

TRATAMENTO DE METAIS PESADOS EM RESÍDUOS DA ANÁLISE DE DQO COM PRECIPITAÇÃO DOS METAIS PESADOS

Brenda Aparecida Ferreira⁽¹⁾, Gabriel Duarte Ribeiro⁽¹⁾, Guilherme Oliveira Dias⁽¹⁾, Lindolfo Neiva Gonçalves⁽¹⁾; Daniel Oliveira e Silva⁽²⁾

⁽¹⁾Graduando em Engenharia Química - Centro Universitário de Patos de Minas - UNIPAM.

gabrio2022@gmail.com

⁽²⁾Professor do curso de Engenharia Química- Centro Universitário de Patos de Minas – UNIPAM.danieloliveiraesilva@hotmail.com.

1. INTRODUÇÃO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuais e superficiais, e bastante utilizados no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos. Embora a resolução CONAMA 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento. (Bertolino, S. M.; Carvalho, C. F.; Aquino, S. F-2008).

Segundo Zuccari, Granel e Leopoldo (2005), A técnica de colorimétrica é muito simples comparada a titulométrica, pois exige apenas a mistura do agente oxidante dicromato/ácido sulfúrico após algum tempo sob aquecimento e resfriamento natural realizar a medição de absorvância.

As substâncias orgânicas e inorgânicas oxidáveis presentes na amostra, se oxidam mediante refluxo em solução fortemente ácida (H₂SO₄) com um excesso conhecido de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em presença de sulfato de prata (AgSO₄) que atua como agente catalisador, e sulfato de mercúrio (HgSO₄) adicionado para remover a interferência dos cloretos. (Standart Methods. 1995)

Dado a alta quantidade de metais pesados necessária para desenvolvimento das análises da DQO, o presente projeto tem como objetivo a remoção dos mesmos, ajustando o descarte aos padrões empregados pela FEPAM.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

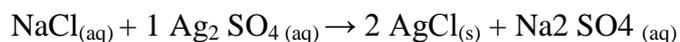
Os procedimentos realizaram-se no laboratório de química analítica do Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM) no primeiro semestre de 2016. A amostra de efluente para tratamento é armazenada em recipientes de vidro âmbar, para evitar a oxidação do Cr⁶⁺. Em

seguida, realiza-se a correção de pH da amostra para o mais próximo da neutralidade, para que posteriormente seja realizada a leitura do mesmo.

O processo para quantificação dos metais pesados dispostos na amostra, se realizou por ICP com os padrões de referência para Ag e Cr, com a concentração entre ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a 1 mg L^{-1}) e para os íons de Hg, com concentração de ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$). Após a caracterização do resíduo proveniente da análise de DQO, inicia-se a precipitação dos metais pesados.

A metodologia proposta baseia-se em reações de precipitação seletiva, o que permite uma separação física (sólido-líquido) eficiente do sólido gerado mediante uma etapa de filtração ou centrifugação. Para cada elemento (Ag, Hg e Cr) foram avaliados distintos agentes precipitantes, considerando o produto de solubilidade (K_{ps}) dos compostos formados. (Dallago, R. M. et al. 2008)

Os ensaios destinados à remoção de Ag e Hg foram conduzidos sem correção de pH. Adotando o procedimento descrito por Bendassolli et al. (2012) o procedimento utiliza como agente precipitante do íon de prata solução saturada de NaCl (200 g L^{-1}), ocorrendo a seguinte reação.



A baixa solubilidade do AgCl favorece a precipitação desse composto, permanecendo na fração sobrenadante outras impurezas, como o Hg+2, cuja solubilidade elevada (69 g L^{-1} de HgCl₂) excede em cerca de 40 vezes a sua concentração teórica na solução residual. Deve-se ressaltar, entretanto, que a adição de excesso de NaCl pode solubilizar o precipitado, devido à formação de complexos entre o cloro e a prata (AgCl₂ - AgCl₃⁻², AgCl₄⁻³). (Bendassolli et al. 2012).

Para o ensaio conduzido com o íon cloreto como agente precipitante, após as etapas de precipitação remoção, o precipitado, composto pelos sais AgCl e Hg₂ Cl₂, foi tratado com uma solução de NH₄ OH 3 mol.L^{-1} visando a separação seletiva da Ag do Hg (Dallago, R. M. et al. 2008).

Para se garantir a eficiência do processo, efetuou-se nova adição de NaOH e as subsequentes etapas de lavagem. Por fim, a secagem foi realizada em estufa ventilada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A eficiência da metodologia proposta foi avaliada, primeiramente, comparando-se a massa de Ag₂ produzida em relação à massa teórica possível de se obter. Em seguida, a qualidade do Ag₂ O obtido foi aferido empregando-se esse composto recuperado e Ag₂O. (Bendassolli et al. 2012)

Para o ensaio conduzido com o íon cloreto como agente precipitante, após as etapas de precipitação o precipitado, composto pelos sais AgCl e Hg_2Cl_2 , foi tratado com uma solução de NH_4OH 3 mol.L⁻¹ visando a separação seletiva da Ag do Hg. (Dallago, R. M. et al. 2008) Após a reação de precipitação empregando íons cloreto, a solução resultante do processo de centrifugação foi submetida a uma nova etapa de precipitação empregando íons sulfeto. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A solução do segundo ensaio foi reservada para o experimento destinado à remoção de Cr.

Para a remoção do cromo presentes na solução, utiliza-se hidróxido de sódio (NaOH). Após o ensaio, o precipitado gerado $\text{Cr}(\text{OH})_3$ após a reação ocorrer em reator, separa-se o precipitado do sobrenadante por filtração, usando papel filtro quantitativo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efluente resultante da análise de DQO apresenta-se como um líquido translúcido, amarelado e isento de sólidos em suspensão. A tabela 1 apresenta os resultados quanto ao pH e aos teores de prata, mercúrio e cromo, incluídos os valores estipulados pela legislação estadual (FEPAM).

TABELA 1 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE DE ANÁLISE DE DQO

Parâmetros	Resíduo de DQO Inicial (g/L)	Resíduo de DQO Final (g/L)	Legislação FEPAM
pH	0,320	7,000	6,800
Hg	2,164	0,067	0,100
Ag	4,253	0,017	0,010
Cr	3,535	0,035	0,500

Os valores obtidos para os parâmetros avaliados estão de acordo com as normas vigentes estaduais, exceto a prata que possui valor significativamente superior ao limite impossibilitando seu descarte direto, sem um tratamento prévio, nos corpos receptores e nas unidades de tratamento que empregam os chamados sistemas convencionais, baseados no uso de processos biológicos (Alves et al, 2005a, 2005b).

Diferentemente da prata, que quando em solução apresenta-se em um único estado de oxidação (+1), o mercúrio pode ser encontrado em dois estados de oxidação (+1 e +2), os

quais apresentam reatividades distintas frente aos agentes precipitantes avaliados. O Hg(I) conduzem à formação de compostos com baixa solubilidade com todos os agentes testados. Por sua vez, o Hg(II) somente apresenta reatividade frente aos íons iodeto e sulfeto (Vogel, 1981; Harris, 2001).

Neste contexto, as baixas capacidades de remoção observadas para os íons cloreto e brometo, em relação ao mercúrio, sugerem que este elemento encontra-se presente em solução nas formas oxidadas +1 e +2. Os percentuais de remoção de Hg observados para os ensaios conduzidos empregando os íons cloreto e brometo, de elevada reatividade para o Hg(I), sugerem que o mercúrio encontra-se preferencialmente no estado de oxidação +2. Já a prata, todos os agentes precipitantes avaliados proporcionaram remoção satisfatória (DAllago, R.M.et al.2008).

Segundo DAllago, R.M.et al.(2008) , após a etapa de remoção seletiva da prata e do mercúrio, o sobrenadante resultante foi submetido a uma etapa de precipitação visando à remoção dos íons $Cr_{(aq)}$ com adição de NaOH de caráter alcalino que conduzem á formação de hidróxidos.

4. CONCLUSÕES

- (i) Os resultados demonstrados neste experimento elucidam que é satisfatória a separação dos metais pesados presentes no efluente gerado na análise de DQO;
- (ii) Os resultados, em sua maioria, estão de acordo com a norma vigente estadual.
- (iii) Foi possível a recuperação dos metais Ag, Hg e Cr utilizando uma metodologia simples e confiável.

REFERÊNCIAS

ALVES, L.C. et al. *Potential treatment alternative for laboratory effluents*. Bioresource Technology, v.96, p. 1650-1657, 2005b.

EUGENE W. RICE (Estados Unidos da América). American Public Health Association (Ed.). **Standard methods for examination of water and wastewater:** for examination of water and wastewater. 22. ed. Washington Dc: Water Environment Federation, 2012. 8 v.

EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE PRATA E MERCÚRIO EM EFLUENTES GERADOS NA DETERMINAÇÃO DE DQO EMPREGANDO MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS - Dallago, R. M. et al. Vol.13 - Nº 2 - abr/jun 2008, 121-125

FEPAM - PORTARIA Nº 05/89 – SSMA. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Disponível em www.fepam.gov.rs.br, acessada em maio de 2016.



PROCEDIMENTOS PARA RECUPERAÇÃO DE Ag DE RESÍDUOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS - José Albertino Bendassolli*, Glauco Arnold Tavares, Raquel de Fátima Ignoto e Alexsandra Luiza Rodrigues Molina Rosseti Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CP 96, 13400-970 Piracicaba – SP

QUÍMICA, Sueli M. Bertolino; CARVALHO, Cornélio F.; AQUINO, Sérgio F.. **Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário**. Ouro Preto: Eng. Sanit. Ambient, 2008. 7 p.

ZUCCARI, Maria Lucia; GRANER, Celso Augusto Fessel; LEOPOLDO, Paulo Rodolfo. **Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo**. 2005. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Agrônomicas, Departamento de Química, Unesp, Botucatu, 2005. Cap. 4.