

PROCEDIMENTO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE DETERMINAÇÕES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

PROCEEDING FOR WASTE TREATMENT OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND ANALYSIS

Maristela Silva Martinez, Cristina F. P. R. Paschoalato e Carlos Renato Mendes

Universidade de Ribeirão Preto
Laboratório de Resíduos Químicos
Av. Costabile Romano, 2220 Ribeirão Preto, SP Brasil
E-mail: mmartine@unaerp.br

ABSTRACT

Analysis of the chemical oxygen demand (COD) is commonly employed in environmental control and effluent analysis. The COD analysis generates an extremely acid residue containing heavy metals such as silver, chromium, and mercury. Therefore, disposal of this residue without any previous treatment is forbidden. Some proposed treatments lead to the formation of solid residues containing chromium and mercury, which should therefore be disposed of in suitable industrial wasteland, which is expensive. Besides that, there is formation of sulfidric acid, which is toxic. The present work reports on a method that allows recovery of silver and mercury, but does not lead to the formation of H₂S. The COD residue is treated with sodium chloride to yield silver precipitation from the solution. After removal of silver chloride, metallic zinc is added, leading to mercury reduction and the formation of an amalgam. The residue is then neutralized with sodium hydroxide, leading to the separation of chromium in its hydroxide form. A reduction of 99.99%, 99.99%, and 99.25% in the concentrations of mercury, silver, and chromium can be observed.

Keywords: waste, COD, mercury, waste management.

RESUMO

A análise da demanda química de oxigênio é muito utilizada no controle ambiental e na análise de efluentes. Esta análise gera um resíduo extremamente ácido devido à presença de ácido sulfúrico além de conter os metais pesados prata, cromo e mercúrio. Com isso o descarte deste resíduo não é permitido sem que haja um tratamento prévio do mesmo. Alguns tratamentos propostos levam a formação de resíduos sólidos contendo cromo e mercúrio que devem ser dispostos em aterros industriais adequados, gerando custos elevados. Além disso, ocorre a formação do ácido sulfídrico que é tóxico. O presente trabalho propõe um procedimento para a recuperação da prata e do mercúrio, além de não produzir o H₂S. O resíduo de DQO é tratado com cloreto de sódio para precipitar a prata. Após a separação do cloreto de prata adiciona-se zinco metálico que provoca a redução do mercúrio formando um amálgama. O resíduo é então neutralizado com hidróxido de sódio, provocando a precipitação do cromo na forma de hidróxido. Observou-se uma redução de 99,99% na concentração de mercúrio, 99,99% na concentração de prata e 99,25% na concentração de cromo.

Palavras-Chave: Resíduo, DQO, mercúrio, tratamento de resíduo.

1- INTRODUÇÃO

os Estados Unidos [1]. Sendo estas instituições as principais responsáveis pelas avaliações dos impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos, é necessário que tratem adequadamente seus rejeitos para que não caiam no descrédito perante a sociedade e os órgãos públicos competentes [2,3].

Demanda química de oxigênio, DQO, é uma grandeza que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por

As Universidades, escolas e institutos de pesquisa respondem por aproximadamente 1% da produção de resíduos em países desenvolvidos como materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições experimentais definidas. No caso de águas, a grandeza caracteriza-se como um parâmetro particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos [4,5].

O procedimento padrão para determinação da DQO fundamenta-se na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio, em meio ácido a elevadas temperaturas com o uso de catalisadores como o sulfato de prata (Ag_2SO_4). Este procedimento gera um resíduo extremamente ácido devido à presença de ácido sulfúrico além de conter os metais pesados prata, cromo e mercúrio.

O mercúrio, assim como boa parte dos metais pesados, não é metabolizado pelo organismo, possuindo efeito bioacumulativo [6]. Caso não haja controle no descarte de resíduos que contenham mercúrio, pode ocorrer desastres gravíssimos, como o que ocorreu em 1932 em Minamata [7].

Assim como o mercúrio, a prata e o cromo, quando descartados sem controle no ambiente, podem levar a danos ambientais graves [8-10]. Diante destes fatos, este resíduo não deve ser descartado em corpos d'água ou rede de esgoto sem que haja um tratamento prévio.

O tratamento de resíduos contendo mercúrio muitas vezes usa a precipitação do metal na forma de sulfeto. Neste procedimento ocorre a geração de novos resíduos contendo mercúrio, além de provocar a formação do ácido sulfídrico que é tóxico [11].

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um procedimento alternativo para o tratamento do resíduo gerado nas determinações de DQO, que levasse a possível recuperação do mercúrio, sem provocar a liberação de gases tóxicos.

No Brasil, não há uma legislação que controle o descarte de efluentes. Neste trabalho utilizamos como referência os limites considerados na Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, de 18 de março de 2005 [12].

2- METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido utilizando um litro, dois litros e cinco litros do resíduo.

Os íons dos metais presentes no resíduo bruto das determinações de DQO, Hg_2^{2+} , Ag^+ e Cr^{3+} , foram quantificados através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo A Analyst 700, com lâmpadas de cátodo oco para os respectivos metais. Para as análises de mercúrio foi utilizado gerador de hidreto e para as análises de cromo e prata foi utilizado o método de chama com o gás acetileno.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, usados sem tratamento prévio.

O procedimento proposto está esquematizado na Figura 1.

O processo envolveu a precipitação da prata presente na solução na forma de cloreto de prata através adição de cloreto de sódio. O sal (2 g/L) foi adicionado e a solução mantida ao abrigo da luz sob agitação até que não houvesse mais precipitação. Após a decantação e separação do sólido formado, foi adicionado zinco metálico (200 g/L) à solução resultante que permaneceu sob agitação por 24 h. Após a remoção do amálgama de zinco formado a solução foi neutralizada pela adição de

uma solução saturada de hidróxido de sódio. O volume de solução adicionado foi o suficiente para neutralização do meio.

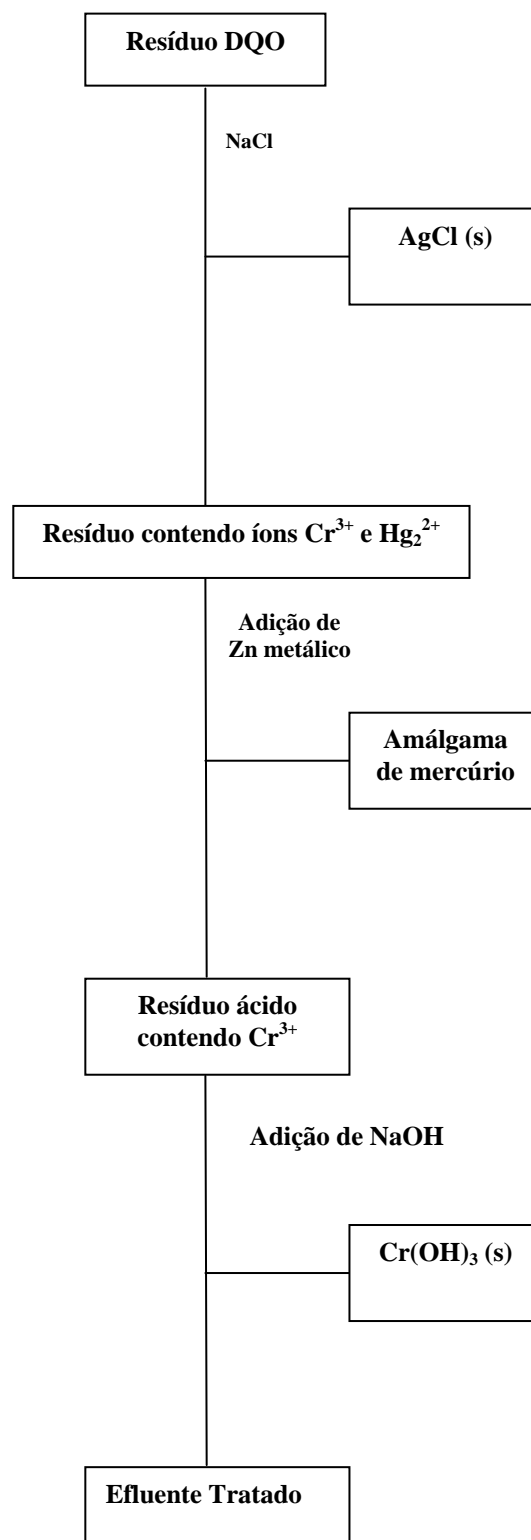


FIGURA 1: Fluxograma do tratamento proposto

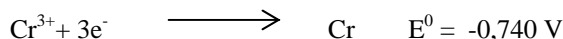
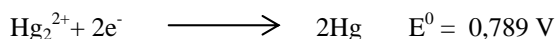
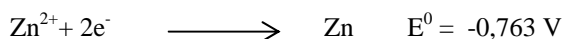
Após cada etapa do tratamento foram retiradas alíquotas de 20 mL do resíduo para a realização de análises para determinação da concentração de cada um dos metais.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação envolvida na primeira etapa do tratamento foi a precipitação do AgCl. Como a solubilidade do cloreto de prata é relativamente baixa ($1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$), ocorre a precipitação do mesmo permanecendo os íons mercúrio e o crômio na fase aquosa. Esse fato é verificado pela alta solubilidade do cloreto de mercúrio ($6,9 \text{ g.L}^{-1}$) e do cloreto de crômio(III).

Como o cloreto de prata não possui aplicações, após a separação o mesmo pode ser transformado em óxido de prata ou nitrato de prata através de reações químicas simples e assim ser utilizado como insumo para os laboratórios didáticos de Universidades [13].

Na remoção do mercúrio, foi utilizada a reação de oxidação-redução utilizando zinco metálico como agente redutor. Esta proposição foi baseada nos potenciais padrões de redução [14, 15]



Avaliando os potenciais acima, pode-se verificar que uma solução contendo Cr^{3+} e Hg_2^{2+} quando colocada em contato com Zn metálico provoca a redução espontânea do mercúrio, sendo que a reação possui o potencial padrão de +1,552 V. Observando o potencial do Cr^{3+} , verifica-se que a reação ocorre com um potencial padrão menos favorável de +0,023 V, fazendo com que a reação ocorra em menor escala. Além disso, o mercúrio possui a tendência de formação de amálgama, o que vem favorecer sua redução e separação.

Após a retirada do Hg da solução através da formação do amálgama, o mesmo pode então ser removido por desorção térmica a 600-800°C, seguida de condensação dos vapores de mercúrio [16 – 21].

O líquido sobrenadante resultante do tratamento contém íons Cr^{3+} e Zn^{2+} que foram precipitados na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ através da adição de solução saturada de hidróxido de sódio.

A tabela 1 apresenta as concentrações de cada um dos metais no resíduo bruto e após o tratamento.

TABELA 1- Concentrações dos metais Ag, Cr e Hg nos resíduos das determinações de DQO antes e após o tratamento.

Metal	Resíduo Bruto mg.L^{-1}	Resíduo Tratado mg.L^{-1}	VMP mg.L^{-1}
Prata	350	0,08	0,1
Crômio	732	5,50	0,5
Mercúrio	350	0,05	0,01

*Média obtida a partir de 3 medidas VMP = Valor Máximo Permitido

Pode-se observar que houve uma redução significativa da concentração dos metais em solução.

Segundo a Resolução CONAMA 357/05, as concentrações máximas permitidas para o lançamento de efluentes para prata é 0,1 mg/L, para o mercúrio 0,01 mg/L e para o crômio 0,5 mg/L.

Dessa forma a concentração de prata obtida após o tratamento (0,08 mg/L) atende a resolução.

Analisando os resultados obtidos para as concentrações de crômio e mercúrio verifica-se que os mesmos apresentam-se acima dos valores máximos sugeridos na resolução. Apesar disso, a concentração de crômio passou de 732 mg/L para 5,5 mg/L, uma redução da ordem de 99,25%. Para o mercúrio a concentração inicial foi 350 mg/L e a concentração final foi 0,05 mg/L apresentando uma redução da ordem de 99,99%. Nestes casos, a diluição do efluente é suficiente para o descarte.

Os resultados foram reproduzidos quando se utilizou volumes maiores do resíduo (2 L e 5 L)

Este método se mostrou bastante efetivo e possui vantagens sobre outros métodos existentes na literatura que utiliza a precipitação do mercúrio na forma de sulfeto que é bastante tóxico e não viabiliza a recuperação do mercúrio por destilação [22].

4 - CONCLUSÃO

O procedimento proposto para o tratamento dos resíduos de determinações de DQO resultou em uma redução maior que 80% no índice de poluentes. Dessa forma ele é eficiente para o tratamento deste tipo de resíduo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASHBROOK, P. C.; REINHARDT, P. A.; **Environ. Sci. Technol.** 19, 1150-1155, 1985
- [2] JARDIM, W. F. ; **Química Nova** 21, 671-673, 1998
- [3] SCHNEIDER, J.; WISKAMP, V.; **Chem. Educ.** 71, 587-589, 1994
- [4] BOYD, C.E. **Water quality in warmwater fishponds.** Auburn: Auburn University, 228 p., 1984
- [5] RODIER, J. **Analysis of water.** New York: Halsted Press, 468 p, 1975.
- [6] STOEPLER, M.; HERBER, R. F. M; **Trace Element Analysis in Biological Specimens** Elsevier Science, 1994.
- [7] HARADA, Y.; NODA, K.; **Congenital Anomalies**, 28 (Suppl.): S59-S69, 1988.
- [8] GOBEIL, C.; **Environ. Sci. Technol.** 33, 253, 1999
- [9] WEN, L. S. et al; **Environ. Pollut.** 31, 723, 1997
- [10] YAMASAKI, M.; TANIZAKI, Y.; SHIMOKAWA, T. **Environ. Pollut.**, 94, 83, 1996
- [11] WHITLOW, S. I.; RICE, D. L.; **Water Res.** 19, 619 1985
- [12] BRASIL. LEIS ETC. CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA no 357/2005. Publicada eletronicamente e acessível como www.conama.gov.br/conama. Acessado em 20/04/2005.
- [13] MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M.; JARDIM, W. F. **Química Nova** 23(4):487-95, 2000.
- [14] BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F. et al **Química Nova**, 26(4): 578-581, 2003.
- [15] VOGEL, A.; **Química Analítica Qualitativa**, Editora Mestre Jou, 5ª Edição, 1981.

- [16] CHRISTIAN, G. D. **Analytical Chemistry**. Ed. John Wiley & Sons, 5ª Edição, 1994.
- [17] JARDIM, W. F. **Química Nova**, 21(5): 671-3, 1998.
- [18] MURPHY, J. A.; ACKERMAN, A. H.; HEEREN, J. K. **Journal Chemical Education** 68, 602, 1998.
- [19] PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. F. L.; PERRIN, D. R. **Purification of Laboratory Chemicals**. Ed. Pergamon, 2ª Ed., 1988.
- [20] BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, E. S.; **Introdução a Semimicroanálise Qualitativa**, Editora da Unicamp, 6ª Edição, 1995.
- [21] ALAVI, K.; (Enviro Ec Ag, Switz) **Method and Apparatus for the disposal of objects containing mercury**, Eur. Pat. Appl. EP 752276 A1, 12 pp [CA 126:147949] 8 Jan 1997
- [22] PÉCORA, J. D.; SILVA, R.S.; SOUZA, R.A.; GUIMARÃES L. F. L.; SHUHAMA, T. **Rev. Fola oral**, Año IV, 14, 1998.