

Tratamento e Disposição Final de Resíduos

AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E ENCAPSULAMENTO NO TRATAMENTO E DESTINAÇÃO CONJUNTA DE RESÍDUOS LÍQUIDOS CONTENDO CROMO E VIDRARIAS DE LABORATÓRIO

Juliana Graciela Giovannini

CENA/USP, PT
jgiovann@cena.usp.br

Glauco Arnold Tavares

CENA/USP, PT

José Albertino Bendassolli

CENA – USP, PD

Valter Secco

UNIMEP, PD

RESUMO

Os resíduos e/ou efluentes líquidos contendo cromo podem ser tratados através de reações químicas de oxi-redução e técnicas simples, como, por exemplo, a precipitação química. Ainda que a fiscalização do descarte de efluentes por parte dos órgãos ambientais seja mais freqüente junto às indústrias, nas universidades também vêm sendo realizadas ações no sentido de estabelecer o tratamento e a correta gestão de resíduos. No presente trabalho, são discriminados os procedimentos para tratamento e destinação de solução residual contendo cromo, gerada nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. Neste, foram avaliadas as condições da precipitação química do metal e potencialidade do uso da técnica de encapsulamento em vidro, destinando conjuntamente resíduos sólidos contendo cromo e vidrarias quebradas de laboratório. Os resultados evidenciaram que o melhor intervalo de pH para precipitação química situa-se entre 10 e 11. Com relação ao encapsulamento do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, os testes de lixiviação e solubilização realizados no material encapsulado permitiram classificá-lo como resíduo não perigoso e não inerte (Classe II-B). Reforça-se, por fim, que a adoção de práticas de gerenciamento de resíduos em universidades deve ser estimulada, uma vez que contribui para a formação de recursos humanos aptos às boas práticas ambientais.

ABSTRACT

Several simple methods and chemical reactions are used in routine to treat wastes containing heavy metals. The chemical precipitations belong one to them. Usually, the industrial emissions are controlled by the environmental protection agencies. Universities also generate reduced volumes of residues. In those institutions, management programs for chemical residue have been established. The procedures for treatment and final destination of residual solution containing chromium were presented in this paper. The aim of this work was estimate the efficiency of the metal chemical precipitation and to evaluate the glass encapsulation using glass lab-wares. The results had evidenced that the convenient pH values for chemical precipitation are between 10-11. In reference to the encapsulation of the $\text{Cr}(\text{OH})_3$, leaching and solubilization tests allowed to classify it as not dangerous and not inert residue. The adoption of management programs of residues in universities must be stimulated, contributing for the formation of accustomed professionals to the good laboratory practices.

INTRODUÇÃO

O gerenciamento dos resíduos sólidos industriais e domésticos é um dos principais problemas vivenciados nos dias atuais. Segundo a Cetesb, no estado de São Paulo geram-se anualmente 535 mil toneladas de resíduos Classe I, perigosos, e 25 milhões de toneladas de resíduos Classe II¹.

Além das indústrias, as universidades e centros de pesquisa também acabam por gerar resíduos químicos, que embora gerados em pequenas quantidades, são encarados como um problema devido à diversidade com que são gerados (Jardim 1998; Tavares, 2004), o que contribui para que essas instituições de ensino e pesquisa estejam, gradativamente, implementando seus Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos.

No Centro de Energia nuclear na Agricultura (CENA/USP), teve início o gerenciamento dos resíduos através de uma dissertação de mestrado (Tuono, 1999), orientada pelo Prof. Dr. José Albertino Bendassolli, na qual foi caracterizada a emissão de efluentes no CENA/USP e estabeleceram-se procedimentos para o tratamento de alguns dos principais resíduos gerados na instituição.

Em 2001, com apoio financeiro da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), iniciou o Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas (PGRQ) do CENA/USP (Tavares, 2004). Os resíduos gerados no CENA/USP é bastante diversificado, incluindo solventes, soluções inorgânicas diversas (NH_3aq , SO_2aq , ácidos, bases, soluções contendo metais, entre outras) e resíduos sólidos (óxido de cobre,

perclorato de magnésio, etc). Nessa listagem, destacam-se várias soluções residuais contendo cromo: soluções de sulfocromica; soluções de dicromato de potássio; soluções geradas na determinação de biomassa C em material vegetal (Vance et al., 1987).

Há registros de casos documentados que mostram contaminação ambiental por cromo em água já na metade do século XX. Semelhante ao que ocorre com outros metais pesados e demais poluentes em geral, o acentuado e desenfreado desenvolvimento industrial contribuiu sobremaneira para que tais eventos de contaminação fossem verificados (Miller-Ihli, 1992).

De forma a evitar que resíduos contendo esse metal sejam descartados no meio ambiente, algumas formas para tratamento foram desenvolvidas e relatadas. Na literatura, encontram-se várias técnicas de tratamento de cromo presente em resíduos líquidos, dentre as quais destacam-se a precipitação química (Lunn & Sansone, 1989), a retenção em resinas de troca iônica (Tenório & Espinosa, 2001), a absorção em carvão ativado (Landrigan & Hallowell, 1975), biossorção do cromo em cascas de arroz (Guimarães et al., 2005), adsorção de cromo VI utilizando fibras de coco (Miranda Jr. et al., 2005) e vários outros, como redução eletroquímica, osmose reversa e extração por solventes (Nriagu & Nieboer, 1988). O grande número de técnicas citadas, longe de englobar todas as possibilidades, reforça a atual relevância dos procedimentos de tratamentos de resíduos.

Ao mesmo tempo, um outro resíduo freqüente dos laboratórios são restos de vidrarias originárias da quebra destes materiais, para as quais a reciclagem já vem sendo empregada há vários anos em escala industrial no Brasil.

Recentemente, surgiram trabalhos que preconizam a inutilização de metais em material vítreo, o que possivelmente permitiria a destinação concomitante de ambos os resíduos (materiais químicos e vítreos). Segundo Delbianco Filho (2003), a vitrificação é uma das melhores opções tecnológicas para inertização de resíduos, com objetivo de obter um produto que não ofereça qualquer risco. A técnica consiste em agregar aos vidros e cerâmicas, resíduos sólidos (como o cromo) que possam conferir colorações a esses materiais. Assemelha-se, portanto, ao método de encapsulamento em matriz de cimento, bastante eficiente para metais pesados, como extensamente relatado na literatura (Hanna, 1990; Oliveira, 1992; Chamie, 1994; Cruz, 1999).

Diante do exposto, valendo-se das facilidades oferecidas nos laboratórios do CENA/USP e do Departamento de Física do IGCE – UNESP, investigou-se a eficiência das técnicas de precipitação química e encapsulamento com vistas a estabelecer uma possível destinação conjunta de resíduos contendo cromo e vidros gerados em atividades de ensino e pesquisa.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAL

Os equipamentos necessários ao desenvolvimento da pesquisa, além das vidrarias convencionais de laboratório (proveta, béquer, cápsulas de porcelana, bastões de vidro, entre outras), foram: Medidor de pH modelo digital marca ORION modelo 4260-C15; capela exaustora Walk-in; agitador e aquecedor magnético (Marconi, mod 085), balança eletrônica digital modelo ER-182A, range

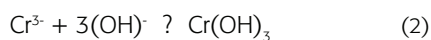
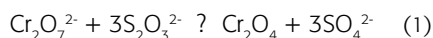
0.0001g, marca And; estufa ventilada; forno mufla, temperatura até 1300°C; forno Maitec, mod. FET – 1600 vertical; cadinho de platina pura; forno Maitec, mod. FL – 1300/7; Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS), Espectrômetro de Emissão Atômica com plasma acoplado indutivamente (ICPAES), metalizador MED 010 da Balzers, Link-Oxford ZEISS DSM 940A.

Com relação aos reagentes e resíduos utilizados, destacam-se: ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, tiosulfato de sódio, borato de sódio e ouro. resíduos: solução de sulfocromica, carbonato de sódio com prazo de validade vencido (resíduo sólido passivo) e vidrarias borossilicato (Pyrex), trituradas em laboratório.

MÉTODOS

TRATAMENTO QUÍMICO

Considerando-se as anteriormente citadas soluções contendo cromo, optou-se pela realização dos ensaios iniciais utilizando-se uma solução residual de sulfocromica com concentração de cromo total avaliada em 9,5 g.L⁻¹. O tratamento foi baseado na redução de Cr⁶⁺ à Cr³⁺ em meio ácido, utilizando tiosulfato de sódio conforme a Equação 1. A Equação 2 refere-se ao processo de precipitação química do cromo, realizado após a etapa de redução, estudando-se a elevação do pH da solução em valores variando entre 7 e 13. Após a precipitação, o lodo formado passou por um processo de filtração e o líquido, eliminado pelo processo foi neutralizado e realizado determinação de cromo total através da técnica de espectrometria de absorção atômica, previamente ao descarte.



ETAPA DE ENCAPSULAMENTO

As vidrarias inutilizadas (resíduo classe II B – ABNT NBR 10004), o resíduo de hidróxido de cromo (resíduo classe I – ABNT NBR 10004) e borato de sódio (reagente auxiliar), em diferentes concentrações (Tabela 1), foram homogeneizados e fundidos em forno mufla, utilizando cadinho de platina, à temperatura de 1450°C, durante cerca de 1h. Após isso, o material fundido foi vertido em moldes de aço e resfriado lentamente em forno pré-aquecido a 600°C

Testes	Composição
T1	0,5% Cr ³⁺ + Na ₂ B ₂ O ₃ + vidro
T2	0,5% Cr ³⁺
T3	1% Cr ³⁺
T4	1,5% Cr ³⁺
T5	Na ₂ B ₂ O ₃ + vidro
T6	Na ₂ CO ₃ + vidro

Tabela 1 – Preparo das amostras para os testes de vitrificação.

ENSAIOS PARA CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS

Foram conduzidos com base no protocolo recomendado pelas normas ABNT NBR 10005 e 10006, ensaios de solubilização e lixiviação, permitindo classificar os materiais vitrificados em função da sua periculosidade (ABNT NBR 10004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TRATAMENTO QUÍMICO

TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EM DIFERENTES INTERVALOS DE PH

A Figura 1 exibe as distintas eficiências de remoção do cromo observadas nos testes, realizados em triplicata, variando-se o pH entre 7 e 13. Ainda que, aparentemente, tenha sido confirmada uma significativa eficiência de remoção na faixa de pH entre 8 e 12, foi possível avaliar, através das análises realizadas no líquido sobrenadante, que o melhor intervalo de pH para precipitação química situa-se entre 10 e 11. Nessas

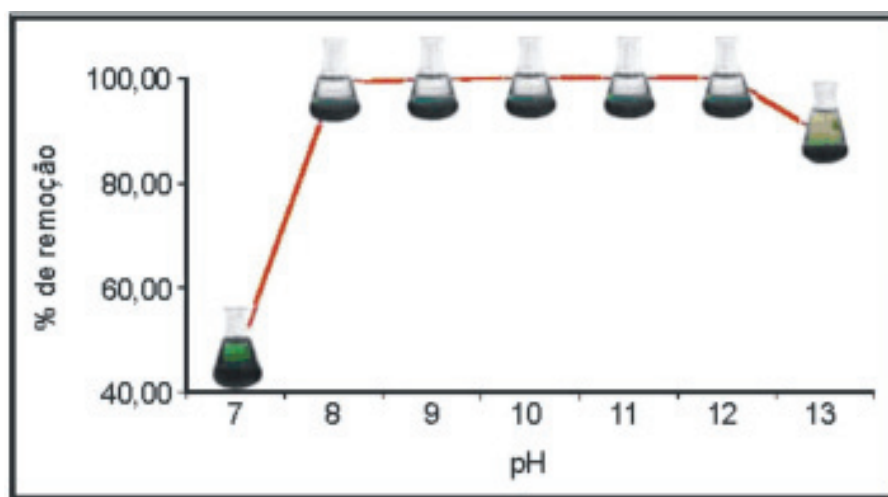


Figura 1 – Influência da variação do pH na precipitação química do cromo.

condições, como mostra a Figura 2, as concentrações de Cr total mantiveram-se em níveis inferiores ao limite permitido para descarte na Resolução CONAMA 357 (0,5 mg.L⁻¹). Testes realizados variando-se a velocidade de adição do hidróxido de sódio indicaram que é desnecessária a preocupação com essa variável, uma vez que o resultado independe se este é adicionado lenta ou rapidamente.

ETAPA DE ENCAPSULAMENTO

TESTES DE VITRIFICAÇÃO

Inicialmente, dispunha-se de um resíduo classe I (hidróxido de cromo) e outro classe II B (vidrarias quebradas em laboratório), de acordo com NBR 10004. Após a mistura e fusão destes resíduos, obteve-se um produto que foi preliminarmente denominado resíduo vitrificado contendo cromo.

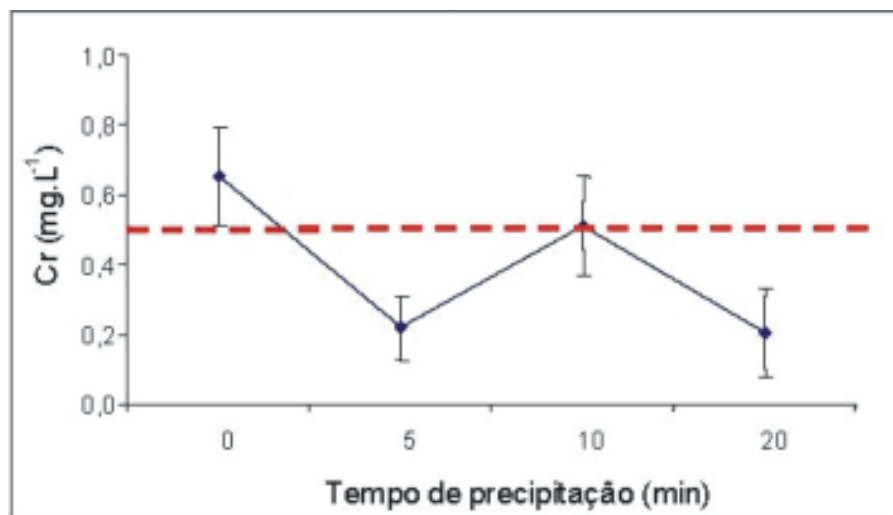


Figura 2 – Teores de Cr total verificado no sobrenadante, dos ensaios de precipitação variando-se o tempo de adição de hidróxido de sódio nas soluções residuais (linha pontilhada - resolução CONAMA 357).

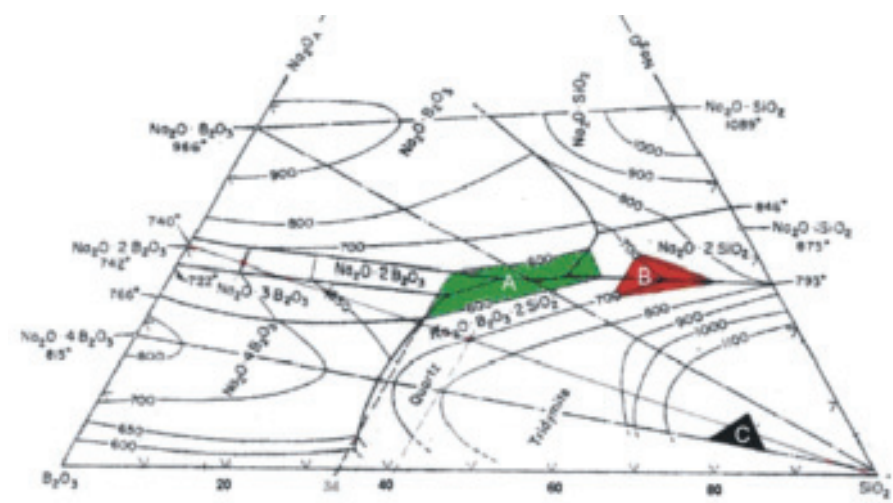


Figura 3 – Diagrama ternário de fases (Na₂O - B₂O₃ - SiO₃), adaptado de G. W. MOREY (J. Soc. Glass Tech., 35, 270, 1951).

Realizados os testes iniciais de vitrificação, verificou-se a dificuldade em amolecer o vidro borossilicato nas condições experimentais empregadas. De acordo com o diagrama ternário de fases, apresentado na Figura 3, a temperatura ideal para o amolecimento do vidro aproxima-se a 600°C (Área A – Figura 3). Todavia, considerando-se a composição do vidro borossilicato, verifica-se na mesma Figura (Área C – FIG. 3) que a região de trabalho é superior a 1100°C, o que explicaria essa dificuldade operacional.

Objetivando contornar essa dificuldade, conseguiu-se abaixar a temperatura do amolecimento do vidro próximo a 600°C através da adição de Borato de sódio (fundente), e mantendo a estrutura do vidro praticamente inalterada. Na prática, a decomposição do fundente liberou vapores de sódio, que começaram a atacar as placas do forno compostas de cerâmica. Para contornar esse problema, substituiu-se o borato por carbonato de sódio, até então armazenado como resíduo sólido (prazo de validade esgotado) no entreposto da Instituição, trabalhando então próximo a 700°C (Área B – Figura 3).

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO MATERIAL VITRIFICADO

Quando se tenciona solidificar um resíduo em uma matriz qualquer, é conveniente o acompanhamento detalhado dessa operação. Para isso, realizou-se a análise do componente produzido, comparando-a com a quantidade incorporada do resíduo. Os dados, observados na Tabela 2, refletem os efeitos da adição de cromo e dos auxiliares de fusão na composição centesimal do vidro. Já na Figura 4, observa-se uma tendência de decréscimo nos teores de cromo incorporado ao material vítreo à medida que se aumenta a proporção da adição

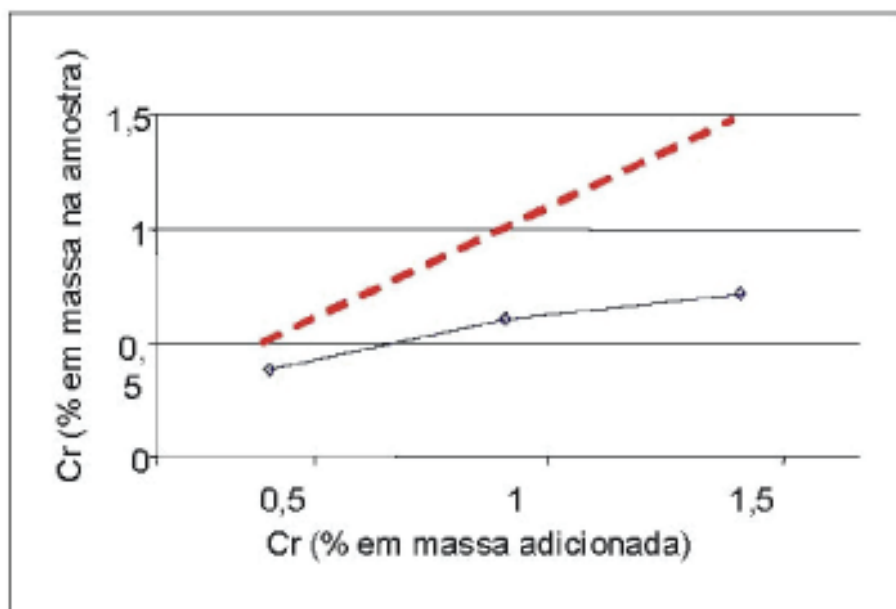


FIG. 4: Avaliação da incorporação do cromo no material vítreo

TAB. 2: Composição química do material vitrificado.

Testes	SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %
T1	71,6	18	8,2	1,6	0,3
T2	73,6	10,1	14,0	2,0	0,6
T3	63,9	10,1	23,2	1,9	0,9
T4	65,0	10,1	18,8	1,5	1,2
T5	77,0	18	3,1	1,9	-
T6	76,6	10,1	12,5	1,4	-

TAB. 3: Testes de lixiviação e solubilização.
* Valor acima do limite máximo permitido no extrato (ABNT NBR 10004).

Testes	Lixiviação	Solubilização
T1	0,016	0,007
T2	0,024	0,096*
T3	0,038	4,527*
T4	0,288	0,353*

do metal. Ainda que as massas testadas tenham sido pequenas, não parece ser recomendável a adição de cromo em proporções mais elevadas.

ENSAIOS PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS

Na tabela 3 são apresentados os resultados dos testes de lixiviação e solubilização realizados nas amostras de materiais vitrificadas. De acordo com esses resultados, segundo o método proposto pela ABNT NBR 10004, o material pode ser classificado como resíduo não perigoso (classe II), uma vez que os resultados foram inferiores ao valor máximo permitido (5 mg L⁻¹), preconizado no Anexo F da norma ABNT NBR 10005. Ao mesmo tempo, os testes de solubilização permitiram classificar o material vitrificado como resíduo não perigoso e não inerte (classe II A), possivelmente devido ao uso da matriz borossilicato.

CONCLUSÕES

A apreciação dos resultados obtidos permite concluir que o tratamento químico mostrou-se eficiente e de prático manuseio, o que corrobora a sua utilização em rotina. Os aspectos ambientais e de segurança em química também reforçam essa aplicabilidade.

Quanto ao processo testado de encapsulamento, embora a técnica aparente ser promissora, no processo estudado, os resultados demonstraram o contrário. Todavia, esse resultado deve ser interpretado com cautela, uma vez que a solubilização do cromo do material vitrificado talvez não acontecesse caso um diferente tipo de vidro tivesse sido utilizado.

NOTA

(1) Apostila Elaborada por Francisco Alves, disponibilizada na Internet endereço http://www.unilivre.org.br/banco_de_dados/textos/forum/resindus.htm, acessada em 20/04/05

REFERÊNCIAS

- CHAMIE, S. L. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento**. 1994. 246p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, São Paulo, 1994.
- CRUZ, R. A. **Hazardous residues dispose: chromium stabilization in cement**. Engineering Information, Amsterdam, p. 24-128, 1998.
- CUNHA, C. J. **O programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais do depto de química da UFPR**. Química Nova, São Paulo, v. 24, n.3, p. 424-427, 2001.
- DELBIANCO FILHO, S. **Caracterização de vidros preparados com resíduos de indústria de galvanoplastia**. 2003. 77p. Dissertação – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
- GUIMARÃES, I. R.; GORGULHO, H. F.; SANTOS, J. M. S.; MARTINELLI, P. B.; **Mecanismos de remoção de Cromo Hexavalente e Trivalente por Biossorção em Casca de Arroz**. In: *Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química*, 28°, 2005, Poços de Caldas. Livro de resumos, São Paulo. Sociedade Brasileira de Química, 2005, AB - 114p.
- HANNA, R. A. **Estudo em escala de laboratório da fixação de metais pesados em matriz de cimento tendo em vista a disposição final de rejeitos industriais perigosos**. 1990. 101p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, São Paulo, 1990
- JARDIM, W.F. **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensaio e pesquisa**. Química Nova, São Paulo, v.21, n.5, p.671-673, 1998.
- LANDRIGAN, R.B.; HALLOWELL, J.B. **Removal of chromium from plating rinse water using activated carbon**. Washington: EPA, 1975, 43 p. (Report EPA 670/2-75 - 055).
- LUNN, G.; SANSONE, E.B. **A laboratory procedure for the reduction of Chromium (VI) to Chromium (III)**. Journal of Chemical Education, Estados Unidos, v. 66, p. 443-445, 1989.
- MILLER-IHLI, N.J. **Chromium**. In: STOEPLER, M. (Ed.). Elsevier: Amsterdam, Hazardous metals in the environment, Chapter 13, p. 373-403, 1992. 541 p.
- MIRANDA, Jr. P.; SILVA, P. R.; SUGUIYAMA, S.; MÁDUAR, M. F.; **Fibra de Coco Como Material Adsorvedor de Cromo (VI) em Solução Aquosa**. In: *Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química*, 28°, 2005, Poços de Caldas. Livro de resumos, São Paulo. Sociedade Brasileira de Química, 2005, AB -126p.
- OLIVEIRA, K.D. **Disposição de rejeitos perigosos : estudo, em escala de laboratório, da solidificação/estabilização de rejeitos fenolicos em cimento portland e argilas organofílicas**. 1992. 121P. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- TAVARES, G.A. **Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP**. 2004.131p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. **Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins**. Waste Management, Amsterdam, v.21, n.7, p.637-642, 2001.
- TUONO, V. **Avaliação dos principais resíduos químicos gerados nos laboratórios do CENA/USP**. 1999. 110p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.
- VANCE, E.D.; BROOKES, P.C.; JENKINSON, D.S. **Na extraction method for measuring soil microbial biomass C**. Soil Biology and Biochemistry, Amsterdam, v.19, p.703-707, 1987

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Física – Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP, Campus de Rio Claro, pela infraestrutura concedida para a realização do Trabalho.

Ao Núcleo de Apoio a Pesquisa em Microscopia Eletrônica Aplicada a Agricultura – ESALQ, onde foram realizadas análises de microscopia no vidro produzido.