10.5	8.6	<0.01
14	200	2.0	15.0		49.8	15	6.7	8.1	0.03
15	500	1.5	15.0		79.7	15	14.8	8.8	<0.01
16	500	2.0	25.0		79.6	15	11.9	8.8	0.02
17	200	1.0	2.3		50.0	2	21.2	8.3	0.02

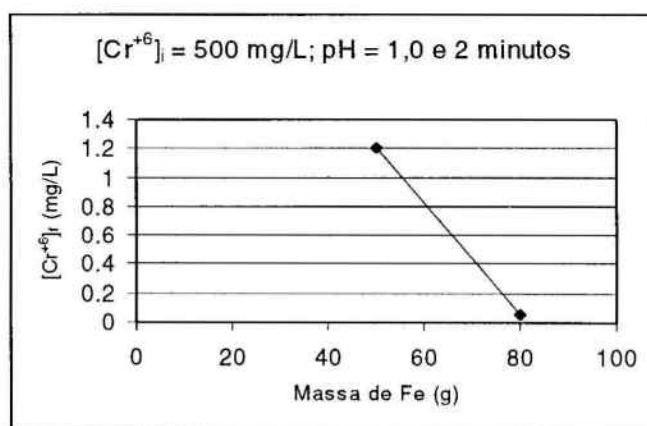


Figura 2: Efeito da massa de ferro na destruição do peróxido de hidrogênio e redução do cromo (VI) residuais, para $[Cr^{+6}]_i = 500$ mg/L, pH = 1, tempo de destruição de 2 minutos e 500 mL de efluente sintético.

Pode-se observar que, na maioria dos testes realizados, a concentração de cromo (VI) encontrada após a etapa de precipitação foi ainda menor que a encontrada após a etapa de redução indicando a redução do cromo (VI) residual da reação pelo ferro. Observou-se também que existe um efeito tanto da massa (superfície exposta) de ferro quanto do tempo de contato da mesma com a solução na destruição do peróxido de hidrogênio e redução do cromo (VI) residuais.

A **Figura 2** ilustra o efeito da massa de ferro na destruição do peróxido de hidrogênio e redução do cromo (VI) residuais. Por esta figura observa-se que para uma concentração inicial de cromo (VI) de 500 mg/L e pH = 1, um aumento na massa (superfície exposta) de ferro diminui a concentração de cromo (VI) final, com um tempo de contacto de 2 minutos.

Já a **Figura 3** mostra o efeito do tempo de destruição do peróxido de hidrogênio e redução do cromo (VI) residuais por contato com a massa de ferro. Observa-se que para uma concentração inicial de cromo (VI) de 200 mg/L e pH = 1.5, um aumento no tempo de contato da massa de ferro com a solução diminui a concentração de cromo (VI) final, tendo-se utilizado uma massa de ferro de 50 gramas.

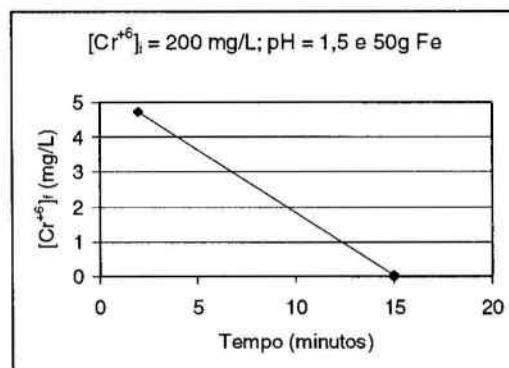


Figura 3: Efeito do tempo de destruição do peróxido de hidrogênio e redução do cromo (VI) residuais por contato com a massa de ferro, para $[Cr^{+6}]_i = 200$ mg/L, pH = 1.5, massa de ferro de 50 g e 500 mL de efluente sintético.

Eficiência dos Tratamentos com Relação às Concentrações Finais de Cromo (VI), Cromo (III) e Ferro Total.

A **Tabela 2** mostra os valores encontrados para as concentrações de cromo (VI), cromo (III) e ferro total após o processo de redução utilizando o peróxido de hidrogênio combinado com o bissulfito de sódio ou com o ferro metálico.

Tabela 2: Resultados reportando análises de cromo (VI), cromo (III) e ferro total após tratamento.

Testes	Agente Redutor	Condições Iniciais	$[Cr^{+6}]_r$ (mg/L)	$[Cr^{+3}]_r$ (mg/L)	$[Fe]_r$ (mg/L)
1	H ₂ O ₂ e NaHSO ₃	$[Cr^{+6}] = 200$ mg/L; pH = 1.0; V _{ef} = 500mL e V _{NaHSO₃} = 3.0mL	0.15	0.27	---
2	H ₂ O ₂ e Fe	$[Cr^{+6}] = 200$ mg/L; pH = 1.0; V _{ef} = 500mL; m _{Fe} = 50g e t _{ag} = 2 min	0.02	0.05	1.1
4	H ₂ O ₂ e Fe	$[Cr^{+6}] = 200$ mg/L; pH = 1.5; V _{ef} = 500mL; m _{Fe} = 50g e t _{ag} = 15 min	0.01	0.04	1.7
4	H ₂ O ₂ e Fe	$[Cr^{+6}] = 200$ mg/L; pH = 2.0; V _{ef} = 500mL; m _{Fe} = 50g e t _{ag} = 15 min	0.03	0.01	1.4
5	H ₂ O ₂ e Fe	$[Cr^{+6}] = 500$ mg/L; pH = 1.0; V _{ef} = 500mL; m _{Fe} = 80g e t _{ag} = 2 min	0.05	0.19	0.10
6	H ₂ O ₂ e Fe	$[Cr^{+6}] = 500$ mg/L; pH = 1.5; V _{ef} = 500mL; m _{Fe} = 80g e t _{ag} = 15 min	0.01	0.03	10.0
7	H ₂ O ₂ e Fe	$[Cr^{+6}] = 500$ mg/L; pH = 2.0; V _{ef} = 500mL; m _{Fe} = 80g e t _{ag} = 15 min	0.02	0.03	3.1

CONCLUSÕES

O peróxido de hidrogênio mostrou ser um eficiente agente redutor do cromo (VI), mas tem que ser utilizado combinado com uma substância que elimine o seu teor residual após a redução, para evitar a re-oxidação do cromo (III) na etapa subsequente de precipitação do hidróxido de cromo (III). Esta substância redutora ou decompositora do peróxido de hidrogênio pode ser, dentre diversas, o bissulfito de sódio (NaHSO_3) ou, como constatado no presente trabalho, o ferro metálico.

A etapa de redução com peróxido de hidrogênio deve ser realizada preferencialmente em $\text{pH} \leq 1$, com objetivo de minimizar o seu consumo em decomposição paralela. Para este valor de pH , o excesso de H_2O_2 utilizado é de 33% para uma concentração inicial de cromo (VI) de 500 mg/L.

Para a etapa de eliminação do teor residual do peróxido de hidrogênio após a etapa de redução, desenvolveu-se o uso de ferro metálico, como uma opção eficiente, rápida e de baixo custo. Além de eliminar o peróxido residual, o ferro aumenta ainda mais o grau de redução do Cr (VI).

O processo estudado no presente trabalho, utilizando efluentes sintéticos com $[\text{Cr (VI)}] = 200$ e 500 mg/L, em $\text{pH} = 1; 1.5$ e 2 , e T ambiente, levou a resultados finais de $[\text{Cr (VI)}] < 0.1$ mg/L e $[\text{Cr}]$ total < 0.1 mg/L, em tempos totais de tratamento inferiores a 10 minutos – indicando assim viabilidade de utilização industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Watson, M. R., Pollution Control in Metal Finishing, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, London, England, pp. 90-139, 1973.
- Fournier, L. B. R., and Meyer, R. A., "Reduction of Hexavalent Chromium", U.S. Patent No. 3.896.209, 1975.
- Morico, J. L., "Process for the Reduction of Hexavalent Chromium", U. S. Patent No. 5.316.684, 1994.
- Toyshi, O.; Satoru, N.; and Akio, Y., "Treatment of Chromium Containing Waste Fluid", Japan Patent, n. 09206763A, 1997.
- Gard, C. M.; Snavelly, C. A.; and Lemon, D. J., "Design and Operation of a Metal Wastes Treatment Plant", Sewage and Industrial Wastes, v. 23, n. 11, pp. 1429-38, 1951.
- Watson, K. S., "Chromium Wastes - Recovery or Treatment?", Sewage & Industrial Wastes, v. 25, pp. 921-936, 1953.
- Peróxidos do Brasil Ltda, "Segurança no Manuseio e Estocagem do Peróxido de Hidrogênio em Concentrações Comerciais", 1999.
- Dickman, M. H., and Pope, M. T., "Peroxo and Superoxo Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten", Chemistry Review, v. 94, pp. 569-584, 1994.
- Gould, J. P., "The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron", Water Resorch(?), v. 16, pp. 871-77, 1982.
- Özer, A.; Altundogan, H. S.; Erdem, M. and Tümen, F., "A Study on the Cr (VI) Removal from Aqueous Solutions by Steel Wool", Environmental Pollution, v. 97, n. 1-2, pp. 107-12, 1997.