

INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE TRATAMENTO DE SOLUÇÕES RESIDUAIS DE DQO PARA A RECUPERAÇÃO DE Hg^{2+} E Cr^{3+}

RAFAEL MARTINS MENDES¹

YAICO D. TANIMOTO DE ALBUQUERQUE²

ROSA M. CARVALHO CARRIJO³

(1) Aluno (CNPq), (2) Orientadora, (3) Colaboradora.

Laboratório de Eletroquímica Aplicada - Instituto de Química

Universidade Federal de Uberlândia

Av. João Naves de Ávila, 2121

CEP: 38400-902 –Uberlândia – MG - Brasil

E-mail: rafaelsamm@yahoo.com.br

Resumo

Neste trabalho, métodos de tratamento de soluções residuais produzidas na determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluentes industriais, foram investigados objetivando a descontaminação e recuperação de Hg^{2+} e Cr^{3+} . A caracterização química indicou alta concentração de H_2SO_4 , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Fe^{3+} , além de Hg_2^{2+} , um potencial interferente na separação da Ag^+ . O tratamento da solução de DQO iniciou pela remoção de Hg_2^{2+} e Ag^+ como AgCl e Hg_2Cl_2 , seguida do tratamento do sobrenadante com Na_2S (pH \sim 2,0), para a precipitação de HgS . Nessas condições, a concentração de Hg^{2+} na solução remanescente, situou ao redor de $5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Valores de pH acima de 2 mostrou-se inadequado devido à precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Os níveis de Hg^{2+} residual, embora baixos, ainda ficaram acima dos exigidos pela Resolução CONAMA 357/2005 ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$). Estudos indicaram que a sílica gel funcionalizada com mercaptobenzotiazol apresenta elevada afinidade por Hg^{2+} e pode ser usado para a remoção dessa espécie de soluções diluídas, até níveis inferiores $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. O sorbente pode ser regenerado por tratamento com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e reutilizado. O HgS foi tratado com HNO_3 e H_2SO_4 , sob aquecimento, para recuperação de HgSO_4 . A solução de DQO, isenta de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} , foi tratada com KOH até o pH da solução atingir valores próximos de 8,0. O precipitado obtido foi separado da solução alcalina e então acondicionado. A recuperação de Cr^{3+} e de Fe^{3+} e a eliminação da elevada salinidade da solução serão alvo de investigações futuras.

Abstract

In this work, methods of treatment of waste solutions produced in the determination of chemical oxygen demand (COD) of industrial effluents, were investigated in order to perform the removal and recovery of Hg^{2+} e Cr^{3+} . The chemical characterization of the COD solution showed high concentration of H_2SO_4 , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Fe^{3+} , and Hg_2^{2+} , a potential interference in the separation of Ag^+ . The treatment of COD solution was initiated by removal of Hg_2^{2+} and Ag^+ as AgCl and Hg_2Cl_2 , followed by treatment of the remaining solution with Na_2S (pH~2.0) for the precipitation of HgS . These conditions, the concentration of Hg^{2+} in the remaining solution was around $5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Values of pH above of 2 revealed inadequate due to precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$. The levels of residual Hg^{2+} are above of the limits established by CONAMA 357/2005 ($10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Studies have indicated that silica functionalized with mercaptobenzothiazole presents high affinity for Hg^{2+} and can be used to remove it from diluted solutions to levels below $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. The sorbent can be regenerated by treatment with HCl 0.1 mol.L^{-1} and reused. The HgS was treated with HNO_3 and H_2SO_4 , under heating, recovery HgSO_4 . The COD solution, free of Ag^+ , Hg_2^{2+} and Hg^{2+} , was treated with KOH until the pH of the solution to reach values around 8.0. The precipitate was separated from the alkaline solution and stored. Recovery of Cr^{3+} and Fe^{3+} and the elimination of the high salinity of the solution will be the subject of future investigations.

Palavras Chave: tratamento de soluções residuais, mercúrio, voltametria.

Keywords: treatment of waste solutions, mercury, voltammetry.

Mots-clés : solutions de traitement des eaux usées, mercure, voltammetry.

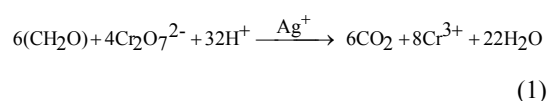
Palabras claves: soluciones de tratamiento de aguas residuales, mercurio, voltametría.

1- Introdução:

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro utilizado para estimar de modo indireto a quantidade de oxigênio dissolvido (O_2) que será consumido na degradação da matéria orgânica (MO) presente no ambiente aquático ou numa solução aquosa residuária. Para tanto, utiliza-se um agente químico, o qual sob condições específicas causará a oxidação da matéria orgânica, biodegradável ou não. A partir da quantidade de reagente químico gasto na oxidação determina-se a quantidade de matéria orgânica e a partir desta, a quantidade de O_2 dissolvido por litro de solução. No caso da determinação do índice de DQO de um efluente, o valor obtido indicará a quantidade de oxigênio, em miligramas, que um litro (1L) deste efluente consumirá de um corpo d'água receptor se toda a matéria orgânica presente neste for mineralizada. O índice de DQO é um procedimento mais rápido (ao redor de 3 h) para estimar a demanda de oxigênio do que a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), pois utiliza agentes oxidantes fortes que oxidam mais prontamente a matéria orgânica. Por esta razão, a DQO é um parâmetro muito usado para estimar o potencial poluidor de efluentes domésticos e industriais, ou seja, o impacto causado por

estes efluentes sobre os ecossistemas aquáticos (Hanson, 1992).

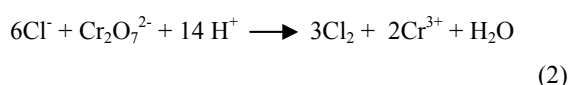
O agente oxidante normalmente usado na determinação do índice de DQO é o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido, pois apresenta vantagens, tais como: é relativamente barato e fácil de purificar, é um padrão primário e é capaz de oxidar completamente a grande maioria dos compostos orgânicos. O procedimento convencional usado para determinar o índice de DQO envolve a digestão da amostra (sob condições de refluxo, à $150^\circ C$, em sistema aberto) com solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N em meio fortemente ácido (H_2SO_4 ao redor de 9,0 mol.L⁻¹), na presença de sais de Ag^+ e de Hg^{2+} (Hanson, 1992). A equação genérica (1) ilustra a oxidação da matéria orgânica representada por (CH_2O):



A equação (1) indica que o número de equivalentes de $Cr_2O_7^{2-}$ gasto na digestão da matéria orgânica (CH_2O) é igual ao número de equivalentes de MO, a qual por sua vez será igual ao número de equivalentes de O_2 dissolvido que seria consumido ou *demandado* pela matéria orgânica. A quantidade de $Cr_2O_7^{2-}$ que é consumida na digestão é obtida a partir da quantidade de Cr (VI) remanescente, o

qual é determinado por titulação volumétrica da solução digerida com solução padrão de Fe^{2+} . Pode ser também determinado pela quantidade de Cr (III) formado (Hanson, 1992).

Pelo fato do processo oxidativo não ser seletivo a compostos orgânicos, espécies inorgânicas como Cl^- , S^{2-} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , são passíveis de serem oxidadas pelo dicromato, contribuindo, desta forma, para aumentar a DQO ou interferir erroneamente na análise (Kylefors et al, 2003). Esta interferência é mais evidente em efluentes industriais que contém quantidades significativas de espécies inorgânicas oxidáveis, como por exemplo, íons cloreto (Dallago et al, 2008). Cl^- é o mais sério interferente, pois ocorre normalmente em águas residuárias em níveis de concentração significativamente elevados. A equação 2 a seguir mostra o consumo de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por Cl^- :



A interferência de Cl^- é evitada pela adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4), que forma íons complexos com Cl^- . A adição de sulfato de prata (Ag_2SO_4) à solução a ser digerida contribui para catalisar a oxidação de compostos orgânicos mais dificilmente oxidáveis, exceto os hidrocarbonetos aromáticos e

piridinas os quais não são oxidados em quantidades apreciáveis (Greenberg, 1992).

Em razão da importância da DQO como parâmetro da qualidade de águas, a determinação deste índice é realizada em laboratórios existentes nas próprias indústrias, nas empresas prestadoras de serviços, bem como em laboratórios de universidades que prestam este serviço à comunidade. Os laboratórios que desenvolvem pesquisas relacionadas à otimização de metodologias de determinação deste índice ou que envolvem pesquisas voltadas para o desenvolvimento de processo de tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos tóxicos também realizam a determinação do índice de DQO. Em razão deste fato, grandes volumes de soluções residuais fortemente ácidas, contaminadas com Ag^+ , Hg^{2+} , $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr(VI)}$ e Fe^{3+} (proveniente da titulação do excesso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) são produzidas nos laboratórios.

Devido à elevada acidez e toxicidade das espécies presentes nestas soluções, as mesmas não podem ser descartadas sob hipótese nenhuma na rede de esgoto. A elevada acidez da solução causa grande impacto aos ecossistemas aquáticos, devendo, portanto, ser neutralizada além de remover os metais pesados existentes. O Cr(VI) encontra-se também na lista de poluentes prioritários,

devido à sua elevada toxicidade ao homem. O Cr(VI) difere dos outros metais pesados no sentido em que, apesar de ser tóxico para os seres humanos e causar impactos ambientais de graves proporções, ele é rapidamente convertido a Cr³⁺ e não se tem registro de acumulação do mesmo no meio ambiente. A exposição ao Cr(VI) pode ocorrer através da inalação, contato com a pele e ingestão. A assimilação e imobilização de Cr(VI) no organismo foi muito estudada, pois esta espécie tem propriedades carcinogênicas (Lippard & Berg, 1994). O Cr(VI) pode passar para o interior das células por meio de sistemas específicos de transporte de ânions, sofrer redução química e se ligar a espécies intracelulares, permanecendo imobilizado. O Cr³⁺, por outro lado, comporta-se como um micronutriente essencial para o metabolismo de açúcares, gorduras e proteínas em animais e assim sua carência causa doenças. Porém, pode apresentar efeitos tóxicos a partir de concentrações muito elevadas. O nível permitido para Cr³⁺ em águas residuárias está limitado em 1,0 ppm porque, dependendo das condições redox do ambiente aquático, o Cr³⁺ pode ser oxidado a Cr(VI), altamente tóxico.

O mercúrio (Hg) é altamente tóxico ao homem na forma de compostos orgânicos de Hg(II) (metilmercúrio e dimetil mercúrio) e figura entre os

poluentes prioritários. Nestas formas é carcinogênico, mutagênico, teratogênico e promove a tirosinemia (Dias Filho & Carmo, 2005). O Hg(II) tem efeito cumulativo e é neurotóxico, bloqueando sítios enzimáticos envolvidos em metabolismos diversos. No Brasil, o limite de mercúrio em águas residuárias é de 10 µg.L⁻¹ e em águas de abastecimento é de 2 µg.L⁻¹ (Brasil, 1986). A intoxicação aguda pelo mercúrio, no homem, é caracterizada por náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, danos aos ossos e morte. Esta intoxicação pode ser fatal em 10 dias. A intoxicação crônica afeta glândulas salivares, rins e altera as funções psicológicas e psicomotoras. Os efeitos sobre os ecossistemas aquáticos são igualmente sérios de tal forma que os padrões de classificação das águas naturais são também bastante restritivos com relação a este metal. Os peixes e ostras são os maiores contribuintes para a bioacumulação de mercúrio e contaminação do homem. Quando um curso de água é poluído pelo mercúrio, parte deste se volatiliza na atmosfera e depois torna a cair em seu estado original com as chuvas. Outra parte é absorvida direta ou indiretamente pelas plantas e animais aquáticos, onde o mercúrio se concentra em grandes quantidades ao longo das cadeias alimentares (Dalmaso, 2004).

Em relação à prata, a maior parte dos sais de prata são venenosos (dose letal para o homem é de 10 g como nitrato de prata), os quais podem ser absorvidos pelo corpo e permanecerem no sangue até se depositarem, formando uma película acinzentada. A prata é cumulativa, não sendo praticamente eliminada do organismo. Alguns compostos de prata, como o nitrato de prata, têm ação bactericida. Algumas proteínas contendo prata são poderosos agentes anti-irritantes das membranas dos olhos, ouvido, nariz e garganta. Apesar da menor toxicidade, os despejos de prata representam um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado, além de ser um dos exemplos de metais com potencial risco de escassez. (Bendassolli, 2003).

Com relação ao Fe^{3+} , apesar de não se constituir tóxico, pode trazer diversos problemas para o abastecimento público de água. Confere cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o Fe^{3+} constitui-se em padrão de potabilidade, tendo sido estabelecida a concentração limite de 0,3 mg/L na Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004). É também padrão de

emissão de esgotos e de classificação das águas naturais.

O ferro é praticamente encontrado em todos os seres vivos e cumpre numerosas e variadas funções. Na hemoglobina e mioglobina, por exemplo, o íon ferro fica no centro do grupo heme, ligando-se aos átomos de nitrogênio do anel porfirínico, à cadeia polipeptídica e ainda liga-se reversivelmente a uma molécula de oxigênio (O_2). A primeira, além de transportar oxigênio, também tem poderoso efeito tampão, e a segunda o armazena (Marzzoco, 2007). A peroxidase e catalase catalisam a oxidação de peróxidos e de H_2O_2 , tóxicos. Nos animais, o transporte de ferro dentro do corpo emprega proteínas chamadas transferrinas. O ferro entra no organismo absorvido no intestino delgado e é transportado e armazenado por essas proteínas. A maior parte do ferro é reutilizada e um pouco é excretado. Tanto o excesso como a deficiência de ferro podem causar problemas no organismo. O envenenamento por ferro é chamado de hemocromatose. Nas transfusões de sangue são usados ligantes que formam com o ferro complexos de alta estabilidade, evitando que ocorra uma queda demasiada de ferro livre.

De acordo com a NBR 10.004, as soluções residuais de DQO são classificadas como resíduos perigosos

Classe 1. Em razão desse fato, vem sendo investigado pelos autores do presente trabalho um procedimento para a descontaminação das soluções residuais produzidas nos ensaios de determinação do índice da Demanda Química de Oxigênio (DQO) que contemple a eliminação da acidez, a recuperação e o reaproveitamento dos metais pesados. Na primeira etapa do trabalho foram investigadas a caracterização química das soluções residuais de DQO e um método de recuperação de Ag^+ como AgNO_3 ou Ag_2SO_4 (Mendes, Albuquerque, Carrijo, 2008a). No presente trabalho foi investigado métodos de tratamento da solução remanescente, com vistas à remoção de Hg^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} , além da recuperação de Hg^{2+} na forma de HgSO_4 .

2. Parte Experimental

2.1 Origem e Caracterização das soluções residuais de DQO

As soluções residuais de DQO investigadas foram produzidas no Laboratório de Análises do Instituto de Química da UFU que presta serviços a diversas indústrias da região. As soluções residuais produzidas nas análises das amostras de efluentes industriais e do branco foram acondicionadas em frascos

de vidro e submetidas a ensaios de identificação de Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, utilizando procedimentos descritos na literatura (Vogel, 1981). Os resultados desses ensaios qualitativos foram usados para estimar as quantidades dos respectivos íons presentes na solução residual e definir o procedimento a ser utilizado no tratamento.

2.2 Metodologias de tratamento da solução residual de DQO

2.2.1. Remoção de Ag^+ e Hg_2^{2+}

A solução residual de DQO foi inicialmente tratada com solução saturada de NaCl até cessar a precipitação. O sobrenadante de coloração azulada foi separado e submetido a tratamento conforme descrito no item 2.2.2. O precipitado branco de AgCl e Hg_2Cl_2 foi separado, lavado e tratado conforme procedimento investigado previamente para a recuperação de Ag_2SO_4 ou AgNO_3 (Mendes; Albuquerque; Carrijo, 2008a).

2.2.2. Remoção de Hg^{2+}

A solução de DQO isenta de Ag^+ e Hg_2^{2+} foi submetida a tratamento com solução saturada em Na_2S até o pH atingir valor ao redor de 2,0. O precipitado de

HgS (preto) foi removido da solução, lavado várias vezes com água destilada, e então tratado conforme procedimento descrito no item 2.2.4.

A solução residual foi aquecida para remover o excesso de sulfeto presente na forma de H_2S , o qual foi recolhido em uma solução alcalina de NaOH. A eficiência do método de remoção de Hg^{2+} com Na_2S foi investigada monitorando-se a concentração de Hg^{2+} na solução remanescente de DQO, antes e após a precipitação com sulfeto, utilizando-se métodos baseados nas técnicas de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Voltametria Stripping de Pulso Diferencial (VSPD). Esse método envolve uma etapa prévia de pré-concentração de Hg^{2+} como Hg metálico seguida da determinação deste por redissolução anódica. A metodologia de determinação do Hg^{2+} nas soluções remanescentes de DQO está descrita no item 2.3.

2.2.3. Utilização da sílica gel modificada na remoção de Hg^{2+}

A utilização da sílica gel modificada para a remoção de Hg^{2+} da solução residual de DQO foi realizada com cerca de 50 mg do material e 5,0 mL da solução de Hg^{2+} em concentração igual a $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. O material sólido foi mantido em contato com a solução, sob

agitação, durante períodos de tempo que variaram de 5 até 40 minutos usando um potencial de -0,2 V vs Ag/AgCl, durante 90 s, para a acumulação de Hg^{2+} e redissolução de Hg por voltametria de pulso diferencial. Estudos de dessorção do Hg^{2+} do material adsorvente também foram conduzidos.

2.2.4. Tratamento do HgS

O precipitado preto de HgS foi submetido a tratamento com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 , ambos concentrados, na proporção 2:1, sob aquecimento brando, em balão de destilação acoplado a um sistema de refluxo, até dissolução completa de HgS e eliminação do excesso de HNO_3 , bem como de H_2SO_4 .

O $HgSO_4$ sólido foi separado da solução saturada ácida, lavado, purificado, seco e estocado para reuso. A solução ácida saturada em $HgSO_4$ foi armazenada para posterior tratamento com vistas à recuperação de $HgSO_4$.

2.2.5. Remoção de Cr^{3+} e Fe^{3+}

Cerca de 300 mL da solução ácida de DQO (pH ~2,0), isenta de Ag^+ , Hg^{2+} , Hg^{2+} e de S^- foram tratadas com KOH até a solução atingir pH em torno de 8,0. O precipitado de coloração marrom constituído de $Cr(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$ foi

separado, lavado com solução alcalina ($\text{pH} \approx 8,0$) e estocado. A solução sobrenadante alcalina foi analisada para Cr^{3+} e Hg^{2+} , neutralizada e estocada para posterior remoção da salinidade, antes de seu descarte na rede de esgoto.

Investigações de metodologias de tratamento do precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com vistas à recuperação de Cr^{3+} e de Fe^{3+} estão sendo conduzidas e avaliadas pelos autores deste trabalho.

2.3. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato Autolab PGSTAT-20 (Eco Chemie) e um sistema de três eletrodos, tendo como eletrodo de trabalho a pasta de carbono (diâmetro de 4,0 mm), como eletrodo auxiliar fio de Pt e como eletrodo de referência Ag/AgCl em $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$. O EPC foi preparado pela mistura de 0,100 g de grafite puro (Fluka), em pó, com 25 μL de óleo mineral em um almofariz de ágata, até completa homogeneização. A pasta de carbono foi colocada na cavidade da extremidade inferior de um tubo de polietileno (2,0 mm de d.i.) numa espessura de 2,0 mm. Um fio de cobre foi usado como contato elétrico.

A determinação de Hg^{2+} na solução remanescente de DQO (antes e após a remoção de Hg^{2+} com Na_2S) foi realizada

utilizando-se 5,0 mL da respectiva solução sob análise empregando-se métodos baseados nas técnicas Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Voltametria Stripping de Pulso Diferencial (VSPD). Potencial de -0,20 V foi aplicado, durante 90s, para efetuar a pré concentração de Hg^{2+} , seguida da determinação deste por redissolução anódica, numa faixa de -0,2 a +0,6 V.

2.4. Preparação da sílica gel funcionalizada com benzotiazol

A preparação da sílica gel funcionalizada com benzotiazol foi realizada de acordo com procedimento descrito na literatura (Tundo, Venturello, Angeletti, 1982). Primeiramente foi preparada uma suspensão de 12,1 mL ($6,5 \times 10^{-2}$ mols) de 3-cloropropiltrimetoxisilano dissolvido em 200 mL de tolueno seco, ao qual foi adicionado 50 g de sílica gel ativada. A mistura foi aquecida, sob constante agitação em atmosfera de nitrogênio seco, na temperatura de ebulição do solvente. O sólido resultante foi separado, lavado várias vezes com etanol, éter etílico seco e finalmente seco a 100°C na estufa. O material assim obtido foi reservado para a próxima etapa da reação de funcionalização.

O 3-cloropropil-silica gel foi suspenso em cerca de 26,0 g de 2-

mercaptobenzotiazol em 200 mL de tolueno e aquecido a 100 °C por 120 minutos, com constante agitação e sob atmosfera de N₂. Após resfriamento o produto foi filtrado e lavado com etanol seco, água destilada, etanol e éter etílico. O material funcionalizado foi seco na estufa durante 6 horas a temperatura de 100 °C e depois mantido em dessecador em um frasco fechado.

3. Resultados e Discussões

3.1. Remoção e Recuperação de Ag⁺ da solução de DQO

Todas as soluções residuais de DQO investigadas foram caracterizadas previamente utilizando-se ensaios de identificação descritos na literatura (Vogel, 1981). Esses ensaios indicaram que, além do excesso de H₂SO₄, todas as soluções residuais de DQO apresentavam Fe³⁺, Ag⁺, Cr³⁺, e ausência de Cr₂O₇²⁻. Em relação às espécies de Hg verificou-se que a maior parte das amostras de DQO apresentava tanto Hg²⁺ como Hg₂²⁺. Estudos mais detalhados realizados com essas soluções produzidas nas análises do branco e de amostras de efluentes industriais indicaram que Hg₂²⁺ encontra-se presente em todas as soluções de DQO originadas de efluentes industriais, ao contrário daquelas

originadas da análise do branco que apresentaram quantidades desprezíveis dessa espécie (Mendes; Albuquerque; Carrijo, 2008b).

Tendo em vista a presença de Hg₂²⁺ na solução residual de DQO, iniciou-se o tratamento desta solução pela remoção de Ag⁺ e Hg₂²⁺ nas formas de AgCl e Hg₂Cl₂, os quais foram separados com NH₃ conforme procedimento descrito previamente (Mendes; Albuquerque; Carrijo, 2008b).

O AgCl purificado foi convertido em Ag₂O com NaOH, e recuperado como AgNO₃ ou Ag₂SO₄, mediante tratamento do Ag₂O com HNO₃ ou H₂SO₄. O Ag₂SO₄ sólido e purificado pode ser reutilizado nos procedimentos de determinação do índice de DQO.

A recuperação de Hg₂²⁺ do resíduo contendo Hg metálico e HgNH₂Cl, obtido na primeira etapa de separação do AgCl, é um procedimento ainda em fase de desenvolvimento, com vistas a recuperação de Hg₂²⁺ como reagente químico.

3.2. Remoção de Hg₂²⁺

O sobrenadante ácido de DQO obtido após a remoção de Ag⁺ e Hg(I) (como AgCl e Hg₂Cl₂) foi submetido a tratamento com solução saturada de Na₂S até o pH da solução atingir valores próximos de 2,0. O controle do pH da solução é importante, pois evita a

precipitação dos hidróxidos de Fe^{3+} e Cr^{3+} , ao mesmo tempo em que se garante as condições para a máxima precipitação de HgS . Apesar desse composto apresentar um valor de K_{ps} bastante baixo ($4,0 \times 10^{-54}$), os compostos de Cr^{3+} e Fe^{3+} estão em maior quantidade apresentando valores dos K_{ps} próximos um do outro, $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 7,9 \times 10^{-36}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3 = 1,6 \times 10^{-30}$ (Harris, 2007).

Durante a precipitação de HgS (preto) utilizou-se um sistema de segurança à base de CaO sólido para evitar perdas de H_2S gasoso para a atmosfera. O precipitado de HgS foi separado do sobrenadante ácido (de coloração esverdeada), lavado por 3 a 4 vezes, e reservado para tratamento posterior, conforme item 2.2.4.

A solução sobrenadante ácida foi aquecida brandamente para eliminar o excesso de sulfeto presente na solução, recolhendo-se o H_2S liberado numa solução diluída de NaOH . Para certificar-se de que todo sulfeto havia sido removido, utilizou-se um papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo, o qual na presença de H_2S produz um resíduo negro de PbS (Vogel, 1981).

Com a finalidade de verificar a eficiência da remoção de Hg^{2+} na forma de HgS investigou-se o teor dessa espécie na solução sobrenadante ácida utilizando-se métodos baseados na Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Voltametria Stripping

de Pulso Diferencial (VSPD), conforme descrito no item 2.2.2. A técnica VPD consiste em aplicar um pulso de potencial (normalmente de 25 a 100 mV) a uma escada de potencial (com incremento controlado pelo potencial do degrau ou *step*), no sentido anódico ou catódico, e monitorar a corrente de oxidação e/ou de redução que é produzida pela espécie de interesse. A curva corrente-potencial resultante, conhecida como voltamograma de pulso diferencial, é registrada na forma de um pico, e a magnitude da corrente de pico se relaciona diretamente com a concentração do analito de interesse. Na técnica VPD os parâmetros que controlam a sensibilidade da resposta, ou a magnitude da corrente que é produzida pelo analito, são os valores do pulso do potencial aplicado e do potencial de *step*, além do tempo de aplicação do pulso.

A Figura 1 mostra os voltamogramas de pulso diferencial (VPD) obtidos para soluções diluídas de Hg^{2+} ($9,9 \times 10^{-7}$ a $4,6 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) na faixa de potencial de -0,2V até 1,0 V vs Ag/AgCl. Essas soluções foram preparadas em ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹.

Observa-se nesse voltamograma a presença de um pico ao redor de +0,25V, que corresponde à oxidação de Hg metálico que foi formado no início da varredura de potencial (em -0,2V). Colocando-se a corrente de pico anódica

(Ipa) em função da concentração de Hg^{2+} na solução, na faixa de $9,9 \times 10^{-7}$ a $4,6 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1} , obteve-se uma relação linear, com o coeficiente de correlação de 0,9997, e uma sensibilidade de resposta de 0,335 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ de Hg^{2+} na solução.

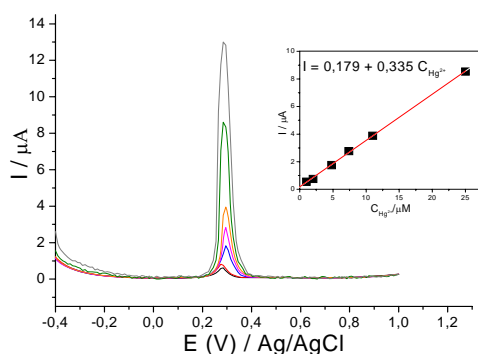


Figura 1: VPD obtidos para soluções de Hg^{2+} , em H_2SO_4 0,1 mol.L^{-1} , e respectiva curva de calibração. Amplitude de pulso, ΔE_p : 50 mV. Escada de potencial, ΔE_s : 5mV. Duração do pulso, t_s 50 ms

As condições usadas na obtenção dos voltamogramas VPD da Figura 1 foram as mesmas utilizadas para se obter o voltamograma da solução após o tratamento com Na_2S até pH 2,0.

A Figura 2 ilustra os voltamogramas VPD obtidos de soluções de DQO sem Ag^+ e Hg(I) , antes e após efetuar o tratamento com Na_2S , respectivamente. O voltamograma A da Figura 2 mostra um pico ao redor de +0,25V referente à oxidação de Hg metálico que é formado no início da varredura de potencial devido à redução de Hg^{2+} . A ausência do pico de oxidação em +0,25 V no voltamograma B da Figura 2

indica a ausência de Hg^{2+} na solução final, sugerindo que a remoção dessa espécie como HgS pode ter ocorrido com boa eficiência.

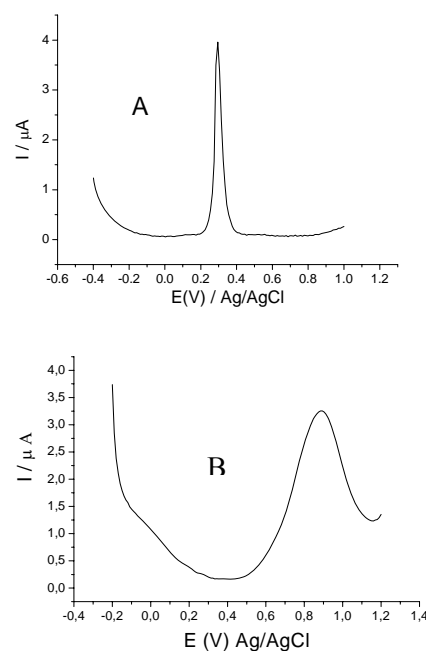


Figura 2. VPD obtidos de (A) 100 μL de solução de DQO (isenta de Ag^+ e Hg_2^{2+}) em 5 mL de H_2SO_4 0,1 mol.L^{-1} e (B) 500 μL da solução de DQO (isenta de Ag^+ e Hg_2^{2+}), após o tratamento com Na_2S , em 5 mL de H_2SO_4 0,1 mol.L^{-1} . Amplitude de pulso, ΔE_p : 50 mV. Escada de potencial, ΔE_s : 5mV. Duração do pulso, t_s 50 ms.

Com a finalidade de avaliar a quantidade de Hg^{2+} que foi removida da solução de DQO, ou seja, se a concentração de Hg^{2+} que permanece na solução após o tratamento com Na_2S atende aos limites exigidos pela Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) para mercúrio em águas residuárias ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$), buscou-se uma metodologia que possibilitasse a determinação desta espécie

em níveis de concentração mais baixos que os obtidos pelo método VPD. Para tanto, foi investigada a determinação de Hg^{2+} por voltametria stripping de pulso diferencial (VSPD), pois essa técnica envolve a pré-concentração de Hg^{2+} sobre o eletrodo de trabalho, na forma de Hg metálico. A quantidade de Hg acumulado pode ser determinada por voltametria de pulso diferencial nas condições já utilizadas anteriormente.

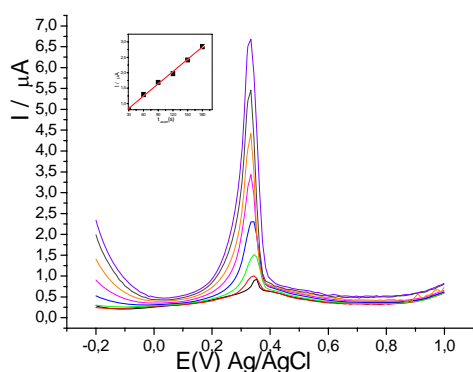


Figura 3: VSAPD obtidos de solução de Hg^{2+} $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em função do tempo de acumulação (em $-0,2 \text{ V}$). Mesmas condições da Figura 2.

A Figura 3 ilustra o voltamograma VSPD obtido para Hg^{2+} $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em função do tempo usado para a acumulação de Hg, em $-0,2 \text{ V}$. Como esperado, observa-se que a corrente de pico aumenta à medida que se aumenta o tempo de aplicação do potencial. Utilizando-se um potencial de $-0,2 \text{ V}$ e um tempo de 90s para realizar a acumulação de Hg, obteve-se uma resposta

linear na faixa de $7,5 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ com uma boa correlação. Investigações para se obter uma maior sensibilidade da resposta do eletrodo estão sendo realizadas.

O método VSPD baseado na aplicação de $-0,2 \text{ V}$ para a acumulação de Hg, durante 90s, foi usado para avaliar a concentração de Hg^{2+} que permanece na solução após a remoção de HgS da solução residual de DQO. Uma concentração ao redor de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ foi encontrada na solução diluída usada para a obtenção do VSPD (500 μL da solução de DQO, após a remoção de HgS, em 5,0 mL de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Esses resultados indicam que a concentração de Hg^{2+} na solução final remanescente, após o tratamento com Na_2S até pH próximo de 2,0, situa-se ao redor de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Esse nível de concentração é superior ao estabelecido pela Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) para Hg^{2+} em águas residuárias. Assim sendo, investigações de métodos que diminuam os níveis de Hg^{2+} na solução de DQO, após a precipitação de HgS, foram conduzidas.

3.3. Estudos da remoção de Hg^{2+} com a sílica gel modificada

A remoção de Hg^{2+} de águas residuárias pode ser feita por diferentes processos físicos químicos, tais como, precipitação como hidróxidos ou sulfetos,

adsorção, troca iônica e redução eletroquímica (Gopal et al., 1999). Os aluminossilicatos (argilas, sílica gel, zeólitas) são muito utilizados na remoção de metais pesados devido a sua elevada área superficial e propriedades de adsorção e/ou troca iônica. Porém, a capacidade ligante e a seletividade desses materiais podem sofrer limitações dependendo, principalmente, do pH da solução, (Dias Filho & Carmo, 2005; Tonle et al, 2005). Essas limitações podem ser contornadas em parte pela funcionalização da superfície desses materiais com grupos orgânicos, produzindo sorbentes híbridos orgânicos-inorgânicos altamente porosos, os quais combinam a robustez e a estabilidade mecânica do material inorgânico com a reatividade particular dos grupos funcionais. A maioria dos sorbentes híbridos investigados na remoção de Hg^{2+} são aluminossilicatos funcionalizados com ligantes que contém grupos $-NH_2$ ou $-SH$ (Tonle et al, 2005).

Neste trabalho foi investigada a eficiência da sílica gel modificada com mercaptobenzotiazol (Si-SH) na remoção de Hg^{2+} de soluções diluídas. A estrutura do mercaptobenzotiazol está ilustrada na Figura 4:

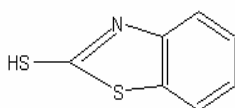


Figura 4: Estrutura do mercaptobenzotiazol

O material foi preparado conforme procedimento descrito na parte experimental, item 2.4. Estudos prévios conduzidos com esse sorbente indicaram que o mesmo apresenta elevada capacidade para a adsorção de Hg^{2+} devido à forte afinidade desta espécie pelos grupos SH imobilizados na superfície da sílica gel.

A capacidade de Si-SH para a adsorção de Hg^{2+} foi avaliada monitorando-se as concentrações de Hg^{2+} na solução, antes e após contato com Si-SH. Os voltamogramas obtidos da solução após contato com o material indicaram que a magnitude da corrente de pico (I_p) diminui com o tempo de contato do material Si-SH com a solução, mas, de modo irregular até 20 min, por razões ainda desconhecidas. Apesar desse fato, observou-se que, em tempos mais elevados, da ordem de 30 min, os níveis de Hg^{2+} na solução remanescente eram muito baixos, como pode ser verificado no voltamograma da Figura 5. Por comparação de I_p (em +0,25V) com os obtidos de soluções padrão de Hg^{2+} pode-se concluir que a concentração de Hg^{2+} residual, na solução após contato com o sorbente funcionalizado, durante 30 min, era inferior a $10 \mu g.L^{-1}$.

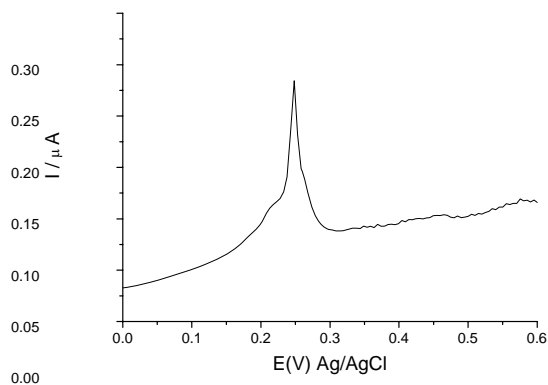


Figura 5: VSPD obtido de solução de Hg^{2+} 5×10^{-6} mol.L^{-1} , em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, após contato com sílica gel funcionalizada com benzotiazol (Si-SH), durante 30 min. Tempo de acumulação (em $-0,2 \text{ V}$) = 90s.

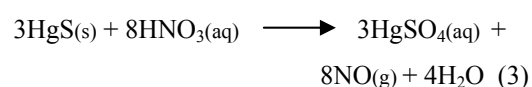
Os resultados obtidos neste estudo indicaram que o material Si-SH pode ser usado no tratamento de águas residuárias previamente tratadas por processos envolvendo a precipitação de Hg^{2+} como hidróxidos ou sulfetos, para que as mesmas alcancem os limites de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ em Hg^{2+} estabelecidos na legislação ambiental.

Estudos da dessorção de Hg^{2+} do adsorvente modificado Si-SH com solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mostraram que é possível recuperar o material e reutilizá-lo novamente no tratamento de soluções contaminadas com Hg^{2+} ou com outros metais pesados que tenham afinidade pelos grupos organo-funcionais do material.

3.4. Conversão do HgS à HgSO_4

O precipitado preto de HgS obtido após adição de Na_2S à solução ácida de

DQO, isenta de Ag^+ e Hg_2^{2+} , foi submetido a vários procedimentos de tratamento buscando-se a dissolução de HgS ($K_{ps}=4,0 \times 10^{-54}$) e a recuperação de Hg^{2+} . O procedimento que forneceu o melhor resultado foi o tratamento de HgS com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 , ambos concentrados, na proporção de 2:1. A adição de ácido sulfúrico foi necessária para aumentar a concentração de H^+ no meio reacional, e conseqüentemente melhorar a eficiência do HNO_3 como agente oxidante. Este procedimento foi realizado em balão de destilação, acoplado a um sistema de refluxo, sob aquecimento brando. A dissolução do HgS é acompanhada da formação de $\text{NO}_2(\text{g})$, de coloração amarelo-castanho, e da conversão de sulfeto em sulfato. As reações envolvidas no tratamento de HgS com a mistura de HNO_3 e H_2SO_4 estão representadas nas equações 3 e 4:



A solução ácida foi concentrada para a eliminação do excesso de HNO_3 e de H_2SO_4 e precipitação de HgSO_4 . O HgSO_4 sólido foi separado da solução, purificado por recristalização e, após seco, foi armazenado para ser reutilizado como

reagente químico nos ensaios de determinação do índice de DQO. A solução ácida, saturada em HgSO_4 , foi combinada com a solução obtida nas etapas de recristalização de HgSO_4 e armazenada para posterior recuperação de Hg^{2+} .

3.5. Tratamento da solução residual de Cr^{3+} e Fe^{3+}

Investigações da remoção de Cr^{3+} e Fe^{3+} da solução ácida de DQO (pH ~2,0) isenta de Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} e de S^- , foram realizadas com a finalidade de recuperar Cr^{3+} e Fe^{3+} numa forma que possibilite o seu reaproveitamento nas análises de DQO ou nos laboratórios de química.

O procedimento que forneceu resultados mais promissores foi o tratamento da solução com KOH até pH 8,0. O precipitado marrom avermelhado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ foi separado da solução alcalina, lavado várias vezes com solução alcalina (pH~8,0) e reservado para tratamento posterior. Esse sobrenadante foi neutralizado e reservado para a remoção da salinidade.

Estudos de processos para o tratamento do resíduo contendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ com vistas à recuperação de Cr^{3+} como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou a destinação final ambientalmente correta do resíduo, serão alvo de investigações futuras.

4. Conclusões

Os procedimentos investigados neste trabalho indicaram que é possível realizar a descontaminação da solução residual de DQO e recuperar Ag^+ e Hg^{2+} na forma de reagentes que podem ser reaproveitados nos laboratórios de química ou nos ensaios de determinação de índice de DQO de efluentes industriais.

Os procedimentos propostos são de execução relativamente simples e eliminam as características perigosas da solução, tais como, corrosividade e toxicidade devido aos metais pesados presentes. O tratamento das soluções residuais produzidas nos laboratórios de química é de importância impar, pois evita os impactos sobre a saúde e ao meio ambiente. Além de possibilitar a recuperação de matéria prima minimizando os problemas com o armazenamento temporário de grandes volumes de soluções perigosas, enquanto se aguarda a destinação final a ser dada às mesmas. Viabilizar e garantir a destinação final ambientalmente correta dos resíduos perigosos é uma conduta exigida de todos os geradores, conforme estabelece a legislação ambiental (Brasil, 1998). Apesar dessa exigência, a inexistência de fiscalização efetiva e o descaso das unidades geradoras com os impactos causados pelos resíduos perigosos têm

contribuído para que grande parte destes resíduos seja descartada diretamente na rede de esgoto, sem qualquer tratamento prévio de descontaminação.

Com relação aos resíduos químicos produzidos nos laboratórios de ensino, pesquisa e extensão das universidades e centros de pesquisa, a destinação final ambientalmente correta é antes de tudo, um compromisso moral e ético para com a sociedade. A posição cômoda que essas instituições gozam devido à inexistência de uma política que as obrigue a gerenciar adequadamente os resíduos gerados em suas atividades rotineiras não condiz com o posicionamento crítico normalmente exigido dos profissionais formados por essas instituições, já que estes buscam soluções para os problemas ambientais e de saúde pública causados pela deposição de resíduos perigosos no solo, ou pelos despejos destes nos rios, lagos, reservatórios, ou na rede de esgoto (Jardim, 1993). Finalmente, cabe destacar que o sucesso do gerenciamento de resíduos pelas instituições de ensino depende fundamentalmente da conscientização de todo pessoal envolvido de que são responsáveis pela destinação final ambientalmente correta dos resíduos gerados.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica à FAPEMIG e ao Instituto de Química pela infra-estrutura que viabilizaram a execução desse trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- ALBERGUINI, L.B.A. SILVA, L.C. REZENDE, M.O.O. *Tratamento de resíduos Químicos: Guia prático para a solução dos resíduos químicos*. São Carlos: RIMA; 2005. 104p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10.004:2004 Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- BENDASSOLLI, J.A.; TAVARES, G.A. IGNOTO, R.F. E ROSSETI, A.L.R.M. *Procedimentos para Recuperação de Águas de Resíduos Líquidos e Sólidos*. Química Nova, v.26, n.4, p.578-581, 2003.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de Junho de 1986, Considera a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a

- assegurar seus usos preponderantes, 1986.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução CONAMA nº 9.605, de 12 de Fevereiro de 1998, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e da outras providencias.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Portaria nº518 de 25 de Março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União nº: 59-1, 2004.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no. 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília: Diário Oficial da União no. 53, 2005.
- DALLAGO, R.M. LUCCIO, M.D. GOLUNSKI, C. BATISTELLA, L. *Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-químicos.* Nota técnica. v.13, n.2, , p.121-125, 2008.
- DALMASO, B.M. SOBREIRA, G. JÚNIOR, L.C.C.G.A. PEREIRA, G.S. *Gerenciamento para recuperação final do elemento químico mercúrio após análise nitrogênio amoniacal e demanda química de oxigênio.* In: ENCONTRO NAC. DE ENG. DE PRODUÇÃO, XXIV, 2004, Florianópolis, SC, Brasil, 03 a 05 de novembro de 2004.
- DIAS FILHO, N.L. CARMO, D.R. *Stripping Voltammetry of Mercury(II) with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode Containing Silica Gel Functionalized with 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole.* Electroanalysis, v.17, n.17, p.1540-1545, 2005.
- FIGUERÊDO, D.V. *Manual para Gestão de Resíduos Químicos Perigosos de Instituições de Ensino e de Pesquisa.* Belo Horizonte: Conselho Regional de Química de Minas Gerais, 2006. 202p.
- GREENBERG, A.E. CLESCERI, L.S. EATON, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* Washington: American Public Health Association, 1992. p.5-10.
- GOPAL, V.; APRIL, G.C.; SCHOODT, D.C. *Selective lead ion recovery from multiple cation waste streams using the*

- membrane-electrode process. Separation and Purification Technology.* v.14, n.1-3, p.85-93, 1998.
- HANSON, N.W. *Standardized methods of analysis.* In: Hanson, N.W.; ed. Official standardized and recommended methods of analysis. London: Society for Analytical Chemistry, 1992. 897p.
- HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa* [tradução por José Alberto P.B. e Oswaldo E.B.] LTC; Michelson Laboratory China Lake, California, 2005.p.787-788. 6 ed.
- JARDIM, W.F. *Gerenciamento de Resíduos Químicos.* Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental-LQA. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 1993. p.1-19.
- KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. *Accuracy of COD test for landfill leachates.* *Water, Air and Soil Pollution*, v.146, p.153 – 169, 2003.
- LIPPARD, S. J.; BERG, J. M. *Principles of Bioinorganic Chemistry.* University Science Books 20 Edgehile Road Mill Valery, 1994. p. 111-112.
- MARZZOCO, A. BAYARDO, B.T. *Bioquímica Básica.* Guanabara Koogan; 2007. p 38. 3 ed.
- MENDES, R.M.; ALBUQUERQUE, Y.D.T. de; CARRIJO, R.M.C. *Tratamento de Soluções Residuais Ácidas Contaminadas com Cr³⁺/Cr(VI), Hg²⁺ e Ag⁺.* *Revista Horizonte Científico*, Uberlândia, ano 1, n. 9, 2008. Disponível: <http://www.horizontecientifico.propp.ufu.br/viewissue.php> Acesso em: (30 dezembro 2008).
- MENDES, R.M.; ALBUQUERQUE, Y.D.T. de; CARRIJO, R.M.C. *Desenvolvimento de metodologia de Tratamento de Soluções Residuais contendo Hg²⁺ e Ag⁺.* VIII Encontro Interno. XII Seminário de Iniciação Científica. IC2008-0091. Uberlândia. 1CD ROOM.
- TONLE, I. K.; NGAMENI, E.; WALCARIUS, A. *Preconcentration and voltammetric analysis of mercury(II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite-type clays grafted with organic chelating groups.* *Sensors and Actuators B Chemical*, n. 110, p.195-203, 2005.
- TUNDO, P.; VENTURELLO, P. ANGELETTI, E. J. *Anion-exchange properties of ammonium salts immobilized on silica gel.* *J. Am. Chem. Soc.* v.104, n.24, p.6547-6551, 1982.
- VOGEL, A.I. *Química Analítica Qualitativa.* [tradução por Antônio Gimeno da] Ver. Por G. Svehla. – São Paulo: Mestre Jou, 1981. 223p. 5 ed.