



Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo

Magalí Aparecida Schllemer¹, Everton Pizato², Henrique Emilio Zorel Junior³, Raquel Dalla Costa da Rocha⁴

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (maga_schl@hotmail.com)

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná (evertonpizato@hotmail.com)

³ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (zorel@utfpr.edu.br)

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (raqueldcr@utfpr.edu.br)

Resumo

Este estudo teve objetivo tratar os resíduos líquidos oriundos da análise de determinação de matéria orgânica do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR – Campus Pato Branco. Esse resíduo é altamente poluente por conter elevadas concentrações de cromo e ferro. Primeiramente, foi realizado estudo para precipitação dos metais em separado por meio de adição de hidróxido em pH determinado para cada metal e em seguida aplicado ao resíduo. Após o tratamento, os resíduos de cromo foram incorporados aos resíduos de vidraria, gerados pela quebra dos mesmos, em concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% por meio de fundição com auxílio de um maçarico. Com as amostras vitrificadas, foi realizado ensaio de lixiviação para classificação do resíduo sólido, que, por lixiviar concentrações superiores ao permitido pela ABNT - NBR 10005, classifica-se como Classe I – Perigoso, em todas as concentrações incorporadas. O tratamento do resíduo foi eficiente, enquadrando-se nos padrões exigidos pela Resolução CONAMA 397/08, porém, necessita-se reavaliar o método de vitrificação.

Palavras-chave: Resíduos. Cromo. Ferro. Matéria orgânica.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Abstract

This study was intended to treat liquid waste derived from the determination analysis of organic matter of the Soil Laboratory UTFPR / IAPAR - Campus Pato Branco. This waste is highly polluting because it contains high concentrations of chromium and iron. First, the study was performed to separate the metals precipitation through addition of hydroxide at pH determined for each metal and then applied to the residue. After treatment, the chromium waste were incorporated into the glass waste generated by breaking them, in concentrations of 0.5%, 1.0% and 1.5% through casting with the aid of a blowtorch. With vitrified samples, leaching tests were performed for the classification of solid waste, which, by leaching concentrations above those allowed by ABNT - NBR 10005, is classified as Class I - Dangerous, at all levels incorporated. The treatment of the residue was efficient and it fits the standards required by Resolution CONAMA 397/08.

Key words: Waste. Chromium. Iron. Organic matter.

Theme Area: Environmental technologies.



1 Introdução

Por várias décadas a questão dos resíduos químicos gerados em laboratórios não foi tratada com a devida atenção, sendo esse subproduto ignorado. Na grande maioria das universidades (em especial nos institutos e departamentos de química), a gestão de resíduos gerados nas suas atividades rotineiras é inexistente e, devido à falta de fiscalização o descarte inadequado continua a ser praticado (SOARES, 2009).

Um dos maiores problemas no descarte inadequado dos resíduos gerados em laboratórios são os metais pesados, devido a sua periculosidade e toxicidade, tanto ao meio ambiente como ao ser humano pelo seu efeito cumulativo. Com isso, há necessidade de estudo para tratar ou recuperar os resíduos gerados na universidade.

Os resíduos provenientes de análises de solo apresentam características tóxicas, tendo em vista que contém metais pesados que podem permanecer por décadas no solo, podendo atingir o lençol freático, reservatórios, rios ou ainda ser absorvidos por plantas que posteriormente servirão de alimentos aos animais e ao homem (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Tradicionalmente, a matéria orgânica do solo é determinada pelos laboratórios agrônômicos utilizando o princípio da combustão úmida, método conhecido como Walkley Black. Este método exige uma grande quantidade de reagentes e, por consequência, gera uma alta carga de resíduos poluentes a base de cromo.

De forma a evitar que resíduos contendo esse metal sejam descartados no meio ambiente algumas formas de tratamento foram desenvolvidas e relatadas. Na literatura encontram-se várias técnicas de tratamento de cromo presente em resíduos líquidos, dentre as quais se destacam a precipitação química, a retenção em resinas de troca iônica, a adsorção em carvão ativado, a biossorção do cromo em cascas de arroz, a adsorção de cromo utilizando fibras de coco e vários outros como redução eletroquímica, osmose reversa e extração por solventes. O grande número de técnicas citadas, longe de englobar todas as possibilidades, reforça a atual relevância dos procedimentos de tratamentos de resíduos (GIOVANNINI et al., 2007).

Ao mesmo tempo, outro resíduo frequentemente gerado nos laboratórios são restos de vidrarias originárias da quebra destes materiais. Ressalta-se que não há uma destinação especial para esses materiais, sendo comum o envio para reciclagem.

Recentemente surgiram trabalhos que preconizam a imobilização de metais em material vítreo, o que possivelmente permitiria a destinação concomitante de ambos os resíduos (resíduos químicos e vidros). A vitrificação é uma das melhores opções tecnológicas para imobilização de resíduos, visando à obtenção de um produto que não ofereça qualquer risco. A técnica consiste em agregar aos vidros, resíduos sólidos (como o cromo) que possam conferir coloração a esse material.

Diante do exposto, aproveitando-se das facilidades oferecidas pelo Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR, o objetivo desse trabalho foi investigar a eficiência das técnicas de precipitação química e encapsulamento, visando estabelecer uma destinação conjunta de resíduos contendo cromo e vidrarias quebradas gerados em atividades de ensino, pesquisa e prestação de serviços.

2 Materiais e métodos

O resíduo tratado é oriundo da análise de determinação de matéria orgânica do solo, realizado na rotina do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR. O laboratório realiza em torno de 1500 análises mensais, gerando um volume de aproximadamente 180/mês litros de resíduo. Por conter concentrações estimadas em 22 g L^{-1} de Cr^{3+} e $7,9 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{3+} , muito acima do



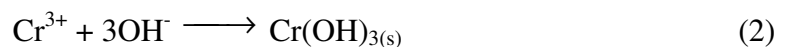
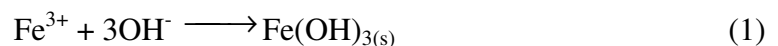
limite estabelecido pela Resolução CONAMA 397/08, esses resíduos não devem ser descartados sem um tratamento adequado (BRASIL, 2006).

O objetivo desse trabalho, além de tratar o resíduo em questão, foi de incorporar o cromo obtido do tratamento em resíduos de vidrarias. Sendo assim, necessitou-se realizar um estudo da eficiência da precipitação em função do pH, tanto do ferro quanto do cromo, visando estabelecer o melhor intervalo de pH para a precipitação dos metais em separado antes de aplicar esse tratamento no próprio resíduo, de forma a evitar a co-precipitação.

Após determinar o pH ótimo para precipitação do metal, estes foram aplicados no resíduo e os sólidos obtidos passaram por calcinação para obtenção de seus óxidos. Os resíduos de cromo foram incorporados à vidraria e passaram por ensaio de lixiviação que determinou se houve a fixação dos resíduos. Os itens que seguem abaixo especificam detalhadamente cada etapa desenvolvida.

2.1 Eficiência da precipitação do Fe^{3+} e do Cr^{3+} em função do pH

A fim de determinar o melhor intervalo de pH para precipitação dos metais em separado, prepararam-se soluções de concentrações conhecidas dos mesmos. Dessas soluções, tomaram-se alíquotas de 50 mL em béqueres numerados de 2 a 13, cujos números correspondiam aos valores de pH, ajustados com $\text{NaOH } 10 \text{ mol L}^{-1}$, que refere-se ao processo de precipitação química, conforme equações (1) e (2). Após o ajuste do pH, as alíquotas foram filtradas e o sobrenadante passou por determinação de Fe e Cr, por espectrometria de absorção atômica e pelo método da difenilcarbazida, conforme NBR 13740:1996 (ASSOCIAÇÃO..., 2004).



2.2 Precipitação e tratamento do resíduo

A partir da análise dos resultados obtidos da eficiência da precipitação dos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , foi possível determinar a melhor faixa de pH para precipitação em separado dos metais em questão, visando uma menor co-precipitação.

Dessa forma, o pH do resíduo foi ajustado para o valor de precipitação do Fe^{3+} que obteve a maior eficiência na etapa anterior, seguido de filtração. O filtrado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi calcinado em mufla a 600°C por 2 horas para obtenção do Fe_2O_3 .

O sobrenadante passou pelo mesmo processo, porém ajustando-se o pH para o definido pela eficiência do Cr^{3+} , ocorrendo precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, seguido de filtração. O filtrado passou por calcinação em mufla a 600°C por 2 horas para obtenção do Cr_2O_3 .

Ambos os óxidos foram diluídos com HNO_3 concentrado sob aquecimento e passaram por determinação de Fe e Cr_{total} para verificar a ocorrência de co-precipitação. Da mesma forma, foi feita análise do sobrenadante do resíduo tratado a fim de identificar se ainda havia metais após a precipitação.

2.3 Encapsulamento dos resíduos de cromo

As vidrarias inutilizadas no laboratório foram o principal insumo empregado na etapa de encapsulamento. Previamente a sua utilização, os materiais coletados passaram por lavagens sucessivas com solução de limpeza ($\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ – já empregada na rotina do laboratório) e água destilada, seguida de secagem e moagem.



Ao vidro moído, se juntaram os resíduos de cromo precipitados na etapa anterior em diferentes concentrações, conforme mostra a Tabela 1. As misturas foram fundidas por meio de um maçarico em um tijolo refratário moldado conforme a necessidade.

Tabela 1 – Amostras e suas respectivas concentrações e massas correspondentes

| Amostra | [Cr](%) | Massa total (g) | Massa vidro (g) | Massa Cr ₂ O ₃ (g) |
|---------|---------|-----------------|-----------------|--|
| 1 | 0 | 5,000 | 5,000 | 0,000 |
| 2 | 0,5 | 5,000 | 4,964 | 0,036 |
| 3 | 1,0 | 5,000 | 4,927 | 0,073 |
| 4 | 1,5 | 5,000 | 3,891 | 0,109 |

2.4 Ensaio para classificação dos resíduos

Os testes foram conduzidos seguindo o protocolo recomendado pela norma NBR 10004:2004, através do ensaio de lixiviação conforme metodologia definida pela NBR 10005:1987, permitindo classificar os materiais vitrificadas quanto a sua periculosidade (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

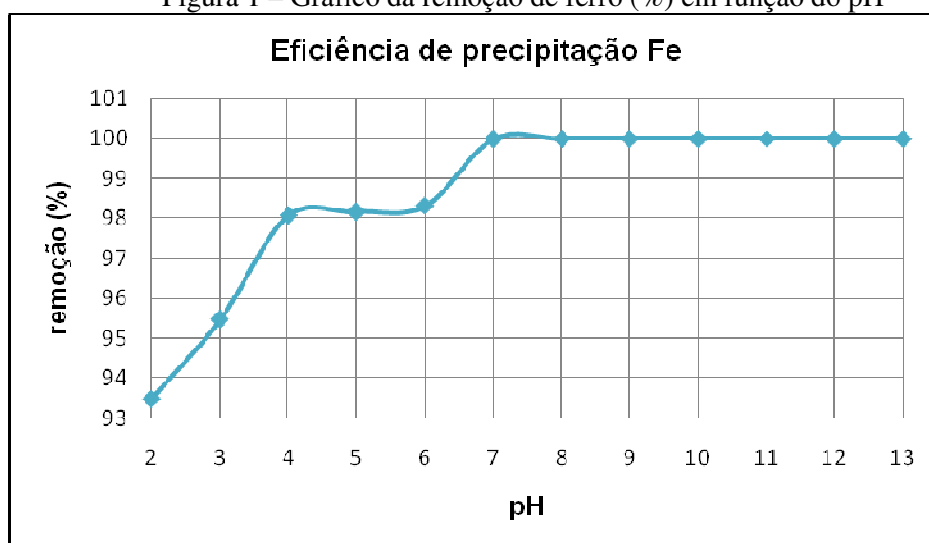
3 Resultados e discussão

3.1 Eficiência da precipitação do Fe³⁺ em função do pH

Segundo Vogel (1981), a adição de NaOH forma “um precipitado marrom avermelhado de Fe(OH)₃, insolúvel em excesso de reagente”. A precipitação desse metal é fácil, devido “ao produto de solubilidade do Fe(OH)₃ ser bastante reduzido ($3,8 \times 10^{-38}$), ocorrendo a precipitação completa mesmo em presença de outros íons”.

A Figura 1 mostra o gráfico referente à eficiência de precipitação em função do pH de uma solução 10 g L⁻¹ de Fe³⁺. Analisando-o, percebe-se que em pH 6 a remoção ultrapassa os 98%, e a partir de pH 7 chega a eficiência de 99,9%, de forma que o excesso de OH⁻ não influencia na solubilidade do produto formado, em conformidade com a literatura consultada.

Figura 1 – Gráfico da remoção de ferro (%) em função do pH



A partir da análise do sobrenadante verificou-se que, nesse intervalo de maior eficiência (pH acima de 7) a concentração de Fe³⁺ variou de 0,13 a 1,85 mg L⁻¹, valores consideravelmente abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 397, que



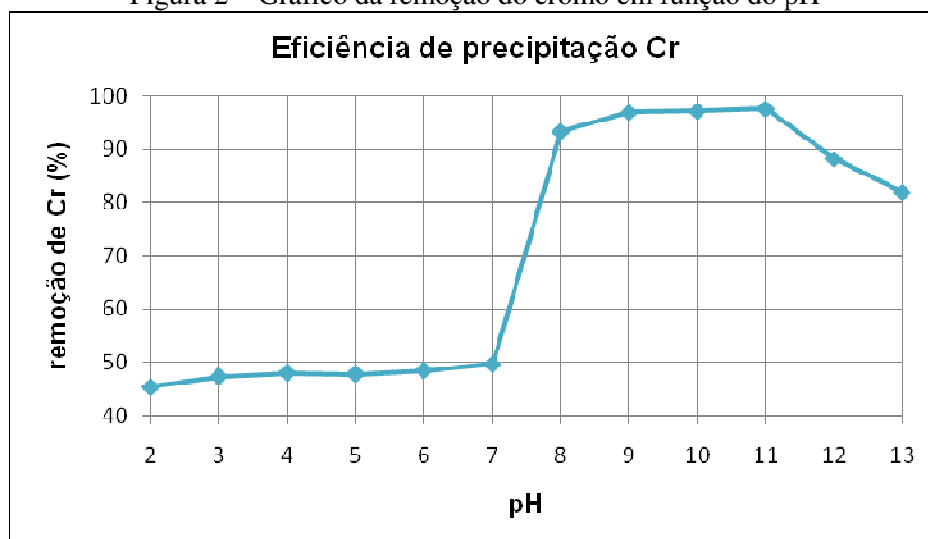
determina que a concentração máxima de Fe^{3+} para lançamento em corpos hídricos é de 15 mg.L^{-1} (BRASIL, 2008). O procedimento foi de fácil e rápida realização, onde a precipitação ocorre instantaneamente ao adicionar OH^- , sendo a sua formação claramente visível.

3.2 Eficiência da precipitação do Cr^{3+} em função do pH

De acordo com Vogel (1981), a reação de precipitação do Cr^{3+} a partir da adição de OH^- “é reversível com a adição de ácidos e em excesso de reagente o precipitado dissolve-se facilmente, formando íons cromito $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ ”.

A Figura 2 exibe o gráfico da eficiência de remoção *versus* pH de uma solução 10 g L^{-1} de Cr. É possível observar que a maior eficiência situa-se entre os valores de pH 8 a 11, que removeu entre 93,3% a 97,6% do Cr_{total} em solução. Mesmo que tenha sido uma remoção significativa, foi possível avaliar que o melhor intervalo de pH para precipitação química situa-se entre 10 e 11 (97,2% e 97,6%). Ainda assim, o teor de Cr_{total} no líquido sobrenadante manteve-se em níveis superiores ao especificado pela Resolução CONAMA 397, que é de 1 mg L^{-1} , onde nesse caso, a remoção necessária seria de 99,99% (BRASIL, 2008).

Figura 2 – Gráfico da remoção do cromo em função do pH



Com o aumento do pH acima de 11, percebeu-se uma queda na eficiência de remoção, acordando com a literatura consultada, de forma que o excesso de OH^- reage com $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, que é solúvel e impossibilita sua remoção.

As quatro amostras com melhor porcentagem de remoção (pH 8 a 11) passaram por uma segunda precipitação, com nova adição de NaOH gota a gota até formação visível de precipitado, objetivando remover o residual de cromo presente e enquadrá-las no limite imposto pela legislação vigente. Como pode se observar em Tabela 2, mesmo conseguindo minimizar ainda mais o teor de Cr_{total} , os valores ainda ficaram superiores ao permitido pela legislação.

Tabela 2 – Concentração de cromo após o tratamento

| pH | $[\text{Cr}^{3+}]$ máx permitida (mg L^{-1}) | $[\text{Cr}_{\text{total}}]$ primeira precipitação (mg L^{-1}) | $[\text{Cr}_{\text{total}}]$ segunda precipitação (mg L^{-1}) | Eficiência (%) |
|----|---|---|--|----------------|
| 8 | 1 | 663,67 | 41,2 | 99,5 |
| 9 | 1 | 308,11 | 37,9 | 99,6 |
| 10 | 1 | 280,33 | 33,2 | 99,6 |
| 11 | 1 | 235,89 | 29,8 | 99,7 |



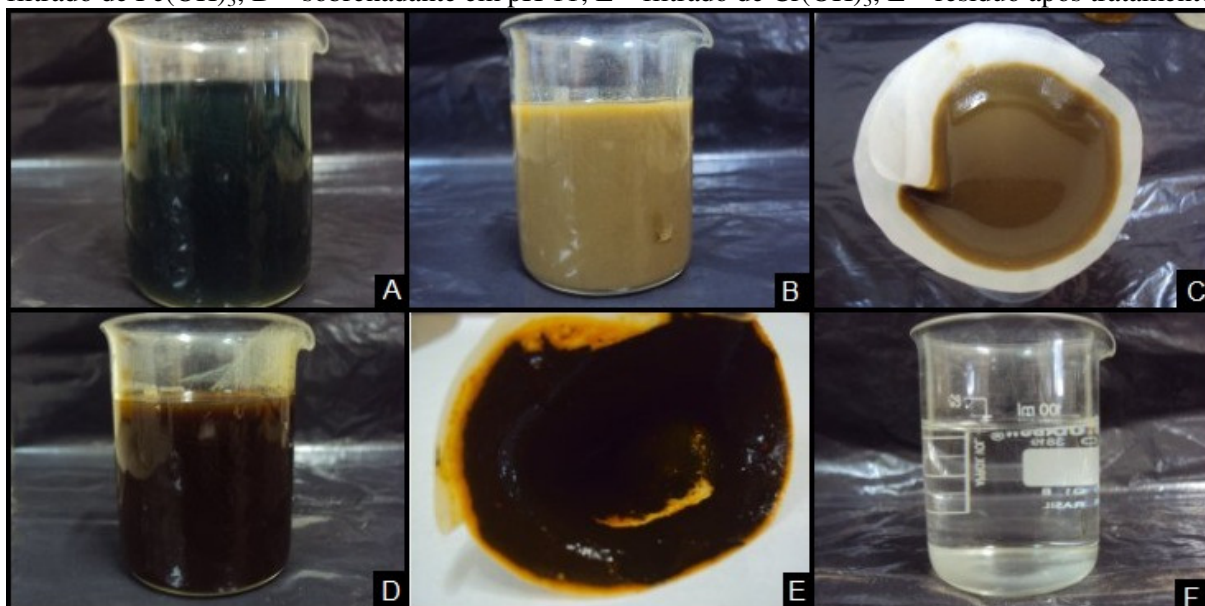
Possivelmente, no preparo da solução, nem todo Cr^{6+} foi reduzido para Cr^{3+} . Dessa forma esse residual não precipita e acaba por ser quantificado no momento da análise do sobrenadante, que determina Cr_{total} . Sendo assim, considerou-se que o melhor pH foi o de maior porcentagem de remoção (entre 10 e 11), mesmo não enquadrando-se no limite.

3.3 Precipitação e tratamento do resíduo

Após avaliação dos resultados da eficiência de remoção de Cr^{3+} e Fe^{3+} , foi possível determinar os caminhos possíveis para a remoção dos metais presentes no resíduo em separado. O procedimento adotado baseava-se na separação pela precipitação somente do íon Fe^{3+} em pH 7 (onde a eficiência chegou perto de 100%), passando por filtração, e o sobrenadante sofreria uma elevação de pH entre 10 e 11 para então remover o Cr^{3+} .

A Figura 3 ilustra as etapas do procedimento.

Figura 3 - Etapas do tratamento: A – resíduo sem tratamento; B – resíduo em pH 7; C – filtrado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; D – sobrenadante em pH 11; E – filtrado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; F – resíduo após tratamento



O sobrenadante final do procedimento passou por análise de determinação dos metais para verificar se o tratamento foi eficaz. Verificou-se que a concentração de ferro enquadrou-se abaixo do limite, enquanto que o cromo residual ainda possuía elevadas concentrações. Sendo assim, o sobrenadante passou por um novo procedimento, baseado em Vogel (1981), que afirma que o aquecimento e adição de algumas gotas de NaOH promovem mais facilmente a precipitação. Dessa forma, a concentração de cromo enquadrou-se no limite estabelecido e pode ser descartado. Os resultados referentes a esta etapa encontram-se em Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Resultado da análise do sobrenadante do tratamento do resíduo

| Metal | [] máxima permitida (mg L^{-1}) | [] sobrenadante (mg L^{-1}) | [] sobrenadante após aquecimento (mg L^{-1}) |
|-------|--|--|---|
| Ferro | 15 | 12,4 | * |
| Cromo | 1 | 210,6 | 0,92 |

* Não foi determinada concentração de ferro nesta etapa, visto que a mesma já se enquadrava no limite antes do procedimento.



Avalia-se, portanto, que o método utilizado foi eficaz para a remoção dos metais, visto que as concentrações ao fim do tratamento encontram-se abaixo do limite estabelecido.

Os hidróxidos filtrados durante o tratamento passaram por calcinação. Segundo Vogel (1981), “o óxido calcinado é dificilmente solúvel em ácidos diluídos, mas dissolve-se por ebulição prolongada com ácido clorídrico concentrado.” Sendo assim, diluíram-se (em separado) os dois compostos calcinados no ácido recomendado pela literatura sob aquecimento até o momento em que se diluíram. Após esse procedimento, fez-se a determinação de Cr no precipitado de Fe e vice-versa, buscando verificar se houve co-precipitação durante o processo de remoção dos metais.

Os resultados estão expressos em Tabela 4, que mostram que a precipitação do Fe ocorreu de modo bastante eficiente, de forma que no resíduo calcinado de Cr, existiram baixíssimas concentrações de Fe. Entretanto, uma co-precipitação do Cr ocorreu juntamente ao Fe na primeira etapa.

Tabela 4 – Determinação da co-precipitação

| Precipitado | [Cr] (mg L ⁻¹) | [Fe] (mg L ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| Ferro | 14,72 | - |
| Cromo | - | 0,85 |

3.4 Ensaio para a classificação dos resíduos

Em Tabela 5 estão dispostos os resultados referentes ao ensaio de lixiviação realizado nas amostras dos materiais vitrificados. A partir desse procedimento, pode-se classificar o resíduo como Classe I – Perigoso ou Classe II – Não Perigoso.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de lixiviação

| [Cr] (%) | Limite máx permitido (mg L ⁻¹) | [Cr] lixiviado (mg L ⁻¹) |
|----------|--|--------------------------------------|
| 0 | 5,00 | 0,00 |
| 0,5 | 5,00 | 39,70 |
| 1,0 | 5,00 | 92,80 |
| 1,5 | 5,00 | 123,50 |

Analisando os resultados, segundo o método proposto pela NBR 10005, o material classifica-se como Classe I – Perigoso, uma vez que a lixiviação foi superior ao valor máximo permitido no Anexo F da norma ABNT NBR 10004, em todas as concentrações de Cr incorporadas. Pode-se afirmar que o procedimento adotado para a etapa de encapsulamento não foi eficiente, já que o resíduo foi enquadrado como Perigoso. Visivelmente nota-se que a vitrificação, por meio de maçarico, foi mais superficial, não havendo uma fundição homogênea do material.

4 Conclusão

O tratamento e disposição final de resíduos laboratoriais é um tema que vem sendo discutido com mais vigor nos últimos tempos, e que se caracteriza por uma postura voltada para a preservação ambiental. A conscientização acerca disso está cada vez mais ampla e as universidades não podem adotar uma postura de incoerência quanto a essa questão, onde o gerenciamento dos resíduos gerados é um dever para com a sociedade.

A análise de determinação de matéria orgânica do solo gera um resíduo com carga altamente poluente a base de ferro e cromo, por serem metais pesados e, conseqüentemente, nocivos aos seres vivos, assim o tratamento desse resíduo é imprescindível e necessita de



maior conscientização dos seus geradores, que na maioria das vezes os despejam sem nenhum tratamento prévio em locais inapropriados para esse fim.

A forma de tratamento descrita nesse trabalho é eficaz, de fácil realização e não desprende de muito tempo, sendo assim, possível de ser introduzido à rotina do laboratório. Ao fim desse procedimento, se tem óxidos que podem ser utilizados nos laboratórios didáticos da universidade. Caso essa alternativa não seja viável, outro destino seria o encaminhamento para aterros, onde os custos são calculados por metro cúbico de resíduo. Sendo assim, o tratamento reduz significativamente o volume que, genericamente, de 180 litros mensais de resíduo se extraem aproximadamente 5,3 kg de óxidos, havendo uma redução de custos considerável.

Quando remetida ao encapsulamento, avalia-se que a forma em que foi procedido a vitrificação não foi eficiente, já que os resultados de lixiviação enquadraram-no como Classe I – Perigoso. Outros estudos já realizados mostraram que esta forma de destinação de resíduos de metais é hoje uma das melhores opções tecnológicas disponíveis. Porém, é necessário reavaliar a forma de vitrificação, ou ajustar as variáveis como tempo e temperatura, de forma que isso possa fixar melhor os compostos no vidro.

Referências

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**. Brasília, DF, 2006.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial de União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2005.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 397, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial de União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2008.

_____. Ministério do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**. Brasília, DF, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10.005**: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 13740**: Água - Determinação de cromo total - Método colorimétrico da s-difenilcarbazida. Rio de Janeiro, 1996.

GIOVANNINI, J.G.; TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J.A., “Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório”. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n.8, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). **Acolhimento e classificação de risco nos serviços de urgência**. Brasília: Ministério da Saúde, 2009.

SOARES, R.B.R. **Impacto Ambiental**. Disponível em: <<http://educar.sc.usp.br/biologia/textos/impacto.htm>>. Acesso em: 19 out. 2010.

VOGEL, A.I., **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.