

MODELAGEM DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES PARA SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CRÔMIO(III)

Carlos Rafael Dufrayer¹

Aysha Jussara Ivonilde Carrim¹

RESUMO

O Crômio é um importante elemento químico utilizado pela indústria. Seus compostos são empregados na fabricação de vários produtos. Entretanto, compostos contendo Cr(III) e Cr(VI) são reconhecidamente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, e efluentes industriais contendo esses tipos de compostos devem passar por processos de tratamento, de acordo com a legislação vigente, antes do seu lançamento nas redes de esgoto. O Cr(VI) é convertido em Cr(III) por reação de redução e o Cr(III) é separado por precipitação na forma de hidróxido de crômio. Em virtude da existência de várias reações de equilíbrio no sistema crômio-hidróxido, mesmo em pH alcalinos observa-se fenômenos de ressolubilização do crômio, comprometendo a eficácia do sistema de tratamento. O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um modelo de distribuição de espécies no sistema crômio-hidróxido, possibilitando uma maior eficácia no processo de remoção do Cr(III) por precipitação com hidróxido.

Palavras-chave: Modelagem; Crômio; Efluentes.

INTRODUÇÃO

O crômio é o vigésimo quinto elemento mais abundante, numa proporção de 122 ppm da crosta terrestre, sendo quase tão abundante quanto o elemento cloro¹². A cromita (FeCr_2O_4) é o único minério de importância industrial, contendo mais de 50% na forma de óxido de crômio, apresentando uma produção mundial na ordem de 11,7 milhões de toneladas por ano, com os principais depósitos localizados na África do Sul (36%) e ex-URSS (28%)¹⁴. A indústria consome anualmente aproximadamente 3,0 milhões de toneladas de crômio, principalmente na produção de ligas metálicas, inox, material refratário e pigmentos⁷. Dos compostos derivados do crômio, o dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) é o mais importante, sendo largamente utilizado pelas indústrias têxtil como pigmento e de couro como conservante. Por conferir ao couro maior durabilidade, maciez e uma aparência mais natural, mais de 90% da produção mundial de couros leves são curtidos utilizando o dicromato de sódio²⁰.

Alem da forma metálica, o crômio apresenta-se em três principais estados de oxidação: Cr(II), Cr(III) e Cr(VI). O Cr(III) é um micronutriente essencial para o metabolismo animal, auxiliando no processo metabólico de açúcares, proteínas e lipídios⁶. O Cr(VI), que se apresenta na forma de cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato

¹ Docente do curso de Engenharia Ambiental da Faculdade Araguaia

($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), é reconhecidamente carcinogênico, tanto para o homem quanto para os animais^{24,25}. Em pH fisiológico, o Cr(VI) apresenta-se predominantemente na forma de cromato e se assemelha aos íons fosfato e sulfato¹⁹. Essa semelhança permite que cromato seja carregado ao interior célula pelos sistemas de transporte de íons fosfato e sulfato, localizados na membrana.

No citoplasma, através de ação enzimática, o Cr(VI) é reduzido a Cr(III), que complexa com DNA (ácido desoxirribonucléico), modificando a estrutura do mesmo, resultando em mutações. Agências internacionais classificam os cromatos e dicromatos como cancerígenos classe 1, e em virtude dos riscos associados, efluentes industriais só podem ser descartados após prévio tratamento para eliminação do Cr(VI)³. Apesar do Cr(III) ser responsável pela ação carcinogênica, a exposição direta ao mesmo não resulta no desenvolvimento de câncer, devido a inexistência de um sistemas de transporte do Cr(III) para o interior da célula. A devida atenção deve ser dispensada também ao Cr(III), pois constatou-se ações tóxicas em organismos aquáticos (plânctons e peixes) em concentrações acima de 10 $\mu\text{g/L}$ ¹⁷.

Apesar da existência de uma grande quantidade de métodos para o manejo de efluentes com contaminantes químicos, tratando-se de elementos solúveis na forma iônica, o mais eficiente é o tratamento químico direto, compreendido pelos processos de neutralização (pH), oxido-redução, precipitação e troca iônica^{4,13}. Em pequenas quantidades, o Cr(VI) é convertido a Cr(III) na presença de um agente redutor, e posteriormente precipitado na forma de sulfeto ou carbonato em meio alcalino^{1,16}.

Em grandes quantidades, a utilização do agente redutor é aplicado, entretanto os processos de precipitação mencionados se tornam inadequados. Na precipitação na forma de sulfeto, utiliza-se o sulfeto de sódio, considerado tóxico, e durante o processo ocorre à liberação de sulfeto de hidrogênio, um gás tóxico e irritante. Para a precipitação na forma de carbonato, utiliza-se o carbonato de sódio, que além de irritante, tampona o efluente em um pH muito alcalino ($\text{pH} > 10$)¹⁸.

Para o processo de conversão do crômio, atualmente as indústrias utilizam o bissulfito ou o metabissulfito de sódio como agente redutor, e promovem a precipitação na forma de hidróxido de crômio ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) utilizando o hidróxido de cálcio. A quantidade do agente precipitante deve ser atenciosamente monitorada,

pois em pHs alcalinos, o cromo sofre processo de ressolubilização, comprometendo a eficácia do tratamento²². Esse fenômeno é decorrente da competição de dois tipos de reações, uma é a reação do hidróxido com o metal livre e a outra corresponde à tendência de formação complexo com solúveis com o próprio hidróxido²³. E, na circunstância, o ponto de equilíbrio depende tanto da concentração do metal na forma iônica quanto da concentração da hidroxila, ou seja, do pH².

A distribuição de espécies é uma técnica que permite estabelecer a prevalência de espécies químicas, através de um diagrama, em sistemas que apresentem reações de equilíbrios múltiplos, sendo uma ferramenta amplamente utilizada em química ambiental^{11,21}, para auxiliar no esclarecimento da disponibilidade dos metais traços em amostras ambientais. Em virtude das características problemáticas expostas pela utilização industrial do Crômio, o referido trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo de distribuição de espécies que permita estabelecer parâmetros mais eficazes para o processo de precipitação utilizado no tratamento de efluentes contendo Crômio.

METODOLOGIA

O desenvolvimento de qualquer diagrama de distribuição de espécies necessita todas as reações envolvidas conhecidas e suas respectivas expressões de equilíbrio. No sistema Crômio-Hidróxido, a tabela 1 expõe as devidas reações: uma reação de precipitação e três reações de complexação^{8,10}.

Tabela 1: Reações de precipitação e complexação do sistema Crômio(III)-Hidróxido.

Reação	Constante de Equilíbrio
1 $\text{Cr(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + 3\text{OH}^-$	$K_{ps} = [\text{Cr}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 6,31 \times 10^{-31}$
2 $\text{Cr}^{+3} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrOH}^{+2}$	$K_{c1} = \frac{[\text{CrOH}^{+2}]}{[\text{Cr}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]} = 1,26 \times 10^{10}$
3 $\text{Cr}^{+3} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_2^+$	$K_{c2} = \frac{[\text{Cr(OH)}_2^+]}{[\text{Cr}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^2} = 6,31 \times 10^{17}$
4 $\text{Cr}^{+3} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_4^-$	$K_{c2} = \frac{[\text{Cr(OH)}_4^-]}{[\text{Cr}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^4} = 7,94 \times 10^{29}$

Pelos valores das constantes de equilíbrio das reações, a primeira reação é favorável a formação do precipitado, bem como as demais reações de favorecem a formação dos complexos, todas competindo por uma espécie em comum, o Cr(III).

Como a questão envolve a dependência da formação do precipitado com a concentração de hidroxila, a tabela 2 mostra as reações resultantes da união da reação de precipitação (1) com cada reação de complexação (2, 3, 4), utilizando a lei da ação das massas e a expressão do equilíbrio químico⁹.

Tabela 2: Reações resultantes entre a reação de precipitação e as reações de complexação do sistema Crômio(III)-Hidróxido.

	Reação	Constante de Equilíbrio
1.2	$\text{Cr(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{CrOH}^{+2} + 2\text{OH}^-$	$K_{12} = [\text{CrOH}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 7,951 \times 10^{-21}$
1.3	$\text{Cr(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_2^+ + \text{OH}^-$	$K_{13} = [\text{Cr(OH)}_2^+] \cdot [\text{OH}^-] = 3,982 \times 10^{-13}$
1.4	$\text{Cr(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_4^-$	$K_{14} = \frac{[\text{Cr(OH)}_4^-]}{[\text{OH}^-]} = 0,50$

No o sistema em questão, avalia-se o comportamento do crômio, isolando as formas complexas na equação e aplica o logaritmo negativo na expressão de equilíbrio, resultando em funções que estabelece uma relação do comportamento do crômio em função do pH (Tabela 3).

Tabela 3: Relação do comportamento do crômio em função do pH

	Reação	Expressão (-log)
1.2	$[\text{CrOH}^{+2}] = \frac{K_{12}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{7,951 \times 10^{-21}}{[\text{OH}^-]^2}$	$pCr = -\log[\text{CrOH}^{+2}] = 2pH - 7,9$
1.3	$[\text{Cr(OH)}_2^+] = \frac{K_{13}}{[\text{OH}^-]} = \frac{3,982 \times 10^{-13}}{[\text{OH}^-]}$	$pCr = -\log[\text{Cr(OH)}_2^+] = pH - 1,6$
1.4	$[\text{Cr(OH)}_4^-] = K_{14} \cdot [\text{OH}^-] = 0,50 \cdot [\text{OH}^-]$	$pCr = -\log[\text{Cr(OH)}_4^-] = 14,3 - pH$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como demonstrado na figura 1, a distribuição das espécies de Crômio em função do pH estabelecido na faixa de 0 a 14, a região em cinza corresponde à prevalência do crômio na forma de precipitado

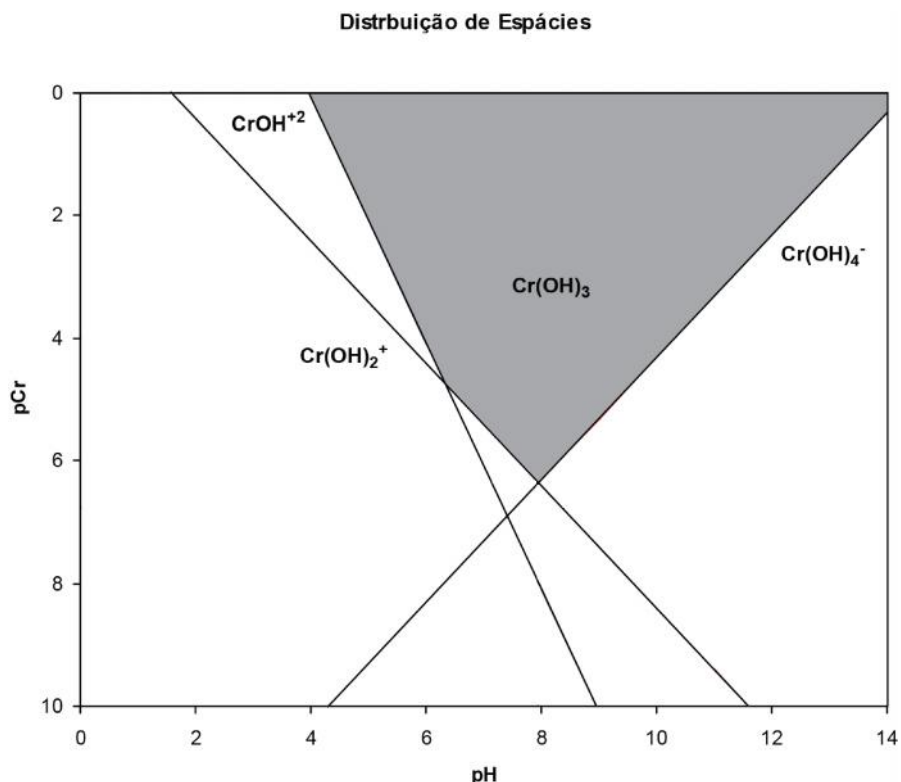


Figura 01: Distribuição de espécies de Crômio(III) em função do pH.

. Observa-se que há um limite para a precipitação crômio correspondendo a interseção entre as equações 1.3 e 1.4., e igualando as equações obtém seguintes resultados:

$$Eq_{1,3} = Eq_{1,4}$$

$$-\log[Cr(OH)_2^+] = -\log[Cr(OH)_4^-] \Rightarrow pH - 1,6 = 14,3 - pH$$

$$2pH = 15,9 \Rightarrow pH = 7,95$$

O resultado indica que o máximo de eficácia na precipitação do crômio é obtido quando o pH do meio for de 7,95. Utilizando-se esse valor para a determinação do crômio, resulta num valor de pCr, $-\log[Cr^{+3}]$, de 6,35 que corresponde a uma concentração molar de $4,467 \times 10^{-7}$ mol/L ou 23,2 $\mu\text{g/L}$. Esse resultado sugere que concentrações de crômio menores que os valores apresentados não podem ser removidos por precipitação na forma de $Cr(OH)_3$.

De acordo com a resolução CONAMA 430/2011¹⁵, a concentração máxima permitida para lançamento de efluentes contendo C(III) é de 1,0 mg/L, em valores de pCr corresponde a 3,0. Traçando-se uma paralela à abscissa em pCr = 3,0, como

demonstrado na figura 2, a mesma intercepta dois pontos na região de fronteira onde o cromo prevalece na forma de precipitado. O ponto que intercepta a equação 1.2 pode ser ignorada, pois o mesmo se encontra em meio ácido (pH = 5,45), não havendo prevalência de íons OH^- . O ponto que intercepta a equação 1.4 corresponde a um pH de 11,3, indicando o pH máximo de eficiência para precipitação do Cr(III) de acordo com a norma estabelecida.

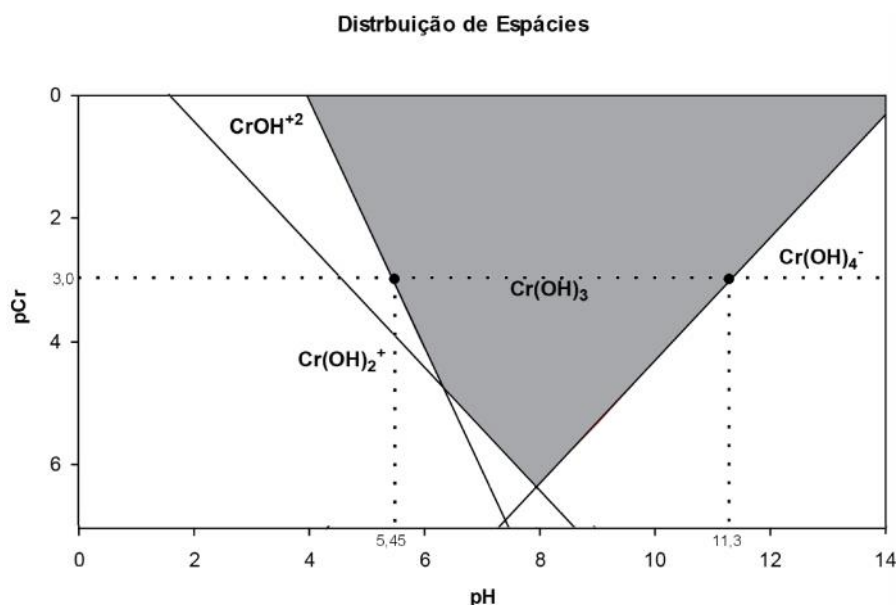


Figura 02: Sobreposição dos limites de cromo III estabelecidos pela CONAMA 430/2011 no gráfico de distribuição de espécies.

Os resultados obtidos no gráfico, a partir do modelo proposto, possibilita estabelecer parâmetros ideais de trabalho para a precipitação do Cr(III). Na prática, o pH inicial sugerido para a precipitação do cromo é de 8,0, pois nessa condição a contração de OH^- é 10 vezes a concentração de H^+ , indo até um pH igual a 10, o que garante a eficácia na precipitação, mantendo-se distante do ponto crítico para prevalência na forma precipitada (pH=11,3).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Evidente de que se trata de uma modelagem baseada em informações teóricas, sendo o cromo apresentado na forma isolada e ideal, e que desvios podem ser observados em situações reais. Refinamentos ao modelo podem ser propostos, mesmo em âmbito teórico, ao levar-se em consideração a composição real do efluente, ponderando outros efeitos pertinentes ao equilíbrio químico, como o

potencial químico de cada espécie presente, salinidade, potencial redox, permitindo estender até para fatores cinéticos^{5,26}.

Essa técnica de modelagem pode ser aplicada a qualquer espécie química, bastando para isso ter as expressões de equilíbrio químico espécies relacionadas. A modelagem de distribuição de espécies permite estabelecer condições de trabalho, independente das normas vigentes. A predição de resultados propicia a elaboração de protocolos para o tratamento de efluentes, visando não somente a eficácia dos resultados bem como o planejamento de custos (quantidade de reagentes) em função das características atuais que o mesmo apresenta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMOUR, Margaret-Ann. **Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide**. Boca Raton: CRC Press 2003. pp. 156-166.
2. BARRET, Jack. **Inorganic Chemistry in Aqueous Solution**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003. pp 124-145.
3. BENDER, Herbert. EISENBARTH, Philip. **Hazardous Chemicals**. Weinheim: Willey-VCH, 2007. pp. 60-65.
4. BLACKMAN, Willian. **Basic Hazardous Waste Management 3º Ed**. Boca Raton: CRC Press, 2001. pp. 142-165.
5. CHAGAS, Aécio. **Termodinâmica Química**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999. pp.117-206.
6. GREENWOOD, N. EARNSHAW, A. **Chemistry of Elements 2º Ed**. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999. pp. 1002-1037.
7. HABASHI, Fathi. **Handbook of Extractive Metallurgy Vol. IV**. Weinheim: Willey-VCH, 2007. pp. 1761-1807.
8. HAYNES, William. **CRC Handbook of Chemistry and Physics 94º Ed**. Boca Raton: CRC Press, 2013.
9. KOTZ, John. TREICHEL, Paul. **Química e Reações Químicas - Vol 2, 4º Ed** (Tradução). Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. pp. 41-58.
10. LANGE, Norbert. DEAN, John. **Lange's Handbook of Chemistry 70º Ed**. New York: Mc Graw Hill, 2013.

11. LANGMUIR, Donlad. **Aqueous Environmental Geochemistry**. Seddle River: Prentice-Hall, 2007. pp. 82-117.
12. LEE, John Davidson. **Química inorgânica não tão concisa, 6º Ed (Tradução)**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2006. pp. 309.
13. MANAHAN, Stanley. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2001. pp. 394-397.
14. MILOVISK, A. V., KONOVO, O. V. **Mineralogy, 5º Ed**. Moscow: Mir Publisher, 2005. pp. 263.
15. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução Nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Disponível em < www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646. > Acessado em Julho de 2013.
16. National Research Council. **Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories**. Washington: National Academy Press, 1995. pp. 185-200.
17. NORBERG, Gunnar F., FOWER, Bruce A., NOBERG, Monica. **Handbook on the Toxicology of Metals, 4º Ed**. New York: Academic Press, 2007. pp. 495-496
18. PATNAIK, Pradyot. **Comprehensive Guide of Hazardous Chemical Substances 3º Ed**. New York: John Willey & Sons, 2007. pp. 655-657.
19. RICH, Ronald. **Inorganic Reactions in Water**. Berlin: Springer, 2007. pp. 113-123.
20. SHREVE, R. Norris. BRINK, Joseph A. **Indústrias de processos Químicos, 7º Ed (Tradução)**. Rio de Janeiro: Guanabara, 2010. pp 366-368.
21. SNOEYINK, Vernon. JENKINS, David. **Water Chemistry**. New York: John Willey & Sons, 2000. pp. 243-312.
22. WANG, Lawrence. SHAMMAS, Nazih. HUNG, Yung-Tse. **Advances in Hazardous Industrial Waste Treatment 3º Ed**. Boca Raton: CRC Press, 2009. pp. 529-531.
23. WEINER, Eugene. **Applications of Environmental Aquatic Chemistry - 2º Ed**. Boca Raton: CRC Press, 2007. pp. 185.
24. WEXLER, Philip. ANDERSON, Bruce. PEYSEN, Ann. **Encyclopedia of Toxicology - Vol. 1**. Bethesda: National Library of Medicine, 2007. pp 600-605.
25. WILIANS, Philip. JAMES, Robert. ROBERTS, Stephen. **Priciples of Toxicology – Environmental and Industrial Applications 6 Ed**. New York: John Wilhey & Sons, 2010. pp 331-336.

26. ZEMAITIS, Joseph. RAFAL, Diane. SCRIVNER, Noel. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics**. New York: John Willey & Sons, 2006. pp. 243-312. pp. 27-37.

Recebido em 10 de junho de 2013.

Aprovado em 24 de junho de 2013.