

II-250 - REMOÇÃO DE CROMO E PRATA PRESENTES EM RESÍDUOS DE ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Willian Ribeiro Ide⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Carlos Nobuyoshi Ide

Engenheiro Civil pela Universidade Estadual de Mato Grosso (UEMT), atual UFMS. Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Douglas Fernando Carlos Macente

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Maria Lucia Ribeiro

Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Mestre em Química (Física-Química) pela Universidade de São Paulo. Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Endereço⁽¹⁾: Rua/Av. Costa e Silva - Universitário – Campo Grande – MS - CEP: 79070-900 - Brasil - Tel: +55 (67) 3345-7499 - Cel: +55 (67) 9989-2202 - e-mail: willian.ide@ufms.br

RESUMO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro empregado como indicador do conteúdo orgânico, indispensável nos estudos de caracterização de efluentes industriais e esgotos sanitários. Trata-se de uma análise comum, realizada em atividades rotineiras em laboratórios de saneamento. Esta análise tem como consequência a geração de resíduos extremamente corrosivos e tóxicos, devido à presença de ácido sulfúrico e de metais pesados (prata, cromo e mercúrio). Em função dos riscos que estes resíduos apresentam, não devem ser descartados em corpos d'água sem seu devido tratamento. Logo, este trabalho tem como objetivo propor um tratamento baseado em reações de precipitação químicas, visando a remoção dos metais, cromo e prata, presentes em resíduos gerados em análises de DQO. A partir dos testes realizados, foi possível verificar que o tratamento proposto é capaz de remover até 96,6% de prata e de 99,9% de cromo, ambas em concentrações iniciais elevadas. No entanto, para o metal prata, o tratamento não é suficiente para atender os padrões de lançamentos em corpos d'água estabelecidos pelo CONAMA 430/11. Sendo assim é necessário a aplicação de um tratamento complementar para remoção de prata remanescente.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de metais pesados, Resíduos perigosos, Tratamento físico-químico.

INTRODUÇÃO

A análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um teste comum, realizado em atividades rotineiras em laboratórios de saneamento. Trata-se de um teste importante, que permite caracterizar efluentes e monitorar a qualidade dos recursos hídricos.

A DQO é um parâmetro amplamente empregado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuais e superficiais (Dallago *et al.*, 2008). O procedimento padrão para determinação da DQO fundamenta-se na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido e a elevadas temperaturas com o uso de catalisadores como o sulfato de prata (Ag_2SO_4) (Martinez *et al.*, 2005). Esta análise, tem como consequência, a geração de resíduos extremamente corrosivos e tóxicos, devido ao baixo pH e à presença de metais pesados (prata, cromo e mercúrio), respectivamente.

Alguns metais pesados, em pequenas quantidades, como cálcio, sódio, potássio, magnésio, ferro, cobre, cobalto, zinco, manganês, cromo, molibdênio, níquel, são essenciais aos organismos vivos. Outros, como arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, prata, mesmo em pequenas quantidades, são extremamente tóxicos e prejudiciais. Por esta razão, a presença destes elementos nos corpos d'água tem sido motivo de muita preocupação, não apenas para a vida aquática, mas para toda a cadeia alimentar (Tofighy e Mohammadi,

2011). Por não serem biodegradáveis (Fu *et al.*, 2012), apresentarem características bioacumulativas (Farooq *et al.*, 2010) e poderem causar sérios riscos à saúde humana (Ge *et al.*, 2012), os metais pesados ou os resíduos contendo metais pesados, devem ser armazenados e condicionados para, posteriormente, receberem o tratamento e a disposição final adequada.

Para que os resíduos produzidos possam ser descartados em corpos receptores é necessário o seu tratamento prévio, para enquadrá-los na legislação vigente. A Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011), que dispõe as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados diretamente nos corpos de água após o devido tratamento e, desde que, obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Uma ampla variedade de tecnologias têm sido empregada para o tratamento de resíduos contendo metais pesados. Algumas, baseadas em processos químicos, como a precipitação química (Da'na e Sayari, 2012), coagulação/floculação (Pang *et al.*, 2011), eletroquímica (Basha *et al.*, 2008) e troca iônica (Can *et al.*, 2010). Outras, baseadas em processos físicos, como a adsorção com carvão ativado (Shrestha *et al.*, 2013), osmose reversa (Fu e Wang, 2011), ultrafiltração (Katsou *et al.*, 2012), nanofiltração (Al-Rashdi *et al.*, 2011) e eletrodialise (Shady *et al.*, 2012). Entre estas tecnologias, a precipitação química é a técnica mais comum e mais utilizada.

A precipitação química pode ser definida como qualquer processo de tratamento que faz com que uma substância solúvel se torne menos solúvel ou insolúvel. A redução da solubilidade pode ser obtida como resultado da conversão da substância em uma insolúvel ou da mudança das características do solvente. Segundo Guyer (1998), o processo é particularmente efetivo no tratamento de águas residuais contendo metais tóxicos, como arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco.

Compostos iônicos contendo íons como sulfeto, carbonato, fosfato, sulfato, cloreto ou hidróxidos podem ser utilizados para precipitar íons metálicos. Entre estes compostos, os hidróxidos são os mais utilizados no processo de precipitação.

Existem vários fatores que podem melhorar a eficiência do tratamento por precipitação química. O conhecimento do pH ótimo para o metal a ser removido é um dos fatores fundamentais para melhorar a eficiência global do processo de tratamento. Além disso, Mierzwa e Hespanhol (2005) observaram que, para obter maior eficiência no tratamento, é necessário um processo complementar para separar os sólidos da fase líquida, como a decantação seguida pela filtração após o processo de precipitação.

Este trabalho tem como objetivo propor um tratamento baseado em reações de precipitação química, visando a remoção dos metais, cromo e prata, presentes em resíduos gerados a partir de análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo, foi utilizado um resíduo líquido gerado em de análises de Demanda Química de Oxigênio, realizadas em um laboratório de ensino e pesquisa. Trata-se de um resíduo corrosivo composto por metais pesados.

A metodologia proposta baseou-se em reações de precipitação química, o que permite uma separação física (sólido-líquido), mediante a uma etapa de filtração.

Os experimentos foram realizados em escala de bancada e executados da seguinte forma: o resíduo líquido era homogeneizado e transferido (150 mL) para béqueres de 250 mL; em seguida, era feita a adição da solução de hidróxido de sódio (NaOH), em diversas concentrações, para obter o pH desejado (faixa de 1 a 11). Após a correção do pH, cada amostra permanecia em repouso durante 48 horas para uma completa decantação. Após este período, as amostras eram filtradas, armazenadas em frascos de 200 mL e preservadas com ácido nítrico até obter o pH<2. A Figura 1 ilustra os processos do método de tratamento adotado para remover os metais pesados presentes no resíduo líquido em estudo.

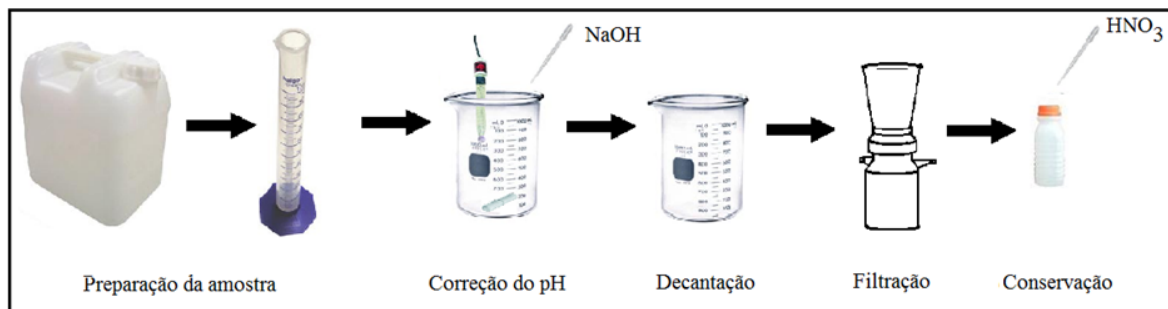


Figura 1: Ilustração dos processos da metodologia adotada.

Nos processos de filtração, o material utilizado para separação da fase sólido-líquido, foi o papel filtro de microfibra de vidro ($\varnothing = 47$ mm). Por fim, todas as amostras foram refrigeradas a 4°C para, posteriormente, serem feitas as análises das concentrações dos metais cromo e prata. Após as análises, as concentrações foram corrigidas para compensar o efeito da diluição devido a adição de solução de hidróxido de sódio e, o valor da concentração final, foi obtido a partir da média de três medições. Com os resultados, foram gerados gráficos de decaimento da concentração do metal e da taxa de remoção, em função do pH.

RESULTADOS

O resíduo líquido gerado pela análise da análise de DQO apresenta-se com uma coloração levemente azulada e um pH próximo de zero. Os valores das concentrações dos metais analisados na amostra bruta estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração dos metais na amostra bruta.

Metal	Prata	Cromo
Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	559,455	95,44

A Tabela 2 apresenta o resumo dos resultados obtidos a partir do tratamento proposto para a remoção de prata e de cromo, presentes no resíduo de DQO.

Tabela 2: Resumo dos resultados do tratamento proposto.

Amostra	pH	Concentrações de prata (mg.L ⁻¹)	Remoção de prata (%)	Concentrações de cromo (mg.L ⁻¹)	Remoção de cromo (%)
Bruto	0,37	559,46	0	95,44	0
1	1,08	486,33	13,07	93,30	2,25
2	2,11	426,00	23,85	69,22	27,47
3	3,12	400,22	28,46	56,80	40,49
4	4,33	378,41	32,36	8,15	91,46
5	5,26	335,70	39,99	0,34	99,64
6	6,23	268,09	52,08	0,30	99,68
7	7,41	191,34	65,80	0,13	99,86
8	8,7	191,36	65,80	0,12	99,87
9	9,7	170,13	69,59	0,14	99,85
10	10,99	20,87	96,27	5,25	94,50

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, a curva de decaimento da concentração de prata e a taxa de remoção deste metal, em função do pH.

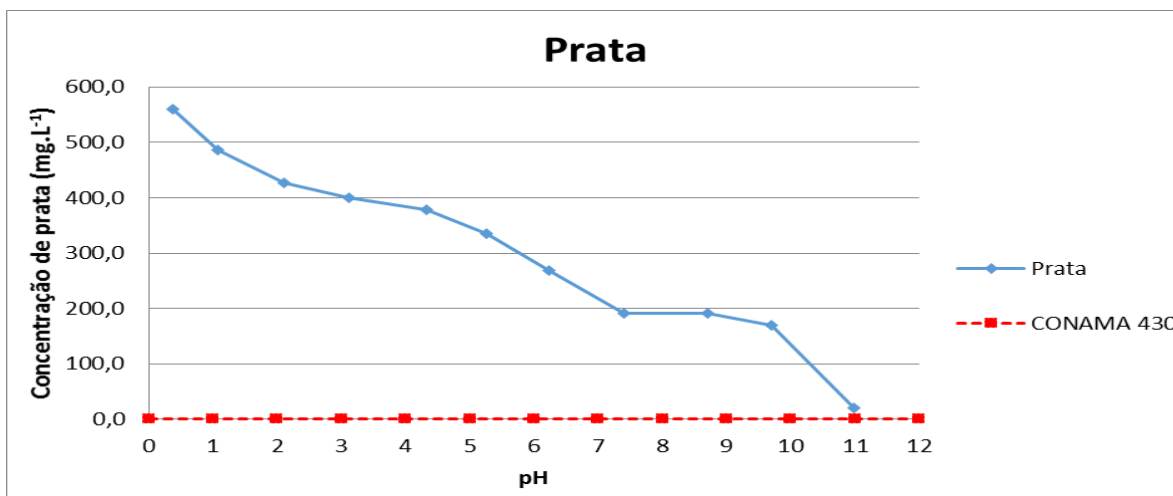


Figura 2: Curva de decaimento da concentração de prata em função do pH.

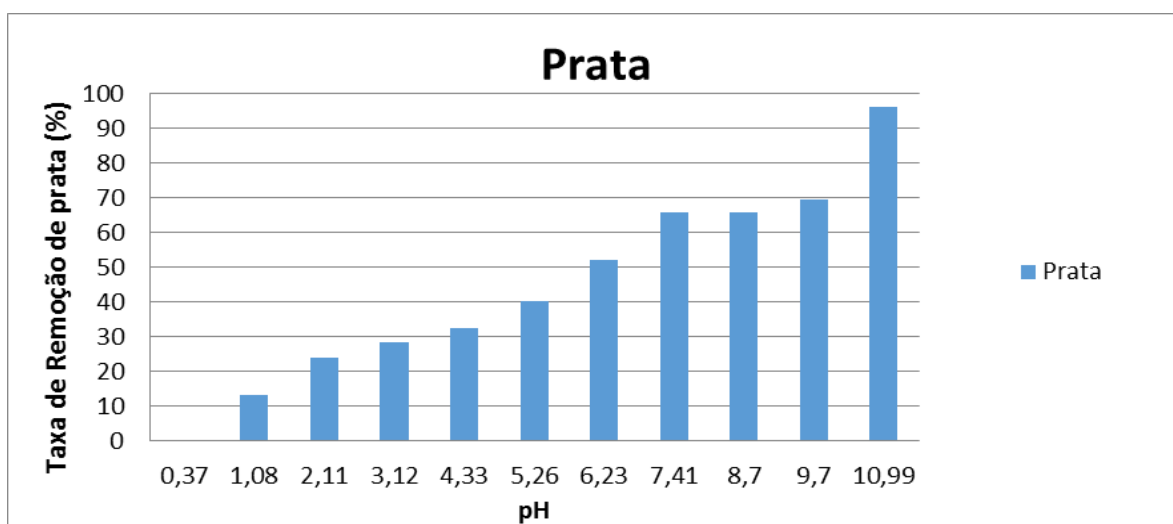


Figura 3: Taxa de remoção de prata em função do pH.

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, a curva de decaimento da concentração de cromo e a taxa de remoção deste metal, em função do pH.

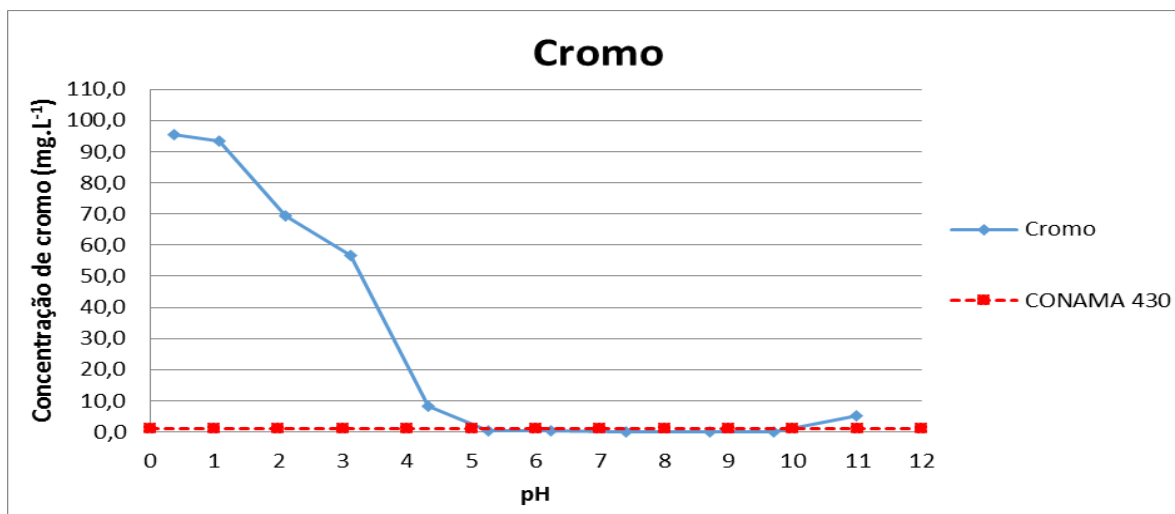


Figura 4: Curva de decaimento da concentração de cromo em função do pH.

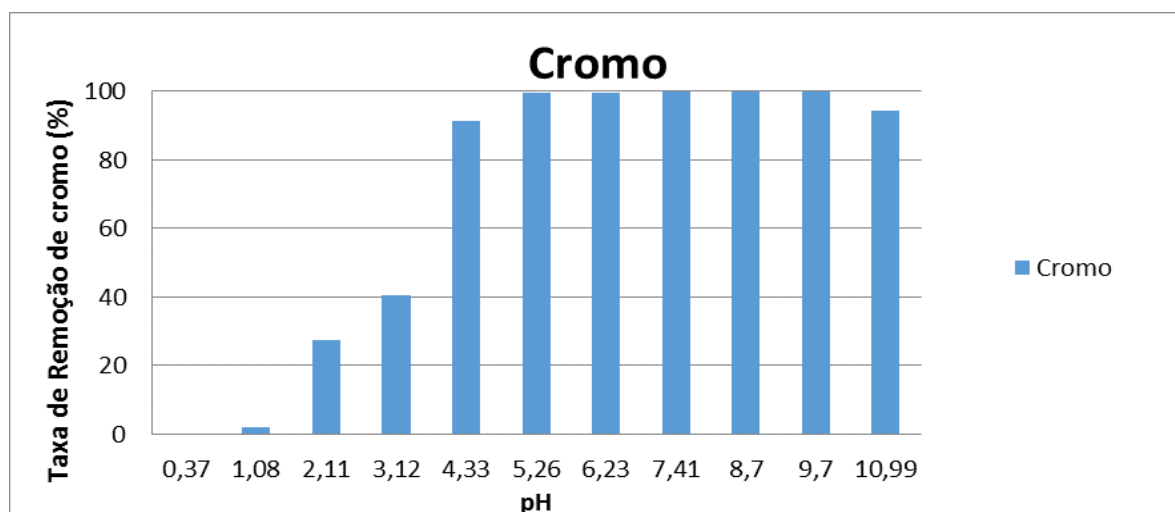


Figura 5: Taxa de remoção de cromo em função do pH.

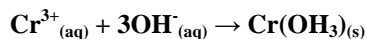
A Tabela 3 apresenta o resumo dos melhores resultados obtidos de remoção de prata e cromo e os valores permitidos para descarte em corpos d'água.

Tabela 3: Resumo dos melhores resultados da remoção.

Metal	pH	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	Melhor Concentração Final (mg.L ⁻¹)	Porcentagem de remoção (%)	Resolução CONAMA 430 (mg.L ⁻¹)
Prata	10,99	559,46	20,87	96,58	0,1
Cromo	8,7	95,44	0,12	99,87	1,0

Durante o tratamento, verificou-se uma variação da cor das amostra (de levemente azulada para esverdeado, alaranjado e transparente), mediante a mudança de pH. Isto ocorre devido as reações químicas que sucedem após a aplicação de diferentes dosagens de uma base forte, como o NaOH. Entre as reações químicas, pode-se destacar a de formação do óxido de prata, como mostra a equação (1), e a de hidróxido de cromo (III), como mostra a equação (2).





equação (2)

De acordo com os resultados, é possível verificar que o pH possui uma forte influência na remoção dos metais em questão e que cada metal apresenta uma faixa onde sua solubilidade é maior e, consequentemente, sua remoção é melhor.

O tratamento proposto apresentou bons resultados de remoção de prata principalmente em pH's mais elevados. No entanto, mesmo apresentando taxas de 96,6% de remoção, a concentração restante ainda não atinge o valor exigido pela Resolução CONAMA 430/2011, para descarte em corpos hídricos. Logo, o simples tratamento baseado em precipitação química é ineficaz para remoção de grandes concentrações deste metal.

Em relação ao cromo, o simples tratamento proposto foi capaz de remover 99,9% deste metal na amostra. A melhor faixa de pH para remoção do cromo ocorreu entre 6 e 10. Em pH's mais elevados, a taxa de remoção reduziu progressivamente em função da ressolubilização do cromo no meio reacional.

Além das concentrações dos metais, a resolução CONAMA 430/2011 também estabelece que o pH do efluente deve estar entre 5 e 9. Logo, verifica-se que a faixa de pH onde ocorreu as maiores taxas de remoção de prata, não se adequa aos valores permitidos para lançamento, evidenciando a importância da aplicação de um pós-tratamento para remover prata de resíduos de DQO.

Enfim, apesar do tratamento proposto ser um método simples, ainda apresenta uma alta capacidade em remover metais, principalmente, cromo. Para concentrações muito elevadas, como no caso da prata, é aconselhado a aplicação de um pós-tratamento, como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, entre outros, para atender os padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA 430/11.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados, concluímos que:

- O pH possui forte influência na remoção dos metais, cromo e prata, presentes em resíduos de DQO;
- Os metais apresentam um intervalo de pH onde sua solubilidade é menor e, consequentemente, sua remoção é maior;
- A remoção de prata é maior em pH's mais elevados;
- A remoção de cromo é maior na faixa de pH que varia de 6 a 10;
- Para concentrações muito elevadas de prata (ordem de 500 mg.L⁻¹), o tratamento baseado na correção do pH, mediante a um processo de decantação e filtração, não é suficiente para remover completamente o metal da amostra;
- Para concentrações não tão elevadas de cromo (ordem de 100 mg.L⁻¹), o tratamento proposto é suficiente para remover cerca de 99,9% deste metal em resíduos de DQO.

É recomendada a realização de novos ensaios para prata, com valores de pH mais elevados ou com outros agentes precipitantes como, por exemplo, o cloreto de sódio. Além disso, também é recomendado analisar outros metais pesados presentes neste tipo de resíduo, como o mercúrio e o ferro, afim de garantir que o efluente não apresente características que pode implicar em impactos negativos para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-RASHDI, B., SOMERFIELD, C., HILAL, N. Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration Techniques. Separation & Purification Reviews, v.40, p.209-259, 2011.
2. BASHA, C.A., BHADRINARAYANA, N.S., ANANTHARAMAN, N., BEGUM, K.M.M.S. Heavy metal

- removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p.71-78, 2008.
3. BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.
 4. CAN, Ö., BALKÖSE, D., ÜLKÜ, S. Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff. *Desalination*, v.259, p.17-21, 2010.
 5. DALLAGO, R.M., DI LUCCIO, M., GOLUNSKI, C., BATISTELLA, L. Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-químicos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.2, p.121-125, abr/jun 2008.
 6. DA'NA, E., SAYARI, A. Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples. *Desalination*, v.285, p.62-67, 2012.
 7. FAROOQ, U., KOZINSKI, J.A., KHAN, M.A., ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v.101, p.5043-5053, 2010.
 8. FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v.92, p.407-418, 2011.
 9. FU, F., XIE, L., TANGA, B., WANG, Q., JIANGC, S. Application of a novel strategy-Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v.189-190, p.283-287, 2012.
 10. GE, F., LI, M., YE, H., ZHAO, B. Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v.211-212, p.366-372, 2012.
 11. GUYER, H.H. Industrial processes and waste stream management. New York: Wiley, 1998.
 12. KATSOU, E., MALAMIS, S., KOSANOVIC, T., SOUMA, K., HARALAMBOUS, K.J. Application of Adsorption and Ultrafiltration Processes for the Pre-treatment of Several Industrial Waste water Streams. *Water Air Soil Pollution*, v.223, p.5519-5534, 2012.
 13. MARTINEZ, M.S., PASCHOALATO, C.F.P.R., MENDES, C.R. Procedimento para o tratamento de resíduos de determinações de Demanda Química de Oxigênio. *Ciência & Engenharia*, v.15, n.2, p.73-76, 2005.
 14. MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I. Água na indústria: uso racional e reuso. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.
 15. PANG, F.M., KUMAR, P., TENG, T.T., OMAR, A.K.M., WASEWAR, K.L. Removal of lead, zinc and iron by coagulation-flocculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.42, p.809-815, 2011.
 16. SHADY, A.A., PENG, C., ALMERIA, J.O., XU, H. Effect of pH on separation of Pb (II) and NO_3^- from aqueous solutions using electrodialysis. *Desalination*, v.285, p.46-53, 2012.
 17. SHRESTHA, R.M., VARGA, I., BAJTAI, J., VARGA, M. Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters. *Microchemical Journal*, v.108, p.224-232, 2013.
 18. TOFIGHY, M.A., MOHAMMADI, T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, v.185, p.140-147, 2011.