

III-224 – AVALIAÇÃO DOS METAIS PELO MÉTODO DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NO LODO GERADO NO TRATAMENTO DO CHORUME

Lucila Akiko Nagashima⁽¹⁾

Docente da Universidade Estadual do Paraná/campus de Paranavaí. Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Carlos de Barros Júnior

Docente do curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutor em Engenharia Química (UEM).

Amanda Shizuka Fujimura

Acadêmica do curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Bolsista de Iniciação Científica.

Taluana Delakis Recanello

Acadêmica do curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Bolsista de Iniciação Científica.

Cláudia Mitie Watanabe Nagashima

Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal Tecnológica do Paraná.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Lázaro Vieira, 533 – Jardim Progresso – Paranavaí – PR CEP 87.701-240. Brasil. e-mail: lucilanagashima@uol.com.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo efetuar a caracterização do lodo resultante do tratamento de lixiviado gerado no aterro sanitário da cidade de Paranavaí, Estado do Paraná (Brasil), com o Reagente Fenton, pelo método de extração sequencial que mostra as variações das frações do lodo, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada metal nas mesmas. Consiste na partição dos metais em quatro frações: trocável, amorfa, cristalina e residual. Nos extratos obtidos determinou-se os níveis dos metais Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, P, Se e Zn pela Espectrometria de Absorção Atômica. O resíduo sólido de cada fração foi submetido a uma análise pela Difração de Raios X (DR-X), revelando a presença de Fe₂O₃ (corindon - sistema cristalino ortorrômbico) e Na₂SO₄ (thenardita – sistema cristalino romboedral) no resíduo resultante da fração trocável. Ainda, os difratogramas mostraram que o reagente cloreto de magnésio (MgCl₂) extraiu praticamente o componente thenardita (Na₂SO₄) da fração trocável.

PALAVRAS-CHAVE: Especificação química, Metais pesados, Lixiviado, Aterro sanitário.

INTRODUÇÃO

Especificação química pode ser definida como um processo de identificação e quantificação das diversas espécies presentes em um material.

Na literatura são apresentadas diferentes metodologias de especificação dos metais que podem ser agrupados em dois grupos: (a) protocolos de extração ou lixiviação simples que usam somente um extrator e (b) protocolos que utilizam extrações sequenciais (FERREIRA *et al.*, 2003). O primeiro grupo fornece informação sobre as diversas formas químicas do elemento, e os protocolos consistem geralmente em uma sucessão de etapas, quais sejam: extração com um único reagente, derivatização, separação e detecção das espécies (FERREIRA *et al.*, 2003).

Na extração sequencial, as formas extraíveis dos elementos traços são determinadas. O processo se inicia com extratores mais fracos e o poder de extração torna-se mais agressiva a cada fração definida que se extrai, separando entre quatro a seis frações. O extrator atua modificando as propriedades químicas, que influem na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente (FERREIRA *et al.*, 2003).

A concentração de metal determinada em cada uma das extrações pode fornecer informações sobre a origem, forma de ocorrência, biodisponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte de metal (TESSIER *et al.*, 1979). Assim, nessas extrações, pode-se observar a presença de metais em formas químicas mais lábeis, solúveis, trocáveis e associadas a carbonato ou mais estáveis e de menor mobilidade e/ou, biodisponibilidade, ligados a óxidos de Fe e de Mn, ligada à matéria orgânica e residual do lodo ou solo (TESSIER *et al.*, 1982).

Assim, o presente trabalho avaliou a presença dos metais nas frações do lodo gerado após o tratamento do chorume com o Reagente Fenton, pelo método de extração sequencial. O lodo gerado em cada etapa de extração sequencial foi submetido à análise pelo método da Difração de Raios-X (DRX).

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta das amostras

As amostras de lixiviado usadas no tratamento com Reagente Fenton foram coletadas no período de janeiro a maio de 2008, no aterro sanitário da cidade de Paranaíba, Estado do Paraná (Brasil) e a pesquisa foi desenvolvida no laboratório de Controle de Poluição Ambiental da Universidade Estadual de Maringá, Estado do Paraná. Para o tratamento do lixiviado foi empregado os reagentes NaOH 0,1M e ácido clorídrico HCl 0,1M para ajuste do pH e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 33%) e sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$ 1N) como agente oxidante.

Oxidação com Reagente Fenton

O tratamento preliminar foi realizado com auxílio do equipamento de Jar-Test, em um bécher de vidro de 250 mL com volume útil de 150 mL, a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ C$), sob agitação constante de 100 rpm, para avaliar o processo de coagulação/floculação/sedimentação. A adequação do pH foi realizada com adição de H_2SO_4 (Nuclear®), segundo as condições estabelecidas na combinação dos níveis de variáveis consideradas no planejamento fatorial. A seguir as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e determinados os níveis de DQO, cujos valores foram os parâmetros para a dosagem dos demais reagentes. Após o período de decantação foi avaliada a massa do lodo que foi gerada.

Extração sequencial

O método de extração sequencial empregado consistiu na partição dos metais em quatro frações: trocável, óxido amorfo, óxido cristalino e residual, conforme a metodologia descrita e apresentada abaixo:

(a) *Trocável* (fração 1) - 1g de amostra (lodo) foi submetida à extração com 8 mL de $MgCl_2$ (Nuclear®) 1M, em pH 7, durante uma hora e com agitação contínua, em temperatura ambiente, segundo a metodologia proposta por Tessier *et al.* (1979).

(b) *Óxido amorfo* (fração 2) - 0,5 g de amostra foi extraída com 100 mL de reagente de Tamm: 32,5g de ácido oxálico - $[(COOH)_2 \cdot 2H_2O - Nuclear^®]$ - e 62,1 g de oxalato de amônio $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O - Nuclear^®]$ em 2,5 L de água deionizada; em pH 3,0 ajustada com HCl concentrado (Nuclear®) por 4 horas sob agitação constante, ao abrigo da luz e temperatura ambiente, de acordo com a metodologia proposta por Camargo *et al.* (1986).

(c) *Óxido cristalino* (fração 3) - 0,5 g de amostra foi adicionada a 40 mL de citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O \cdot 2H_2O - Nuclear^®$) 0,3M e 5 mL de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3 - Nuclear^®$) 1M sob agitação e aquecimento até atingir a faixa de $75 - 80^\circ C$ em banho-maria. Continuar o aquecimento por 1 hora com agitação esporádica. Repetir o tratamento com adição de 1g de ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4 - Nuclear^®$), esperando por mais trinta minutos, conforme a metodologia descrita por Mehra e Jackson (1960).

(d) *Residual* (fração 4) - 0,3 a 0,5 g de resíduo foi digerido numa mistura de ácido perclórico ($HClO_4$ PA - Symith®) e ácido nítrico (HNO_3 PA - Symith®) na proporção de 1:2.

Difração de raios-X (DRX): as análises de difração de Raios-X (DRX) das amostras foram efetuadas em aparelho SHIMADZU D6000, no laboratório do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, utilizando radiação $CuK\alpha$ e $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, tensão = 40kV, corrente = 40 mA, varredura $2\theta = 5-70^\circ$, tamanho do passo = 0,020, tempo do passo = 1s, velocidade de varredura = 0,020°/s.

Digestão do lodo: os lodos gerados em cada etapa da extração sequencial foram recolhidos e desidratados em uma estufa a 105°C. O lodo seco foi digerido com HNO₃ e HCl na proporção de 2:1 para a determinação dos metais (Al, As, Ba, Cd, Ca, Pb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Ag, Na, Se e Zn) pela Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAA), no aparelho da marca VARIAN SPECTRA 50B.

Teste de lixiviação: este teste seguiu a metodologia ABNT NBR 10.005/2004, que trata dos *procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Os extratos lixiviados foram então armazenados em frascos de vidro âmbar para a determinação dos metais Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, Pb, Se e Zn pela Espectrometria de Absorção Atômica. Os ensaios foram executados de acordo com as recomendações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998), em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os níveis dos metais analisados no efluente bruto e no lodo digerido estão representados na Tabela 1. Estes resultados mostraram que os elementos predominantes no lodo são Al, Ba, Ca, Fe e Na, já detectados no efluente bruto durante a caracterização e que durante o processo de coagulação/floculação foram transferidos também para o resíduo sólido.

Tabela 1. Concentração média dos metais no efluente bruto e no lodo

Metais	Concentração média (efluente bruto) (mg.L ⁻¹)	Concentração média (lodo obtido após o tratamento) (mg.L ⁻¹)
Al	26,13	20,11
As	2,80	1,60
Ba	17,19	12,22
Cd	0,07	0,05
Ca	31,18	12,00
Pb	0,70	0,30
Cr	1,70	0,70
Co	2,10	1,30
Cu	0,91	0,20
Fe	78,00	15,03
Mn	6,01	2,55
Hg	0,09	0,08
Ni	2,00	0,17
Ag	0,16	0,11
Na	93,78	60,00
Se	2,51	1,00
Zn	6,70	2,00

A extração sequencial de elementos traços em resíduos permite determinar a solubilidade dos metais no resíduo, decrescendo na ordem de sequência da extração. O extrator atua modificando as propriedades químicas, que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente. Logo, amostras com maior teor de metais na Fração 1 (trocável) serão potencialmente mais perigosas do que aquelas apresentando um menor teor desta fração.

Os metais extraídos na Fração 1 (trocável) correspondem àqueles adsorvidos fracamente, em particular aos retidos na superfície do resíduo com uma reduzida interação eletrostática. Na Fração 2 foram extraídos os metais ligados aos óxidos amorfos, que correspondem à parte reativa dos compostos do resíduo. Na Fração 3, os metais ligados a óxidos cristalinos foram extraídos, o que favorece a orientação preferencial dos minerais remanescentes ao serem submetidos à análise de difratometria de raios-X e os minerais nesta fase estão presos por ligações extremamente fortes que não são rompidas pelas atividades metabólicas, tanto por plantas como por animais. A Fração 4 contém minerais primários e secundários, capazes de reter em sua estrutura cristalina

metais oriundos do efluente. Não há indicativo de que estes sejam liberados em um espaço de tempo razoável nas condições normais da natureza e são quimicamente estáveis e biologicamente inativos (BENATTI, 2005).

Foram detectados diversos metais na Fração1, tais como Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn no resíduo proveniente do tratamento com processo Fenton. Estes metais estariam associados a sais solúveis, ou simplesmente adsorvidos na superfície do resíduo. O Mn se apresentou totalmente na forma trocável enquanto que os metais As e Ca foram detectados com valores superiores a 40% do teor total nesta forma (trocável) evidenciando o alto potencial de biodisponibilidade desses elementos no ambiente. Foram observados, ainda, que elemento como selênio se encontra totalmente na forma inerte, os metais Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Ni e Pb encontram-se predominantemente na forma residual.

Os difratogramas obtidos na difração de raios-X de cada fração do resíduo oriundo do processo Fenton estão representados nas Figuras 1, 2, 3 e 4. Estes difratogramas mostram que o reagente cloreto de magnésio ($MgCl_2$) extraiu o componente thenardita (Na_2SO_4) da fração trocável, no entanto a utilização de reagentes como oxalato ácido de amônio e do ditionito na extração de material amorfo e cristalino, respectivamente, não foram capazes de reduzir o teor de Fe_2O_3 , presentes em todas as frações do fracionamento químico. A Figura 1 mostra o difratograma de raio-X dos resíduos sólidos gerados após o tratamento com Reagente Fenton. Observa-se que no lodo há predominância de $BaFeO_3$ e KCl . Os elementos Ba e Fe foram, também, observados em elevados níveis na análise química total do resíduo, apresentados na Tabela 1.

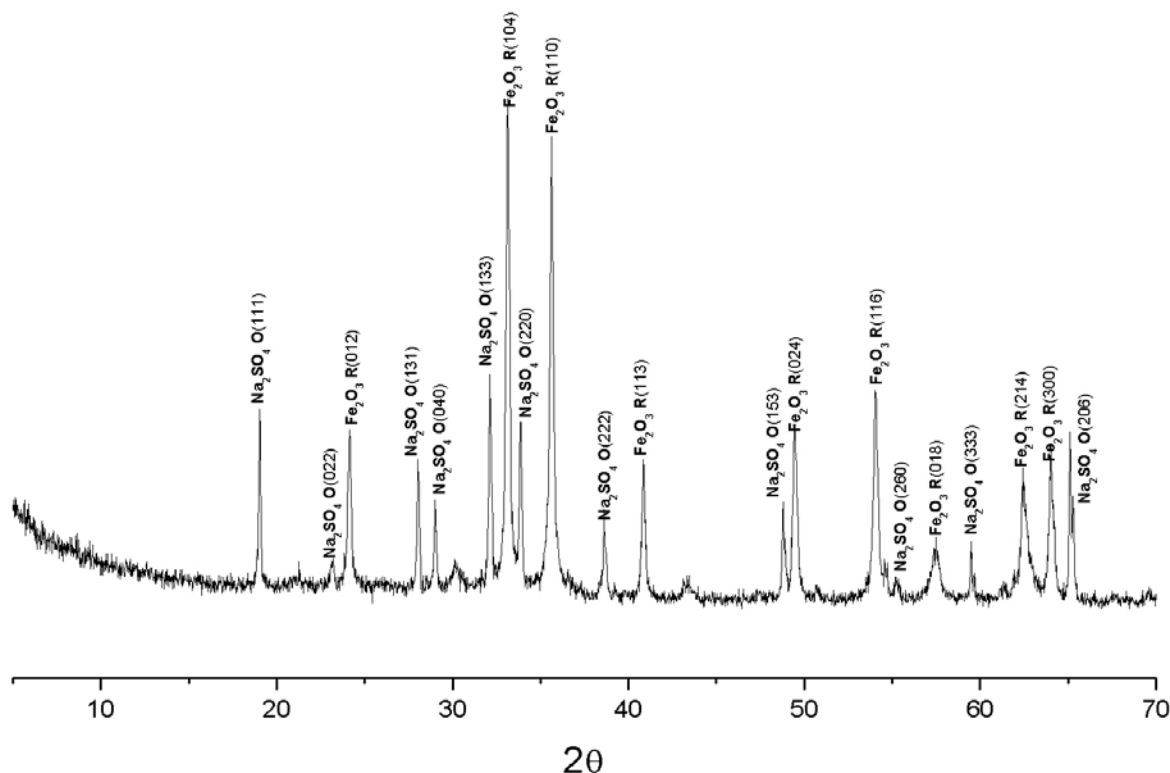


Figura 1. Difratograma de Raios-X do resíduo gerado no tratamento com Reagente Fenton

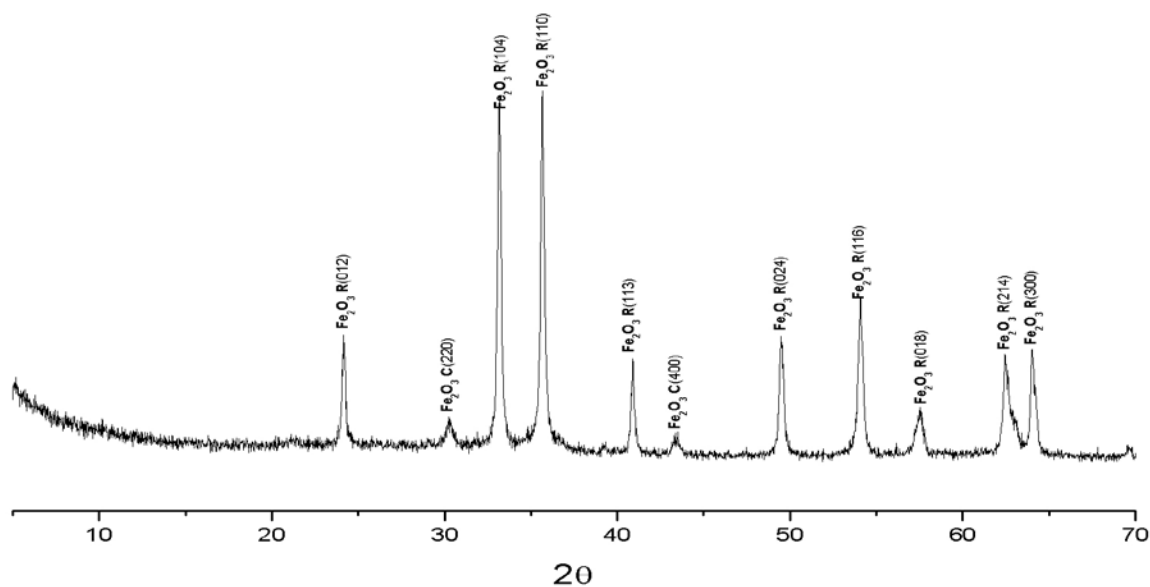


Figura 2. Difratoograma de Raios-X do resíduo gerado no tratamento com Reagente Fenton após a extração de material trocável

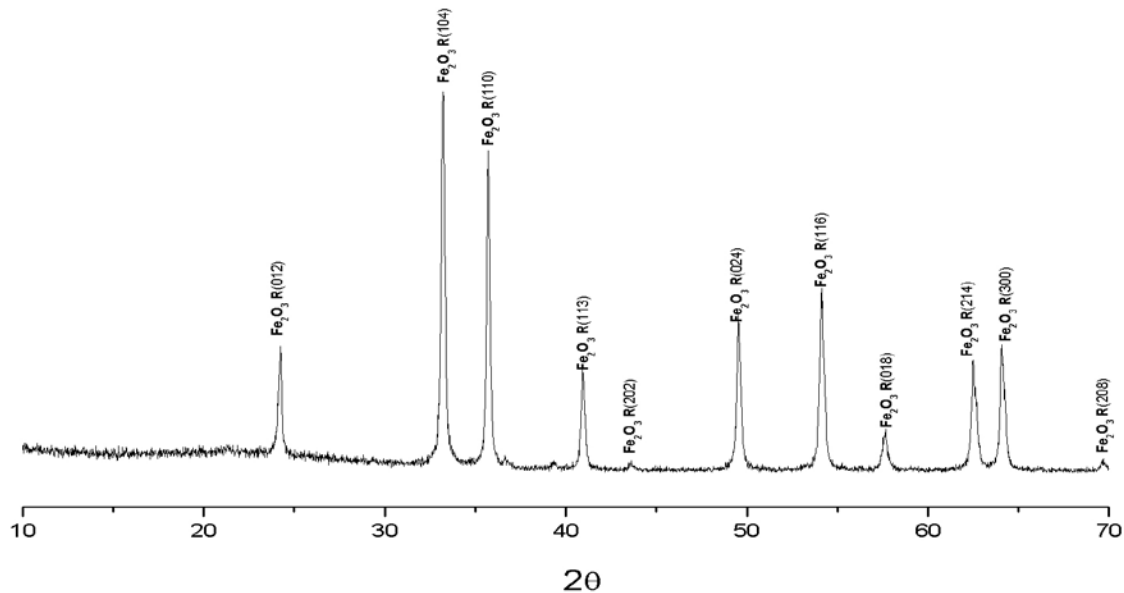


Figura 3. Difratoograma de Raios-X do resíduo gerado no tratamento com Reagente Fenton após a extração de óxidos amorfos

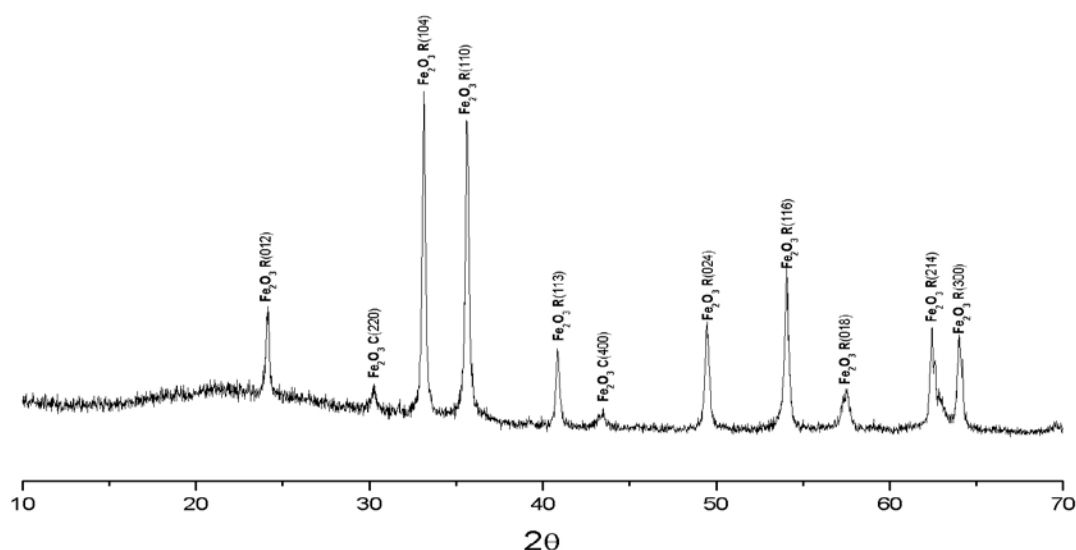


Figura 4. Difratoograma de Raios-X do resíduo gerado no tratamento com Reagente Fenton após a extração do óxido cristalino

Verificou-se que os resíduos resultantes do tratamento apresentam em sua composição metais como Hg, Pb, Cr, Ni e As, e que mesmo em condições ambientais não agressivas podem ocorrer a lixiviação de metais a partir destes. Para se obter previsões corretas sobre os possíveis processos de mobilização dos elementos no ambiente, as amostras de lodo foram submetidas ao ensaio de lixiviação, cujos resultados se encontram na Tabela 2. Observou-se que as concentrações dos metais As e Hg oriundos do resíduo do tratamento com Reagente Fenton ao ser submetido ao teste de lixiviação, estão além dos limites estabelecidos pela NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004). Logo, o resíduo foi caracterizado como resíduo de Classe I – perigoso, necessitando de tratamento e devem ter como destino final os aterros industriais, por apresentarem periculosidade em função de sua toxicidade.

Tabela 2 - Resultados das análises químicas dos ensaios de lixiviação

Metal	Código*	Concentração (mg.L ⁻¹)	Limite máximo*(mg.L ⁻¹)
Ag	D012	0,05	5,00
Al	D005	0,63	1,00
As	-	1,01	1,00
Ba	D006	3,37	70,00
Ca	-	1,33	-
Cd	D007	nd	0,50
Co	-	0,03	-
Cr	D009	0,04	5,00
Cu	-	0,04	-
Fe	-	0,17	-
Hg	D011	0,11	0,10
Mn	-	1,71	-
Na	-	29,33	-
Ni	-	0,10	-
Pb	D008	0,37	1,00
Se	D013	0,09	1,00
Zn	-	0,56	-

nd – não detectado

* Anexo F – NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004).

CONCLUSÃO

O tratamento do lixiviado com Reagente Fenton gerou uma quantidade de resíduo sólido (lodo) ao final do processo. O fracionamento desses resíduos em massa mostrou que é constituída de 18% de fração na forma de óxido amorfo, 50% na forma residual, 24% formando óxido cristalino e 8% na forma trocável. Todos os elementos pesquisados apresentam a fase trocável (exceto Al, Ca e Se), que é a forma mais lábil, de maior mobilidade no meio ambiente. Os difratogramas mostraram que em todas as fases há predominância do óxido de ferro, o que indica que os reagentes empregados como oxalato ácido de amônio e ditionito de sódio não foram capazes que reduzir o nível desse componente no resíduo sólido.

Após o processo de lixiviação, os resíduos foram classificados, de acordo com a norma NBR 10.004 (2004) da ABNT, como perigoso (Classe I), apresentando grande potencial de contaminação do solo, águas subterrâneas e superficiais por metais como As e Hg, se dispostos em locais não adequados, sendo necessária a implementação de um processo de estabilização antes da disposição destes no ambiente.

AGRADECIMENTO

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro e ao complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP - UEM) pela realização das análises de Difração de Raios-X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. 20th edition, Washington: American Public Health Association, 1998.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005. **Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**, 2004.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. **Resíduos Sólidos – classificação**. 2004, 71p.
4. CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986 (BOLETIM TÉCNICO, nº 106).
5. FERREIRA, F.N.; MONTEIRO, M.I.C.; SILVA, L.I.D. **Especiação de cromo em amostras de rocha petrolíferas**. Disponível em: <www.cetem.gov.br/...publics/serie_anais_XI_jic_2003/10>. Acesso em: 19 out. 2007.
6. MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, n. 1, p. 317-327, 1960.
7. TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.
8. TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 16, p. 77-104, 1982.