

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

REMOÇÃO DE MERCÚRIO E CRÔMIO PRESENTES EM SOLUÇÃO RESIDUAL DE TESTES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

GÉSSICA APARECIDA SILVEIRA

**Orientador: Profa. Dra. Luciana Maria Saran
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa**

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

**Jaboticabal – SP
2º Semestre/2012**

Silveira, Gécica Aparecida

S587 Remoção de Mercúrio e Crômio Presentes em Solução Residual de Testes de Demanda Química de Oxigênio / Gécica Aparecida Silveira.— Jaboticabal : Fatec, 2012.

62f.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Maria Saran

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa

Trabalho (Graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2012.

1. Metais Pesados. 2. Resíduos. 3 DQO. I. Saran, Luciana Maria. II. Armoa, Marcelo Henrique. III. Título.

CDU 628.54

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: REMOÇÃO DE MERCÚRIO E CRÔMIO PRESENTES EM SOLUÇÃO RESIDUAL DE TESTES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.

AUTOR: GÉSSICA APARECIDA SILVEIRA

ORIENTADORA: PROF(a). DR(a). LUCIANA MARIA SARAN

COORIENTADOR(A): PROF. DR. MARCELO HENRIQUE ARMOA

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à FATEC-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

PROFA. DRA. LUCIANA MARIA SARAN

PROFA DRA. ROSE MARIA DUDA

PROF. ESP. RITA DE CÁSSIA VIEIRA MACRI

Data da apresentação: 19 de Dezembro de 2012.

Presidente da Comissão Examinadora

Dedico primeiramente a Deus, aos meus amigos que me ajudaram, incentivando-me para que fosse possível a concretização deste trabalho e, principalmente, aos meus pais, Geraldo e Marinéia, que me apoiaram em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me proporcionar o dom da vida, fé e força para conseguir realizar este sonho que é o término deste curso.

Aos meus familiares, em especial a minha mãe Marinéia, meu pai Geraldo e meu irmão Gustavo, que nas horas difíceis, foram independentemente das circunstâncias, meus alicerces.

Aos meus amigos da Comunidade Anúncio, Daniele, Rafael, Daniela, Camila, Mara e Cleiton que me incentivaram dando-me forças para terminar mais esta etapa da minha vida. Agradeço em especial, a minha amiga Bianca, que sempre esteve ao meu lado, incentivando-me nos momentos difíceis, me fazendo rir quando estava sem ânimo, tornando a caminhada da vida mais agradável e todos os meus outros amigos queridos!

À minha orientadora, Profa. Dra. Luciana Maria Saran, que sempre me incentivou e me mostrou o caminho certo a percorrer. Agradeço também por toda a sua paciência, companheirismo, profissionalismo e por compartilhar seus conhecimentos para que esse trabalho fosse elaborado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa, pelo apoio e disponibilidade.

Ao Departamento de Tecnologia da FCAV/UNESP, em especial ao Laboratório de Química Analítica, que proporcionou a infraestrutura necessária ao desenvolvimento dos experimentos.

Aos técnicos do Laboratório Central da FCAV/UNESP, Plínio e Eliana, pela realização das análises de crômio, zinco e cobre por espectroscopia de absorção atômica.

Ao assistente de suporte acadêmico do Departamento de Tecnologia da FCAV/UNESP, José Carlos de Freitas, que proporcionou uma colaboração indispensável, oferecendo além de sua sabedoria muito apoio, amizade e compreensão.

Aos professores, em especial aos membros da banca examinadora Profa. Rita de Cássia Vieira Macri e Profa. Rose Maria Duda, que ao longo do curso compartilharam conosco sua sabedoria e experiências, nos proporcionando dias alegres e cheios de conhecimentos.

À direção da FATEC JB, quero agradecer especialmente à Janaina Mirabelli e à Simone Scattolin, pois sempre estiveram a disposição para ajudar.

Sinceros agradecimentos a todas as pessoas que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

RESUMO

REMOÇÃO DE MERCÚRIO E CRÔMIO PRESENTES EM SOLUÇÃO RESIDUAL DE TESTES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Os efluentes contaminados com espécies químicas tóxicas podem ocasionar diversos danos ao ambiente e à saúde do ser humano se não receberem um devido controle ou tratamento. Resíduos químicos classificados como perigosos são prejudiciais, tóxicos e maléficos ao ambiente. A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro utilizado para indicar o conteúdo orgânico de efluentes. A determinação deste parâmetro, realizada frequentemente em laboratórios que prestam serviços ou desenvolvem pesquisas relacionadas ao tratamento de esgotos sanitário ou industrial, gera um líquido residual fortemente ácido, contendo íons prata, mercúrio e crômio. Embora estejam relatados na literatura diversos procedimentos para a remoção/recuperação de mercúrio e crômio presentes em líquidos residuais, em geral, tais relatos omitem detalhes experimentais importantes que dificultam a reprodução bem sucedida destes procedimentos. Neste contexto, o presente trabalho, teve como objetivo colaborar na viabilização de metodologias para a remoção de íons mercúrio e crômio de solução residual de testes de demanda química de oxigênio. Após a precipitação seletiva da prata, como AgCl, avaliou-se o emprego de sulfeto de sódio para precipitar o mercúrio, como sulfeto de mercúrio(II) e a viabilidade do emprego dos metais zinco e cobre, capazes de reduzir íons mercúrio à mercúrio metálico, produzindo ao final do processo amálgamas desse metal. A remoção do crômio foi realizada por precipitação do mesmo na forma de Cr(OH)₃, ajustando-se o pH da solução residual para aproximadamente 10,4. O tratamento do líquido residual com cobre, quando comparado ao que foi realizado, nas mesmas condições reacionais, com o zinco metálico, resultou em concentrações menores de mercúrio, que praticamente atenderam ao limite de concentração de mercúrio legalmente permitido. O tratamento com sulfeto de sódio foi o que resultou nas menores concentrações de mercúrio. Apesar disso, o emprego dos metais testados, dispensa o ajuste prévio do pH da solução residual, não promove a emissão de gás tóxico, poluente e com odor extremamente desagradável, como é o caso do H₂S e possibilita que o mercúrio amalgamado ao Zn ou Cu, seja recuperado de forma relativamente simples. A precipitação do crômio, na forma de Cr(OH)₃, em pH 10,4±0,1, reduziu a concentração do crômio para o valor limite legalmente aceito.

Palavras-chave: Metais pesados. Resíduos. DQO.

ABSTRACT

REMOVAL OF MERCURY AND GIFTS CHROMIUM SOLUTION IN RESIDUAL TEST OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND

The wastewater contaminated by toxic chemical species can cause many damages to the environment and human health if not given a proper control or treatment. Chemicals classified as hazardous waste are hazardous, toxic and harmful to the environment. The chemical oxygen demand (COD) is a parameter used to indicate the organic content wastewater. The determination of this parameter, often performed in laboratories that provide services or develop research related treatment sanitary sewage or industrial liquid waste generates a strongly acidic, containing silver ions, mercury and chromium. Although there are various procedures reported in the literature for the removal/recovery of chromium and mercury present in liquid waste, generally such reports omit important experimental details hindering the successful reproduction of these procedures. In this context, the present study aimed to collaborate in enabling methodologies for removing mercury and chromium ions in solution residual test chemical oxygen demand. After selective precipitation of silver as AgCl, evaluated the use of sodium sulfide to precipitate the mercury as mercury sulfide(II) and the viability of the metals zinc and copper can reduce mercury ions to metallic mercury, the end of the process producing this metal amalgams. The removal of chromium was performed by precipitating the same in the form of Cr(OH)₃, by adjusting the pH of the residual solution to about 10.4. Treatment of the residual liquid with copper, as compared to what was conducted under the same reaction conditions, with metallic zinc resulted in lower concentrations of mercury which practically met the threshold legally permissible mercury concentration. Treatment with sodium sulfide was resulting in lower concentrations of mercury. Nevertheless, the employment of the metals tested, dispensing the preset pH of the residual solution, it promotes the emission of toxic gas, pollutants and extremely unpleasant odor, as is the case of H₂S and allows the mercury amalgamated to Zn or Cu, be recovered relatively easily. The precipitation of chromium in the form of Cr (OH)₃ at pH 10.4 ± 0.1, reduced the concentration of chromium to the threshold value legally accepted.

Keywords: Heavy metals. Waste. COD.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Ciclo do mercúrio na natureza.....	16
FIGURA 2 - Garimpo, com o uso do mercúrio para amalgamar o ouro	17
FIGURA 3 - Fluxograma da produção de ligas metálicas e outros compostos de cromo.	28
FIGURA 4 - Produtos químicos que contêm cromo e suas principais aplicações.	31
FIGURA 5 - Aspecto e coloração de 250 mL da solução residual oriunda da primeira coleta.	42
FIGURA 6 – Ilustração do sulfeto de mercúrio, HgS.	43
FIGURA 7 - Adição de zinco metálico na solução residual bruta.	45
FIGURA 8 - Amálgama de Hg-Zn.	46
FIGURA 9 - Sólido branco (ZnSO ₄), oriundo do tratamento da solução residual com zinco metálico.	46
FIGURA 10 - Adição de fios de cobre a solução residual, visando à remoção do mercúrio...48	
FIGURA 11 - Mercúrio metálico amalgamado ao cobre.	48
FIGURA 12 - Concentração do cromo remanescente na solução residual em função do pH da solução.....	51
FIGURA 13 - Adição de NaOH ao líquido residual do tratamento com sulfeto de sódio	52
FIGURA 14 - Hidróxido de cromo(III) precipitado a partir do líquido residual do tratamento com sulfeto	52
FIGURA 15 - Adição de NaOH ao líquido residual do tratamento com zinco metálico	53
FIGURA 16 - Hidróxido de cromo(III) precipitado a partir do líquido residual do tratamento com zinco metálico.....	53
FIGURA 17 - Hidróxido de cromo(III) precipitado a partir do líquido residual do tratamento com cobre metálico.....	54
FIGURA 18 - Aspecto da solução residual final, após remoção da prata, do mercúrio e do cromo.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Resultados dos parâmetros avaliados para a solução residual bruta da determinação da DQO.	41
TABELA 2 – Concentração de mercúrio remanescente na solução residual tratada com sulfeto de sódio sólido (Na ₂ S).	44
TABELA 3 - Concentração do mercúrio remanescente na solução residual tratada com zinco metálico.	47
TABELA 4 - Concentração de mercúrio remanescente na solução residual tratada com cobre metálico.	49
TABELA 5 - Concentração remanescente de mercúrio (CHg) em solução residual da determinação da DQO submetida a diferentes tratamentos.....	49
TABELA 6 - Concentração do cromo remanescente na solução residual em função do pH da solução.....	50
TABELA 7 - Concentração de cromo remanescente no líquido residual do tratamento com NaOH, até pH entre 10,3 e 10,5	54
TABELA 8 - Concentrações remanescentes de zinco e cobre no líquido residual final.....	56

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
1 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
1.1 MERCÚRIO.....	15
1.1.1 Ocorrência.....	15
1.1.2 Aplicações.....	16
1.1.3 Principais resíduos contendo mercúrio	19
1.1.4 Toxicidade.....	21
1.1.5 Impactos ambientais resultantes do descarte de resíduos contendo mercúrio	24
1.1.6 Procedimentos para recuperação.....	25
2 CRÔMIO	27
2.1 Ocorrência.....	27
2.2 Aplicações	29
2.3 Principais resíduos contendo crômio	32
2.4 Toxicidade.....	33
2.5 Impactos ambientais resultantes do descarte de resíduos contendo crômio	33
2.6 Procedimentos para recuperação.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Reagentes e Soluções	37
3.2 Equipamentos.....	37
3.3 Procedimento Experimental	38
3.3.1 Caracterização da Solução Residual Bruta	38
3.3.2 Remoção do Mercúrio.....	39
3.3.3 Remoção do Crômio	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Caracterização da Solução Residual Bruta	41
4.2 Remoção do Mercúrio.....	42
4.3 Remoção do Crômio	50
5 CONCLUSÕES	57
6 REFERÊNCIAS.....	58

INTRODUÇÃO

O controle efetivo da geração, armazenamento, tratamento, reutilização e transporte de resíduos perigosos é de extrema importância para a saúde do ser humano, proteção do ambiente, manejo dos recursos naturais e desenvolvimento sustentável (DALLAGO *et al.*, 2008).

Resíduos químicos contendo metais pesados são classificados como resíduos perigosos, devido à toxicidade apresentada pelos mesmos. Segundo Leite (2002) apud VALE *et al.*, (2011), os metais pesados uma vez lançados no ambiente, sofrem transformações químicas que podem resultar em espécies muito mais tóxicas do que os íons isolados, sendo este o caso dos íons cromo e mercúrio, cujas toxicidades dependem da forma química e do estado de oxidação.

Em instituições de ensino e pesquisa, assim como em laboratórios de empresas prestadoras de serviços que realizam análises físico-químicas, resíduos contendo metais pesados são produzidos frequentemente. O tratamento e a destinação final adequada, desses resíduos, precisam ser uma prática constante. Entretanto, por diversos fatores, tais como, falta de fiscalização, por parte dos órgãos fiscalizadores competentes e falta de informação das pessoas que geram esses resíduos, é realizado o descarte inadequado dos mesmos (CARLETTO *et al.*, 2011).

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) enquadra-se entre os procedimentos analíticos que geram resíduos contendo metais pesados. A DQO é um parâmetro amplamente empregado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias, sendo a sua determinação realizada com frequência por laboratórios que desenvolvem pesquisas e/ou prestam serviços relacionados ao tratamento dessas águas (AQUINO *et al.*, 2006).

Entre as espécies químicas presentes em soluções residuais de testes de DQO têm-se Ag^+ , Hg^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} , que são íons de metais pesados. As concentrações dessas espécies excedem os limites máximos de concentração impostos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução N° 430 de 13/05/2011, a qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução CONAMA N° 357, de 17/03/2005. De acordo com o artigo 16 da CONAMA 430/2011, os valores máximos permitidos para as concentrações de cromo hexavalente, cromo trivalente,

mercúrio total e prata total, nos efluentes de qualquer fonte poluidora são, respectivamente: $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $0,01 \text{ mg L}^{-1}$; $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis (BRASIL, 2011).

Considerando o exposto, conclui-se que o tratamento das soluções residuais oriundas das análises de DQO, visando à remoção dos metais pesados, é de extrema importância. Embora estejam relatados na literatura diversos procedimentos para a remoção/recuperação de mercúrio e cromo presentes em líquidos residuais, em geral, tais relatos omitem detalhes experimentais importantes que dificultam a reprodução bem sucedida destes procedimentos. Neste contexto, o presente trabalho, teve como objetivo colaborar na viabilização de metodologias para a remoção de íons mercúrio e cromo de solução residual de testes de demanda química de oxigênio.

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 MERCÚRIO

1.1.1 Ocorrência

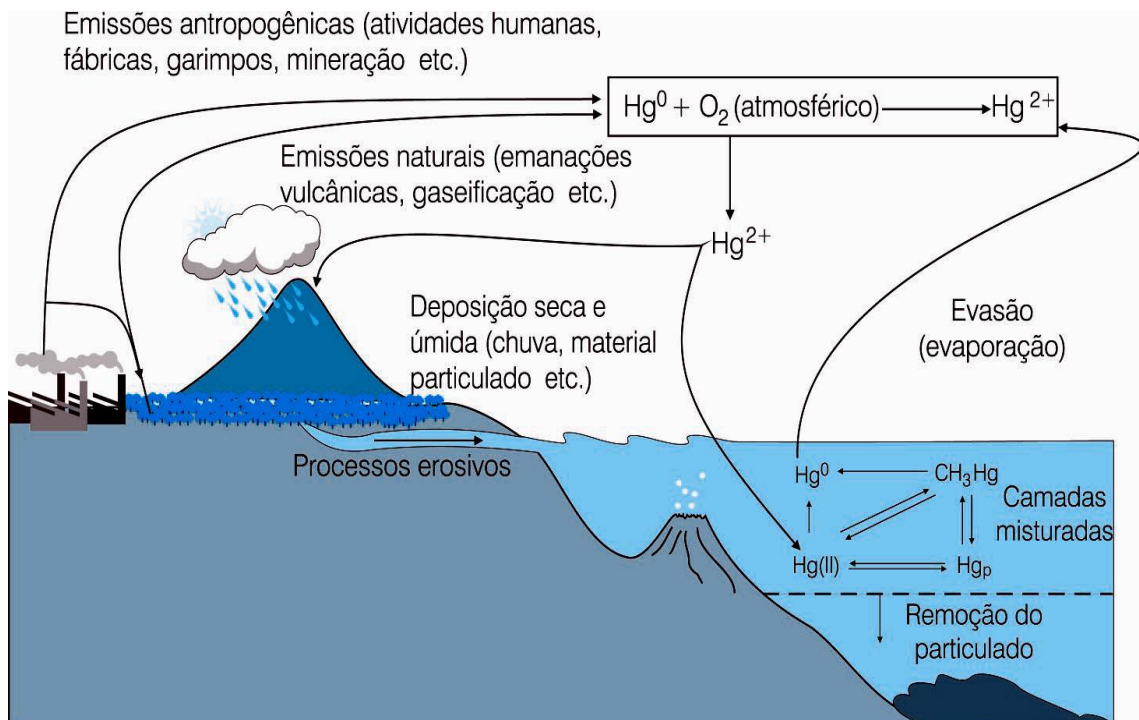
O elemento mercúrio tem como característica marcante, ser o único metal, encontrado na sua forma elementar (Hg^0), no estado líquido ou gasoso, pois tem como característica elevada volatilidade e capacidade de ser emitido para a atmosfera (MAGARELLI *et al.*, 2005).

Segundo Martins (2007), outras propriedades físico-químicas apresentadas pelo mercúrio são a densidade elevada, o calor específico e a capacidade calorífica, ambos baixos, como também a tensão superficial elevada, e a sua capacidade de dissolver numerosos metais com formação de amálgamas. Além da forma elementar, o mercúrio pode ser encontrado em outras formas e com propriedades relacionadas com o seu estado de oxidação, que pode ser +1 ou +2 (MARTINS, 2007).

As transformações do elemento no meio ambiente acontecem como um ciclo (Figura 1), do qual participam diferentes formas de mercúrio e no qual ocorrem inúmeras reações químicas. Segundo Souza *et al.*, (2000), o mercúrio presente no ambiente pode ser de origem natural, devido a emissões vulcânicas e gaseificação do cinábrio (HgS) presente na crosta terrestre, ou de origem antropogênica, sendo as principais fontes as atividades de mineração, garimpos e fábricas, entre outras

Após o mercúrio ser despejado na natureza os íons Hg^{1+} e Hg^{2+} , iniciam o seu ciclo em ambientes aquáticos e/ou terrestres, onde participam de processos físico-químicos ou sofrem ação de microrganismos. Neste ciclo o mercúrio pode estabelecer ligações químicas com grupos orgânicos e inorgânicos. Ocorrendo esses processos químicos ou biológicos grande parte desses átomos por estarem sob condições climáticas normais, evaporam-se e então se acumulam na atmosfera onde são prontamente oxidados pelas moléculas de oxigênio. Posteriormente, por meio de um processo natural, o mercúrio pode ser novamente depositado nos solos ou em corpos d'água através da chuva, iniciando assim um novo ciclo (SOUZA *et al.*, 2000).

FIGURA 1 - Ciclo do mercúrio na natureza (SOUZA *et al.*, 2000).



1.1.2 Aplicações

O mercúrio pode ter aplicações importantes na economia e na sociedade para a extração do ouro em atividades de garimpo. Os garimpos são praticados em diversas regiões de todo o mundo. No Brasil os garimpos estão espalhados, principalmente, na região amazônica e apresentam grande importância socioeconômica às pessoas ligadas a esta atividade. Apesar dos benefícios sociais e econômicos que o garimpo proporciona a contaminação ambiental por mercúrio, provocada pelos garimpos traz diversas preocupações. (LACERDA, 1997).

Lacerda (1997), ainda afirma que atualmente o elemento mercúrio é de extrema importância e utilidade para o uso em garimpos de ouro (Figura 2). É necessário introduzi-lo na extração do ouro, para que possa amalgamar as pequenas partículas, que posteriormente aglomeradas passam por um processo de separação e retirada do mercúrio, obtendo-se o ouro. No processo de separação, o amálgama é queimado e o mercúrio é liberado na forma gasosa para o ambiente. Mesmo depois deste processo, o ouro ainda permanece com impurezas de mercúrio e é submetido novamente a outra purificação para a total remoção do mercúrio.

FIGURA 2 - Garimpo, com o uso do mercúrio para amalgamar o ouro (AMADE *et al.*, 2009).



Embora uma das principais aplicações do mercúrio seja o seu emprego em garimpos, na mineração do ouro, o mercúrio também é usado em inúmeros processos medicinais. Há mais de um século é usado pelos dentistas como matéria-prima, em restaurações dentárias (RODRIGUES *et al.*, 2011). Segundo Campos (1988), o mercúrio tem influência nas propriedades do amálgama dentário, e, por isso, é um dos elementos essenciais para a sua preparação.

O mercúrio e os compostos mercuriais têm uma longa história na medicina, no controle de infecções. Foi amplamente usado no século XX para a doença de sífilis e como desinfetante geral, mas desde então tem sido substituído por outros agentes menos tóxicos e corrosivos. Dentre os seus compostos, os orgânicos possuem maior atividade antimicrobiana e menor toxicidade do que os compostos mercuriais inorgânicos. Entre os compostos orgânicos estão o merbromim (mercurocromo), timerosal (merthiolate) e nitromerson (metafen), que ainda hoje são utilizados para tratamento medicinal de pequenos cortes, feridas e infecções de pele (PELCZAR *et al.*, 2008)

Outro uso do mercúrio na medicina é em termômetros, esfigmomanômetros e barômetros. Por razões de praticidade e precisão nas medidas de temperatura o termômetro foi

concretizado em função do conhecimento de necessidade para sinalizar o valor exato e não mais sensitivo.

Nos termômetros que contêm mercúrio a variação da temperatura faz com que a altura da coluna de mercúrio mude, sendo a variação da altura identificada através de um vidro graduado. O mercúrio é utilizado devido a sua não aderência ao vidro e sua coloração que é facilmente identificável (PIRES *et al.*, 2006). Tal instrumento é de grande aplicação em ambiente doméstico devido a sua simplicidade e acessibilidade para o uso.

Com características físicas semelhantes ao termômetro, que também possui a coluna e as graduações para identificar o valor, o esfigmomanômetro de mercúrio, por sua vez, mede a pressão arterial, sinalizando em sua coluna os valores correspondentes. Tais equipamentos são utilizados em hospitais, laboratórios ou ambientes clínicos (PIERIN *et al.*, 2000).

Outro equipamento usado para medir pressão é o barômetro de mercúrio, que apresenta características físicas semelhantes aos outros aparelhos mencionados, mas invés de medir pressão arterial faz medições de pressão atmosférica. É utilizado em locais em que há o controle da pressão do ambiente.

Segundo Polanco (2007), outra finalidade do mercúrio é o uso em lâmpadas fluorescentes, as quais em sua fabricação necessitam deste elemento. São compostas por tubos selados por um vidro, preenchidos com vapor de mercúrio e aos quais é acrescentado um pó fluorescente. O vapor é responsável pela geração de radiação ultravioleta que torna possível a transformação em luz visível. Tais lâmpadas são caracterizadas como clássicas e são muito utilizadas, pois possuem alta durabilidade, com benefícios de diminuir o consumo de energia elétrica, dando uma vida útil maior e também possuem uma ótima eficiência luminosa, comparadas com as lâmpadas que passam por processos ou componentes diferentes.

Há também vários outros usos do mercúrio bastante comuns, como a aplicação em pilhas, baterias e diversos aparelhos eletrônicos. Degaki *et al.*, (2009), relataram que o uso do mercúrio é para armazenar as impurezas contidas em algumas matérias primas usadas na fabricação, as quais podem gerar gases que seriam prejudiciais ao desempenho e a segurança do aparelho ou componente. Sendo assim, em muitos componentes seu uso acaba sendo essencial.

Além de ser usado em aparelhos eletrônicos, o mercúrio é amplamente utilizado em processos industriais. Em indústrias de fabricação de tintas, o mercúrio é utilizado para que a tinta, ao ser aplicada, proporcione menor ocorrência de ferrugem, ou para que a tinta tenha melhor fixação. Outro exemplo está em indústrias soda-cloro, em que o mercúrio é utilizado

no processo produtivo, e logo, acabam obtendo uma grande quantidade de lodo químico contendo compostos de mercúrio. Atualmente após o tratamento do lodo químico, o mercúrio torna-se reutilizável e pode ser reaproveitado nos processos industriais, tornando-se um subproduto (LIMA *et al.*, 2003).

Conforme citado, o uso do mercúrio em vários setores é uma necessidade essencial. Nas instituições de ensino e pesquisa, assim como em laboratórios de empresas prestadoras de serviços que realizam análises físico-químicas, o uso de compostos a base de mercúrio podem ser necessários para obtenção de resultados ou descoberta de novos produtos, trazendo então, benefício ao homem e à sociedade.

Segundo Lacerda (1997), a diversidade e a quantidade utilizada de mercúrio nos processos industriais, está direta ou indiretamente relacionada ao tamanho do país ou ao seu grau de industrialização.

1.1.3 Principais resíduos contendo mercúrio

Resíduos contendo mercúrio encontram-se em maiores quantidades em sistemas aquosos, que cada vez mais, estão recebendo a atenção dos órgãos ambientais responsáveis. Além disso, as emissões atmosféricas oriundas das indústrias ou do produto final também podem ser grandes fontes poluidoras. Deste modo, existem diversos resíduos, uns são produzidos pelas indústrias, outros são produtos finais que após a inativação ou não mais eficiência tornam-se resíduos.

Nas práticas de garimpo, o uso do elemento é apenas no processo para obtenção do produto desejado, o ouro. Na maioria das vezes, o resíduo resultante desta prática é despejado diretamente e irregularmente nos ambientes aquáticos afetando assim, toda a biota. A questão dos garimpos está relacionada à ausência de fiscalização e consciência ambiental de todas as pessoas que estão envolvidas nesta atividade. Neste caso, é necessário usar o mercúrio de forma mais adequada e logicamente conscientizar-se do mal que o elemento pode acarretar (SOUZA *et al.*, 2000).

No caso dos produtos industriais comercializados, tais como, pilhas, baterias, lâmpadas ou produtos que podem conter mercúrio, os mesmos são classificados como resíduos, após o término da sua vida útil e já existem programas mundiais de minimização desse elemento em seus componentes. Neste caso, ocorre a diminuição da concentração desse

metal na composição de pilhas, a utilização de pilhas alcalinas ou a exclusão total do elemento nas lâmpadas incandescentes. Mesmo com este teor menor, as pilhas alcalinas necessitam de tratamentos específicos para a remoção da quantidade de mercúrio que possuem, para assim serem dispostas como resíduo especial (MICARONI *et al.*, 2000).

Outros produtos contendo mercúrio que têm recebido atenção especial são os termômetros, esfigmomanômetros e barômetros. Com o avanço da tecnologia, tais aparelhos estão sendo substituídos por produtos eletrônicos, com as mesmas determinações e utilização, de tal modo que não precisam ser fabricados com mercúrio.

Outro resíduo sólido de mercúrio oriundo de atividades medicinais são os amálgamas odontológicos. Na odontologia, já existem opções de produtos que não possuem mais o metal. Os amálgamas compostos por resinas têm sido muito usados, pois proporcionam aos pacientes uma estética melhor, uma vez que apresentam coloração branca. Adicionalmente, o uso deste tipo de material propicia menor geração de resíduos contendo mercúrio, provenientes de tratamentos odontológicos (GRIGOLETTO *et al.*, 2008).

Já os efluentes químicos, produzidos por indústrias, fábricas, instituições de ensino e pesquisa e em laboratórios de empresas prestadoras de serviços que realizam análises físico-químicas utilizando diretamente o mercúrio ou seus compostos para alguma finalidade, podem vir a ser uma grande fonte de contaminação, caso sejam despejados na natureza sem tratamento adequado. Um desses casos é a determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) que se enquadra entre os procedimentos analíticos que geram resíduos químicos contendo metais pesados (AQUINO *et al.*, 2006).

Segundo Aquino et al. (2006), a DQO é um parâmetro amplamente empregado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias, sendo assim, a sua determinação é realizada com frequência por laboratórios que desenvolvem pesquisas e/ou prestam serviços relacionados ao tratamento dessas águas.

Outra característica da DQO é a elevada toxicidade do efluente oriundo da sua determinação, que é devida a presença de espécies químicas, como os íons mercúrio, que despejadas sem nenhum tratamento podem ocasionar contaminações. A quantidade de íons mercúrio em soluções residuais de DQO excedem os limites máximos de concentração impostos pela resolução CONAMA N° 430 de 13/05/2011.

De acordo a CONAMA 430/2011, o valor máximo permitido para a concentração de mercúrio total, nos efluentes de qualquer fonte poluidora corresponde a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Segundo esta resolução os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta

ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem as condições, padrões e exigências dispostos na mesma e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2011).

Considerando o exposto, conclui-se que o tratamento de resíduos sólidos e efluentes líquidos contendo mercúrio, visando à remoção deste metal pesado, é de extrema importância.

1.1.4 Toxicidade

Na evolução humana, o uso da química e dos metais proporcionou saltos evolutivos. Entretanto, a utilização de metais como o mercúrio não obteve somente registros positivos, pois são altamente tóxicos e perigosos, além de que, seu manuseio e utilização devem ser de forma adequada e consciente.

O mercúrio é denominado um metal pesado e classificado como perigoso devido à sua toxicidade. Segundo Leite (2002) apud Vale *et al.*, (2011), os metais pesados uma vez lançados no ambiente, sofrem transformações químicas que podem resultar em espécies muito mais tóxicas do que os íons isolados, sendo este o caso dos íons de mercúrio, cuja toxicidade depende da forma química e do estado de oxidação.

Conforme Farias (2006) o mercúrio é considerado um dos metais mais perigosos no que diz respeito à contaminação ambiental e à saúde humana. Tal elemento é considerado acumulativo e não essencial para a vida, ou seja, não é um componente normal e presente nos tecidos de organismos vivos e sua ausência não causa nenhuma anormalidade conhecida, além de não participar de nenhuma atividade indispensável a qualquer organismo. Sua presença e acúmulo são, por outro lado, classificadas como prejudiciais aos fenômenos químicos e biológicos que suportam a vida.

O primeiro desastre ambiental mundial por contaminação com mercúrio ocorreu por volta das décadas de 50 e 60 em Minamata, localizada no sudoeste do Japão. Indústrias utilizavam o mercúrio como catalisador e o subproduto da produção era o composto orgânico metilmercúrio, classificado como um dos compostos que mais ataca e prejudica o ser humano. O subproduto era despejado irregularmente nos rios e ao ar livre, contaminando as águas e toda a biota marinha. Em decorrência do grande consumo de peixes na região, tal composto

era ingerido pela população. Rapidamente foi sendo alastrado, alcançando níveis epidêmicos, que resultaram em diversas mortes e doenças (KASPER, 2007).

No Iraque o uso de compostos mercuriais como fungicidas em sementes de alimentos, ocasionou problemas de saúde à população. Além desses acidentes, ocorreram diversos outros, que estão relacionados à toxicidade do mercúrio no meio ambiente (KASPER, 2007).

Conforme Micaroli *et al.*, (2000), a forma orgânica é extremamente tóxica, pois apresenta em sua cadeia química um grupo orgânico, tornando-a passível de se depositar rapidamente na corrente sanguínea e atacar drasticamente o sistema nervoso central de humanos e outros seres vivos. Em mulheres grávidas e com exposição intensa, o metilmercúrio, pode comprometer a formação cefálica do feto e ocasionar problemas cerebrais seríssimos.

A conversão de mercúrio para metilmercúrio acontece devido ao mercúrio participar de diversos processos químicos, físicos e fotoquímicos, que propiciam o seu acúmulo em ambientes aquáticos e/ou terrestres e a conversão do mercúrio elementar para metilmercúrio (MAGARELLI *et al.*, 2005). Segundo Wasserman (2001), o princípio dessa conversão é relativamente simples, pois devido ao mercúrio se encontrar em meios ricos em bactérias e/ou outros microrganismos que tem o mercúrio como elemento prejudicial, acabam assim, biologicamente desenvolvendo um mecanismo de defesa baseado na transformação do mercúrio elementar em um composto orgânico menos agressivo ao microrganismo, resultando deste processo, o metilmercúrio.

Devido ao ciclo do mercúrio, a poluição e ao fato dos ambientes aquáticos conterem muitas bactérias e microrganismos, é possível encontrar-se elevadas quantidades de metilmercúrio no ambiente. Sendo assim, tal composto é rapidamente acumulado pela biota aquática, nos tecidos dos peixes ou em alimentos marinhos, que em muitas regiões ocupam o topo da cadeia alimentar. Além do grande contato com o metilmercúrio, a idade e o tamanho do peixe também podem ter influencia na contaminação. As populações indígenas, ribeirinhas ou as que apenas consomem excessivamente peixes acabam se expondo mais a essa fonte de contaminação (MICARONI, 2000).

Além desse tipo de contaminação direta, que ocorre pela ingestão de alimentos contaminados existem diversas outras maneiras de absorção do mercúrio. Na forma líquida, caso seja ingerido é muito pouco absorvido pelo trato gastrointestinal, inversamente quando se trata do elemento na forma gasosa.

O mercúrio é altamente volátil e encontra-se na atmosfera como vapor. Portanto, está presente no ambiente e pode ser absorvido por vias pulmonares através de inalação, tornando-o uma fonte de contaminação mercurial maléfica ao ser humano. Após a absorção desse vapor contaminado, é levado dos pulmões para o sangue, sendo transportado por todo o organismo, acumulando-se nos rins, sistema nervoso central, fígado, medula óssea, vias aéreas superiores, pele, parede intestinal, glândulas salivares, coração, músculo, placenta entre outros (ZAFARIS, 1993; RODRIGUES 2011).

Segundo Souza (2000), quando o contato e a exposição ao vapor de mercúrio são de grande intensidade e altas concentrações, podem ser desencadeados os seguintes sintomas: fraqueza, fadiga, anorexia, perda de peso e perturbações gastrointestinais.

Outro aspecto que acarreta a contaminação é o contato direto do elemento com a pele, tal contato com mercúrio pode ocasionar uma intoxicação sistêmica aguda com evolução acelerada para o organismo. O contato de uma área ampla da pele poderá ocasionar uma intoxicação fatal. Um exemplo deste ocorreu devido à aplicação indevida de pó de brometo de mercúrio. Após 48 horas deste contato surgiram lesões cutâneas, com aspecto de necrose. A paciente foi colocada sobre tratamento e acompanhamento médico, mas a quantidade absorvida pela pele foi grande e após nove dias de tratamento a paciente não resistiu e veio á óbito. Casos como estes podem acontecer até mesmo com contatos diários com o mercúrio, principalmente pelo fato de que o elemento tem característica de ser acumulativo, e poder acarretar assim uma intoxicação fatal (CRAVO *et al.*, 2008).

A contaminação também pode ocorrer pela aplicação de produtos contendo o elemento, como por exemplo, pelo amálgama de mercúrio utilizado em restaurações dentárias, por banhos em rios contaminados, alimentos ou água também contaminada, ou ainda, por pessoas que são expostas regularmente, pois trabalham diretamente em contato com o elemento. A exposição fatal depende da forma ou estado de oxidação em que o mercúrio se encontra, da quantidade do elemento e do tempo de exposição.

1.1.5 Impactos ambientais resultantes do descarte de resíduos contendo mercúrio

Impacto ambiental negativo é a agressão, que sob diversas formas, pode prejudicar os ciclos naturais. Como já citado, um dos desastres ambientais de repercussão mundial aconteceu em Minamata, sudoeste do Japão, devido ao despejo de efluente contaminado com mercúrio, nos rios, visando simplesmente eliminar o resíduo que não teria mais utilidade para a indústria (KASPER, 2007).

Segundo Jimenez et al. (2004), indústrias e fábricas, entre outras fontes de poluição, lançam no ambiente efluentes líquidos com composição química bastante complexa, contendo diferentes tipos de compostos inorgânicos e orgânicos.

Quando o despejo não sofre nenhum tratamento ou remoção do elemento tóxico, a consequência disso é a poluição dos rios e a degradação da fauna e da flora e conseqüentemente do Homem, que se alimenta da biota marinha presente no rio contaminando.

Outro exemplo claro de como o mercúrio pode prejudicar o ambiente é o despejo ou acúmulo nos solos, pastos, fauna entre outros, contaminando diretamente a agricultura ou os animais. O mercúrio presente no solo pode escoar para os lençóis freáticos através do processo de lixiviação, contaminando diversos pontos de consumo de água potável (MAGARELLI *et al.*, 2005).

Segundo Felisberto (2009), o solo é considerado um agente isolador que se localiza entre a litosfera e a atmosfera, com grande capacidade de acumular íons mercúrio, normalmente inorgânicos. Contudo, os íons mercúrio podem ser acumulados no solo por um período de tempo de aproximadamente 100 anos e ocasionar desastrosas contaminações principalmente pelo processo já citado que é a lixiviação. Portanto, tal comportamento acontece como um ciclo, primeiramente ocorre o despejo no ambiente, em seguida o animal ou alimento agrônômico absorve o contaminante e logo depois nós os consumimos como um fluxo de cadeia normal, ou então, o mercúrio fica acumulado no solo e pela lixiviação escoa até os lençóis freáticos.

Conforme Martins *et al.*, (2004), os processos naturais de emissão do mercúrio para a atmosfera, como os ventos que podem suspender partículas do solo, intemperismos, ou ainda, emanações vulcânicas, podem contribuir para as emissões consideradas naturais do elemento

mercúrio. Entretanto, as principais fontes de mercúrio são de natureza antrópica, tais como, indústrias e queima de lixo. Um dos maiores problemas com a poluição da atmosfera é que pelas propriedades físico-químicas e meteorológicas as substâncias podem ser distribuídas ou redistribuídas para lugares inesperados. Em consequência disso, o elemento mercúrio na forma de vapor, pode localizar-se em lugares distintos daqueles onde foi emitido.

Portanto, o controle, tratamento e cuidado com as formas de contaminação do elemento mercúrio precisam ser encarados com seriedade, para que não ocorra aumento das fontes poluidoras na natureza devido imprudências que poderiam ser diminuídas ou exterminadas.

1.1.6 Procedimentos para recuperação

O controle efetivo da geração, armazenamento, tratamento, reutilização e transporte de resíduos classificados como perigosos é de extrema importância para a saúde do ser humano, proteção do ambiente, manejo dos recursos naturais e desenvolvimento sustentável (DALLAGO *et al.*, 2008).

Os resíduos químicos contendo mercúrio, tendo em vista a elevada toxicidade desse elemento, necessitam de tratamento e disposição final, adequados.

O tratamento e a destinação final apropriada desses resíduos necessitam ser uma prática constante, possuir severa fiscalização de órgãos responsáveis perante aqueles que geram tais resíduos e informações de como proceder corretamente na recuperação ou no descarte adequado (CARLETTO *et al.*, 2011).

Os processos de recuperação de metais pesados, como tratamento clássico de efluentes líquidos, envolvem processos analíticos e/ou físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O tratamento em unidades convencionais como reatores aeróbicos e anaeróbicos não é utilizado já que o mesmo não possibilita a remoção desses metais (JIMENES *et al.*, 2004).

Segundo Freeman (1997) apud Alves (2005), um desses tratamentos de efluentes é o de precipitação química na forma de hidróxidos metálicos. No caso de alguns efluentes, este se torna inviável, pois gera grande quantidade de lodos contaminados, ou ainda, pode prejudicar a separação de metais que possuem valor agregado.

Conforme Dallago *et al.*, (2008), o mercúrio pode passar por diversos processos analíticos, baseados em reações químicas de precipitação seletiva, com agentes precipitantes como cloreto (Cl^-), iodeto (I^-), brometo (Br^-) e sulfeto (S^{2-}). Tais agentes precipitantes podem ser empregados independentemente ou associados. A adição dos mesmos às soluções contendo mercúrio gera precipitados, cuja remoção depende de procedimentos de centrifugação ou filtração. Dallago *et al.* (2008), relataram ainda, que os íons iodeto e sulfeto quando comparados a outros agentes precipitantes para mercúrio, promovem maior remoção (> 99,5%).

Micaroni *et al.*, (2000), afirmaram que a utilização do sulfeto é de suma importância e que além do uso deste precipitante no tratamento de efluentes líquidos contendo mercúrio, o mesmo pode ser usado no tratamento de resíduos sólidos que contêm mercúrio.

A precipitação seletiva é um dos procedimentos mais usados na remoção do mercúrio presente em efluentes. Entretanto a remoção do mercúrio, também é eficiente, quando se utilizam reações de oxidação-redução com zinco metálico ou outros metais como agente redutor. Quando a solução residual é colocada em contato com Zn metálico, este provoca a redução espontânea do mercúrio. Além disso, o mercúrio possui a tendência de formação de amálgama, o que favorece a sua redução e separação (Martinez *et al.*, 2005).

A remoção do mercúrio pode ser realizada pela técnica de biossorção, que é baseada no uso de materiais de origem biológica capazes de agir como biossorbentes, na captação de mercúrio iônico. Microrganismos, tais como, microalgas, plantas e bactérias, entre outros, são capazes de gerar enzimas que inibem os efeitos do metal pesado na natureza, transformando-o em outros compostos ou até mesmo consumindo-os e eliminando-os do ambiente (PELCZAR *et al.*, 2008).

Os materiais adsorventes são cada vez mais utilizados em escala industrial. Exemplos de adsorventes são a fibra de coco, o bagaço de cana-de-açúcar e a serragem, entre outros, que possuem grande capacidade de adsorver metais. Além da vantagem da alta adsorção, outra capacidade significativa é o baixo custo e a disponibilidade. As zeólitas e outros produtos minerais, também possuem grande capacidade de retenção do mercúrio, colaborando muito para o tratamento de resíduos.

Segundo Jimenes *et al.*, (2004), com o intuito de que os resíduos que contêm mercúrio não sejam despejados inadequadamente no ambiente, algumas formas de tratamento foram desenvolvidas. Além dos métodos supracitados, existem outras técnicas eficientes como, eletrodiálise, osmose reversa e ultrafiltração, entre outras.

2 CRÔMIO

2.1 Ocorrência

O elemento químico crômio foi encontrado em meados do século XVIII, com características de um mineral de coloração laranja avermelhada. Anos mais tarde, descobriu-se que esse mineral era a crocoíta (PbCrO_4), a partir do qual era possível produzir o óxido de crômio (Cr_2O_3). Entretanto, com a finalidade de obter apenas o metal, isolando o crômio, utilizavam-se fornos de carvão que eram submetidos a altas temperaturas (SCHLLEMER, 2011).

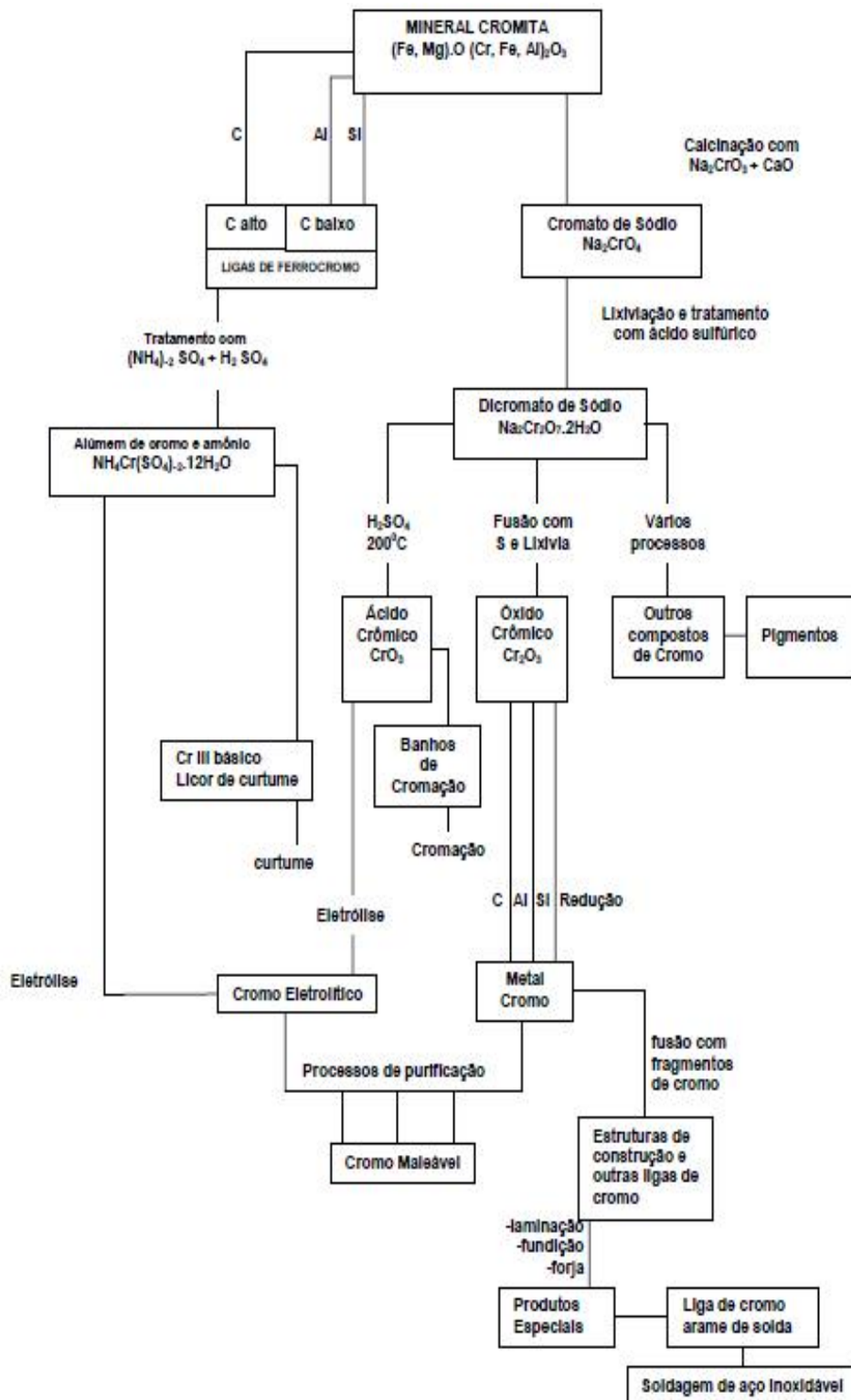
Após a descoberta, o crômio foi classificado como um metal pesado e atualmente é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeira e névoas vulcânicas. O composto de maior abundância é o minério cromita, cuja metade da produção mundial se dá na África do Sul (SAMPAIO *et al.*, 2005).

Segundo Sampaio *et al.* (2005), a cromita é o único mineral de crômio economicamente aproveitável. O crômio também é encontrado em vários minerais nas formas de óxidos e silicatos e não há conhecimento da ocorrência de crômio metálico na natureza. Isso se deve ao caráter oxidante da atmosfera e a elevada reatividade do crômio metálico com o oxigênio.

O fluxograma para a obtenção do crômio e de seus compostos, utilizado em escala industrial é apresentado na Figura 3. Os principais produtos de crômio (sais, óxidos e ligas metálicas) também são obtidos a partir do minério cromita, através de diferentes reações químicas.

Segundo Schllemer (2011), o crômio, comparado a outros metais, apresenta-se em diversos estados de oxidação, de -2 a +6, porém os mais comuns são o trivalente e o hexavalente. Os bivalentes e tetravalentes também são encontrados, mas apresentam menor importância.

FIGURA 3 - Fluxograma da produção de ligas metálicas e outros compostos de cromo (SILVA; PEDROZO, 2001).



Segundo Schllemer (2011) o íon Cr^{2+} ou cromoso é capaz de comportar-se como agente redutor, sendo facilmente oxidado pelo ar atmosférico à Cr^{3+} . Em solução, o íon Cr^{2+} exibe coloração azul. Já os íons Cr^{3+} ou crômicos, são estáveis e em solução exibem a coloração verde ou violeta. Existem também os compostos formados por ânions, como o cromato (CrO_4^{2-}) com coloração amarela ou o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de coloração laranja, nos quais o estado de oxidação do crômio é +6. Sendo assim, pode-se observar que a coloração é um método físico simples, sendo possível identificar o estado de oxidação em que o crômio encontra-se nas soluções (SCHLLEMER, 2011).

O crômio metálico e o Cr^{3+} não são reativos na atmosfera, diferentemente do Cr^{4+} que pode reagir com materiais particulados ou poluentes gasosos para formar Cr^{3+} . O crômio deposita-se no leito dos oceanos, solo ou é absorvido por animais e plantas.

2.2 Aplicações

Segundo Korzenowski *et al.*, (2006), o crômio foi um dos metais estratégicos a partir do século XX, quando se tornou crucial para a sobrevivência militar e bem-estar econômico de todas as nações industrializadas. Ultimamente é um dos mais importantes elementos para produção das modernas ligas metálicas e apresenta grande potencial na maioria dos desenvolvimentos tecnológicos. É amplamente usado na forma de liga com ferro para dar ao aço propriedades combinadas, de alta dureza, tenacidade e resistência aos compostos químicos e à corrosão, além de que, o crômio também é um dos principais constituintes do aço inoxidável.

Embora uma das grandes aplicações do crômio seja o seu emprego em aço inoxidável e ligas metálicas, o crômio também é utilizado em inúmeros outros processos industriais. Na forma do mineral cromita, é empregado nas indústrias de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos. Além disso, também se utilizam muito, os compostos de crômio na indústria química, como por exemplo, na indústria de galvanoplastia, em processos de eletrodeposição (CHEPCANOFF, 2001).

Segundo Jordão (1999), outra finalidade do crômio é em curtumes de couro. É utilizado geralmente o óxido crômico (Cr_2O_3), que é capaz de inibir a ação de microrganismos evitando a deterioração do couro, através do processo de curtição. Deste modo, a qualidade do couro está totalmente interligada com o uso do crômio em seu processo industrial. Quando se

relaciona com o aspecto bioquímico, o mais importante benefício é provavelmente a reação com as proteínas, pois no processo de curtimento, ocorre o entrelaçamento das protofibrilas, resultando na transformação do colágeno da pele, em couro.

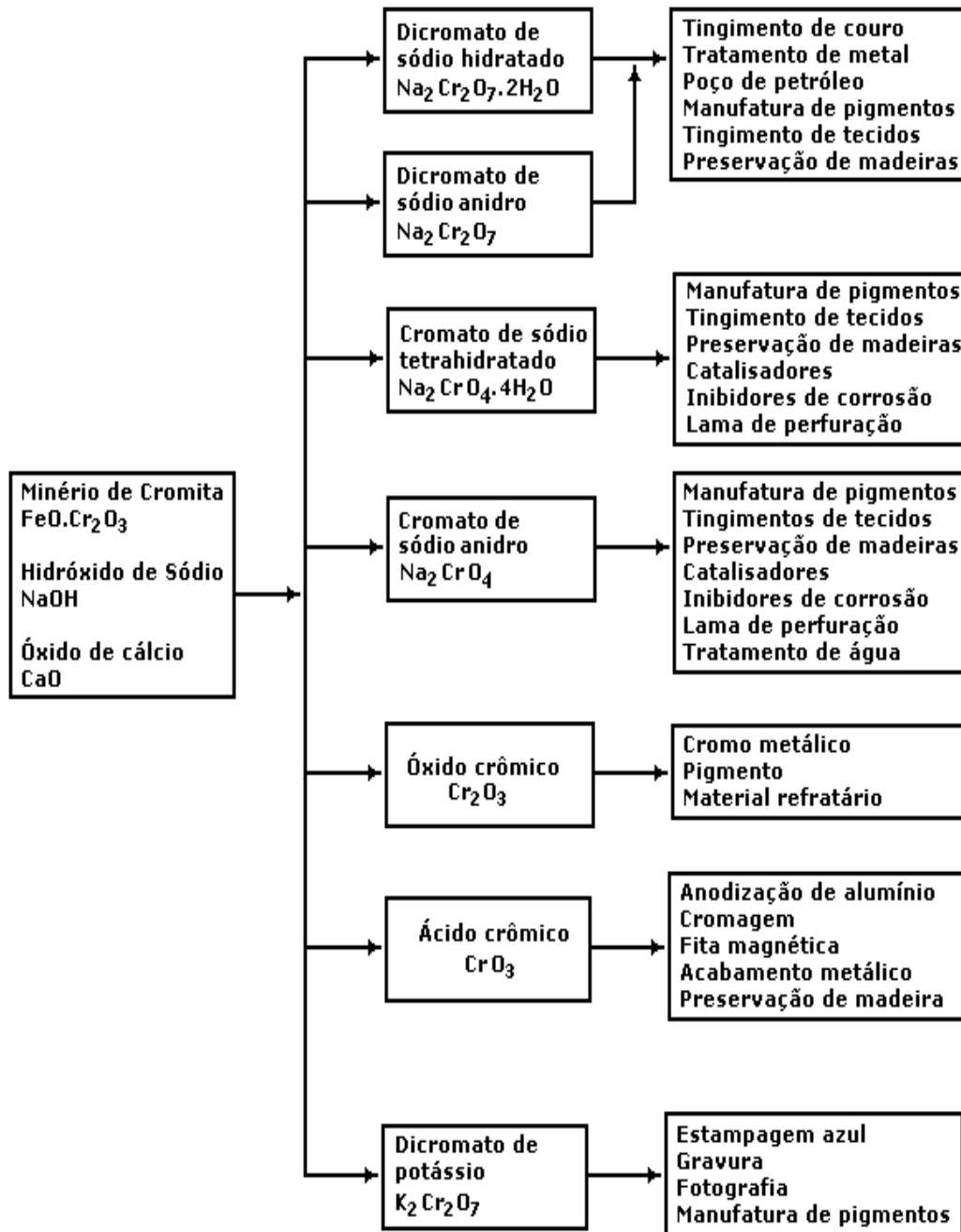
Existem outras inúmeras aplicações do óxido crômico, entre elas, a incorporação do mesmo em pigmentos inorgânicos, que por meio de uma sequência de tratamentos térmicos, em conjunto com outros óxidos, como por exemplo, os de ferro e de zinco, formam um pigmento marrom, muito utilizado no revestimento de materiais cerâmicos (MARCELLO, 2005).

Embora haja vários substitutos para o crômio em muitos usos do metal (o titânio e alumínio, por exemplo, substituem o crômio em certas ligas inoxidáveis e a magnesita nos revestimentos de fornos), tais alternativas ainda não se consolidaram como adequadas na maioria das aplicações práticas (CHEPCANOFF, 2001).

Além das indústrias, as universidades e centros de pesquisas também utilizam compostos de crômio em diversos procedimentos laboratoriais. Um exemplo é a solução de sulfocrômica empregada na determinação do carbono da biomassa microbiana em solos, matéria orgânica e limpeza de materiais e superfície de eletrodos.

Na Figura 4, encontram-se alguns produtos químicos que contêm crômio e suas principais aplicações.

FIGURA 4 - Produtos químicos que contêm crômio e suas principais aplicações (PAPP (1994) apud SAMPAIO *et al.*, (2005).



2.3 Principais resíduos contendo crômio

Nos curtumes a quantidade de resíduos contendo crômio é elevada, pois este é essencialmente utilizado para o processo do curtimento do couro. Tal atividade é considerada uma das principais fontes de resíduos perigosos, em razão da diversidade de poluentes gerados, e principalmente, do grande número de curtumes clandestinos no Brasil (JORDÃO, 1999).

O uso do crômio no setor metalúrgico, em siderúrgicas, na área agrônômica ou em outros processos industriais, também pode acarretar a geração de efluentes altamente impactantes para o ambiente.

Segundo Nolasco *et al.*, (2006), existe uma tendência na sociedade em considerar como impactante ao ambiente apenas as atividades que geram grandes quantidades de resíduos. No entanto, levando-se em conta o número elevado de pequenos geradores e o fato de seus resíduos serem de natureza variada, incluindo metais pesados, alerta-se quanto ao seu descarte adequado.

Em análises de DQO, um dos principais reagentes usados é o dicromato de potássio, que apresenta na sua composição crômio hexavalente, ou seja, crômio no estado de oxidação +6. Segundo Lauffer *et al.*, (1992) apud Carletto *et al.*, (2011) a demanda química de oxigênio é um dos principais parâmetros utilizados na determinação da concentração de matéria orgânica em amostras de efluentes líquidos. Entretanto, como resultado da determinação deste parâmetro tem-se uma solução residual que contém íons de metais pesados em quantidades suficientes para impactar negativamente o ambiente, caso tal solução seja descartada sem tratamento para remoção desses íons. Entre os íons de metais pesados presentes encontra-se o crômio, passível de ser recuperado.

A quantidade de íons de crômio em solução residual de DQO excede o limite máximo de concentração imposto pela resolução CONAMA 430/2011. De acordo com a esta resolução, o valor máximo permitido para a concentração de crômio total, nos efluentes de qualquer fonte poluidora corresponde a 1,00 mg de Cr L⁻¹.

Tendo em vista o exposto, conclui-se que a implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos, em laboratórios, indústrias ou locais que geram tais resíduos, deve ter como objetivo a recuperação, tratamento ou eliminação de forma adequada dos resíduos (SCHELLEMER, 2011).

2.4 Toxicidade

A toxicidade do crômio depende do seu estado de oxidação. Segundo Gomes (2005), os íons Cr^{6+} possuem efeitos cancerígenos e possivelmente o Cr^{5+} também. Os íons Cr^{3+} , entretanto, não apresentam implicações tóxicas. Outra característica do Cr^{3+} é que é um mineral essencial no metabolismo do Homem e faz parte do centro de biomoléculas que se encontram em pequeníssimas quantidades em nosso organismo, sua principal função está relacionada ao metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos graxos. Os alimentos muitas vezes são as fontes de crômio na quantidade necessária ao homem. Porém se houver excesso há grande risco de toxicidade (GOMES, 2005).

A principal via de absorção dos íons Cr^{6+} é a via respiratória. Esta espécie química pode provocar ulceração e perfuração nasal, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar (SILVA; PEDROZO, 2001). O contato com a pele causa dermatite alérgica e, mais raramente pode provocar ulcerações na pele com formação de cicatrizes ou perfurações.

Uma vez absorvido, o metal é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos, podendo se ligar à proteínas. O estado de oxidação é influencia na distribuição pelo sangue e na retenção nos órgãos, como pulmões, fígado, rins e baço (OLIVER, 2006).

2.5 Impactos ambientais resultantes do descarte de resíduos contendo crômio

Segundo Felisberto (2009), inicialmente acreditava-se que os produtos químicos lançados no ambiente seriam assimilados pela natureza ou o sistema os transformaria em substâncias de ocorrência natural não prejudicial, ou os próprios produtos químicos seriam diluídos em tal extensão que não poderiam ser atribuídos aos mesmos quaisquer riscos à vida.

Segundo Leite (2002) apud Vale *et al.*, (2011), os metais pesados são altamente reativos e podem originar uma variedade de compostos tóxicos. Uma vez lançados no ambiente, os metais pesados sofrem transformações químicas que podem resultar em espécies químicas muito mais tóxicas do que os íons isolados, como ocorre com o crômio cuja toxicidade depende da forma química e do estado de oxidação.

A vasta utilização de metais pesados como o cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resultam na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. Talvez um dos principais questionamentos atualmente esteja relacionado ao uso inadequado da química referindo-se aos danos e riscos ambientais causados pela geração de resíduos (KORZENOWSKI, 2006).

Os resíduos contendo metais pesados constituem hoje, no Brasil, motivo de preocupação das autoridades e órgãos ambientais, seja devido às quantidades que vem sendo geradas, seja pela carência de instalações ou locais adequados para o tratamento e destino final desses resíduos (OLIVER, 2006).

Tanto os solos como os cursos d'água, têm sido usados ilegalmente e inadequadamente como destino final para o descarte de resíduos gerados pela atividade humana. O aumento de resíduos no ambiente além de contaminar toda a biota também dificulta ainda mais a reciclagem natural e tem levado a situações críticas de deterioração do ambiente em certas regiões.

Muitos resíduos possuem características de alta toxicidade quando não são convenientemente tratados e simplesmente despejados em águas, aterros industriais ou ainda em locais diversos. Em ecossistemas aquáticos fluviais que recebem dejetos resultantes das atividades poluidoras, o cromo pode atingir o lençol freático, reservatórios ou rios que são as principais fontes de abastecimento de água. Ou ainda, o resíduo é degradado no solo, fazendo com que o cromo permaneça e possa ser absorvido por plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente ao homem, aos animais ou diversos seres vivos.

2.6 Procedimentos para recuperação

De forma a evitar que resíduos contendo esse metal sejam descartados no ambiente algumas formas de tratamento foram desenvolvidas e relatadas. Na literatura encontram-se várias técnicas para a remoção do 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, a adsorção de cromo utilizando bagaço de cana-de-açúcar e vários outros, como redução eletroquímica, osmose reversa e extração por solventes (GIOVANNINI *et al.*, 2007).

Segundo Machado *et al.*, (2011), por muitos anos o descarte inadequado de resíduos contendo cromo vinha sendo realizado nos corpos d'água sem nenhuma preocupação e segurança ambiental. Por imposição da legislação foram estabelecidos limites e condições para o descarte, constituída pela redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} e subsequentemente precipitação com a elevação do pH.

A precipitação é umas das formas mais simples e utilizadas para a remoção do cromo de efluentes. Segundo Vogel (1981) apud Schellemer (2011), um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado por ser cristalino ou coloidal pode ser removido através de filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado quando a solução se torna saturada com uma substância em particular.

Para a precipitação do cromo necessita-se da elevação do pH, com o uso de reagentes alcalinos como o hidróxido de sódio. Este procedimento é muito empregado devido à praticidade e por não exigir equipamentos sofisticados. No caso de alguns efluentes, esse procedimento não é viável, pois pode prejudicar a separação de alguns metais que têm valor agregado (GROMBONI, 2010).

Outra alternativa para a remoção do cromo que começou a ser muito utilizada, é o processo de bioadsorção, que faz uso de material de origem biológica como adsorvente, tais como, bactérias, fungos e algas. Dentre eles, as algas marinhas têm recebido maior atenção por apresentarem boa capacidade adsorvente, com a vantagem de serem encontradas em abundância (VEIT *et al.*, 2008).

A utilização de biomassa no tratamento de efluentes, por meio de processo de adsorção, também vem ganhando espaço no campo das pesquisas. Isto se deve ao fato de tratamentos convencionais possuírem um custo elevado, comparando com a biomassa, como a palha de milho, serragem, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros. Segundo Andreis (2011), para que um adsorvente tenha uma grande capacidade adsorvente, deve apresentar uma grande área superficial e estrutura altamente porosa, dependendo do tamanho dos poros, da distribuição dos poros e da natureza da superfície sólida.

Segundo Dabrowski (2001) apud Andreis (2011), os sólidos porosos mais representativos são o carvão ativado e as zeólitas que em escala industrial estão sendo os mais utilizados, por apresentarem muitas vantagens, como baixo custo e disponibilidade, assim como, fácil regeneração, estabilidade, fácil recuperação do íon metálico, entre outros.

A solução para os problemas relacionados aos resíduos está também na utilização de um processo ou tecnologia que vise o reaproveitamento dos metais contidos nesses resíduos.

Essa atitude proporcionará aos geradores uma redução de despejos no meio ambiente e reaproveitamento, conseguindo assim, reverter o crômio novamente para o processo. O reuso proporcionará além do benefício ambiental, uma diminuição de custos na compra de novas matérias primas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos para remoção do mercúrio e do cromo presentes na solução residual gerada na determinação da DQO, foram conduzidos no Laboratório de Química Analítica, situado no Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, FCAV/UNESP. Os ensaios foram realizados em capela, dotada de sistema para exaustão e lavagem de gases.

As determinações das concentrações de prata e mercúrio, por espectroscopia de absorção atômica, foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP e as análises de cromo no Laboratório Central da FCAV.

3.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados estão listados abaixo:

- ✓ Sulfeto de sódio sólido (Na_2S), procedência Impex;
- ✓ Hidróxido de sódio sólido (NaOH), procedência Synth;
- ✓ Solução concentrada de ácido nítrico (HNO_3), contendo 65%(m/m) de HNO_3 e $d = 1,41 \text{ kg/L}$, procedência Synth;
- ✓ Zinco metálico (Zn) em grânulos (20 mesh) procedência Dinâmica;
- ✓ Cobre metálico (Cu) em fios de 0,25 mm de diâmetro e cerca de 1 cm de comprimento;
- ✓ Solução tampão de $\text{pH} = 7,00$, procedência QEEL-Química Especializada Erich Ltda.;
- ✓ Solução tampão de $\text{pH} = 4,00$, procedência QEEL-Química Especializada Erich Ltda.

3.2 Equipamentos

A seguir estão listados os equipamentos utilizados:

- ✓ Balança semi-analítica, procedência Owa Labor, precisão de $\pm 0,001\text{g}$;
- ✓ pHmetro analógico, procedência Analion, modelo PM 604;
- ✓ Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, procedência Shimadzu, modelo AA 680, presente no Laboratório Central da FCAV/ UNESP Jaboticabal;

✓ Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, procedência GBC, modelo 932AA, presente no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras da USP de Ribeirão Preto;

3.3 Procedimento Experimental

Após a lavagem de todas as vidrarias usadas nos ensaios realizados e dos frascos nos quais foram armazenadas as amostras encaminhadas às análises por espectroscopia de absorção atômica, estes permaneceram em contato com solução de ácido nítrico 1:4, por cerca de 24 horas. Transcorrido este período todo o material foi enxaguado diversas vezes com água deionizada.

3.3.1 Caracterização da Solução Residual Bruta

A solução de residual das determinações de DQO foi coletada, em dezembro de 2011, junto ao laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa, situado no Departamento de Engenharia Rural de FCAV. O laboratório citado gera quantidade considerável desta solução residual, pois a determinação da DQO é uma análise de rotina realizada no laboratório, no qual são desenvolvidas pesquisas científicas na área de tratamento de águas residuárias oriundas de suinocultura. A solução estava armazenada em recipiente de plástico, ao abrigo da luz. Foram coletados cerca, 20 L de solução, gerados ao longo de aproximadamente três meses de trabalho.

O pH da solução residual bruta foi determinado potenciométricamente e as concentrações de prata e cromo foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, com atomização por chama. A concentração de mercúrio foi determinada por espectroscopia de absorção atômica por geração de vapor a frio, em solução contendo 50 mL de HCl 5 mol/L e 2 mL de SnCl₂ a 10%. A coloração da solução residual bruta foi determinada por inspeção visual.

3.3.2 Remoção do Mercúrio

Após a precipitação seletiva da prata, como AgCl, e remoção deste sólido, por decantação, permanecem no líquido residual íons mercúrio e crômio. Para remoção do mercúrio, foi testado o tratamento do líquido residual com sulfeto de sódio, Na₂S, que precipita os íons Hg²⁺, formando HgS, que é um sólido preto, pouquíssimo solúvel em meio aquoso.

Foram utilizados 100 mL do líquido residual oriundo da precipitação da prata, o qual é fortemente ácido (pH \cong 0,30). Numa etapa preliminar, testou-se o tratamento do mesmo com Na₂S sólido, sem ajuste prévio de pH, necessitando-se de elevada massa do precipitante (cerca de 20 g) para a precipitação quantitativa do mercúrio, uma vez que em meio ácido, parte significativa do sulfeto, combina-se com H⁺, gerando gás sulfídrico, H₂S. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Numa segunda etapa de testes, o líquido residual oriundo da precipitação seletiva da prata, teve o seu pH ajustado para cerca de 4,0, com a adição de hidróxido de sódio sólido (cerca de 53 g) e posteriormente foi tratado com Na₂S, visando a precipitação do mercúrio. Neste caso, a quantidade de sulfeto de sódio (cerca de 0,500 g) requerida à precipitação quantitativa do mercúrio foi bem inferior à quantidade de Na₂S usada nos testes preliminares supracitados.

Após a precipitação quantitativa do sulfeto de mercúrio, separou-se o sólido formado da fase líquida, por meio de filtração simples e encaminhou-se uma alíquota do filtrado para a determinação da concentração do mercúrio remanescente, por espectroscopia de absorção atômica.

Para a remoção do mercúrio também foi testada a redução do mesmo com zinco metálico, conforme procedimento proposto por Martinez (2005), e com cobre metálico. Foram realizados testes, nos quais 100 mL do líquido residual oriundo da precipitação da prata foram tratados com 10 e 20 g de zinco metálico, em grânulos, que permaneceram em contato com o líquido residual, por 24 horas, sob agitação. Realizou-se procedimento análogo utilizando 10 g de fios de cobre. Transcorridas 24 horas a mistura foi filtrada e 25 mL do filtrado foram encaminhados para determinação, por espectroscopia de absorção atômica, do teor de mercúrio remanescente. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.3.3 Remoção do Crômio

No líquido residual proveniente da remoção dos íons prata e mercúrio, ainda há íons crômio, que foram removidos, mediante o tratamento deste líquido com hidróxido de sódio sólido, até pH entre 10 e 11. O precipitado obtido foi separado da fase líquida, por filtração simples e 25 mL do filtrado foram encaminhados para a determinação da concentração de crômio remanescente, por espectroscopia de absorção atômica. As determinações da concentração de crômio foram realizadas no Laboratório Central da FCAV/ UNESP. Para as amostras, previamente tratadas com Zn ou Cu metálicos, visando à remoção do mercúrio. Também foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica as concentrações de zinco e cobre no líquido residual final.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Solução Residual Bruta

Na Tabela 1 a seguir são apresentados os resultados obtidos na caracterização da solução residual bruta coletada e submetida aos estudos realizados.

TABELA 1 - Resultados dos parâmetros avaliados para a solução residual bruta da determinação da DQO.

Parâmetros Avaliados	Solução Residual Bruta	Valores Estabelecidos na Resolução CONAMA 430/2011
Coloração	Verde	---
pH	0,30	5,0 a 9,0
Concentração total de Ag	2.337 mg L ⁻¹	0,1 mg L ⁻¹
Concentração total de Cr	1.006 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹
Concentração total de Hg	1.280 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹

Na Figura 5 a seguir, é possível observar o aspecto e a coloração da solução residual bruta, fotografada num béquer com capacidade para cerca de 250 mL de líquido. Embora os métodos de espectroscopia de absorção atômica forneçam a concentração total de uma dada espécie química, a coloração verde apresentada pela solução residual bruta sinaliza predominância de íons Cr³⁺ (verde) em relação a íons Cr⁶⁺, na forma de Cr₂O₇²⁻ (coloração laranja) ou CrO₄²⁻ (amarelo).

FIGURA 5 - Aspecto e coloração de 250 mL da solução residual oriunda da primeira coleta.



A resolução CONAMA N° 430 de 13/05/2011, dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a resolução CONAMA N° 357, de 17/03/2005, que 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 (BRASIL, 2011). Observando-se na Tabela 1 os valores de concentração para íons prata, cromo e mercúrio, presentes na solução residual, conclui-se que os mesmos excedem os valores máximos impostos pela CONAMA 430/2011. Conseqüentemente, o líquido residual de determinações de DQO, requer tratamento prévio, visando a remoção dos metais presentes no mesmo, até os limites de concentração impostos pela legislação e o ajuste do seu pH.

4.2 Remoção do Mercúrio

O tratamento da solução residual com sulfeto de sódio sólido (Na_2S), após remoção da prata na forma de AgCl , gerou um sólido preto (Figura 6), devido a reação de precipitação entre o mercúrio(II) e o sulfeto, equacionada a seguir:



Em meio fortemente ácido, os íons H^+ competem com os íons Hg^{2+} , pelo S^{2-} , conforme ilustram as equações 2.1 e 2.2 a seguir.



As equações 2.1 e 2.2 justificam o porquê de em meio fortemente ácido a quantidade de sulfeto de sódio, requerida para a precipitação quantitativa do mercúrio, ser muito elevada, assim como, a liberação de sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico, H_2S .

FIGURA 6 – Ilustração do sulfeto de mercúrio, HgS .



Tendo em vista o exposto, foram realizados ensaios nos quais se ajustou o pH da solução residual para 4,00, adicionado-se a mesma, hidróxido de sódio sólido. Nesta condição foi necessário apenas 0,500 g de Na_2S para promover a precipitação quantitativa do mercúrio, como HgS . Não se observou a evolução de gás. Os ensaios efetuados sem ajuste do pH, assim como, aqueles em que o pH foi ajustado, foram realizados em triplicata e após a remoção do sólido HgS , a concentração de mercúrio remanescente, foi determinada. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Observando-se os valores presentes na Tabela 2, conclui-se que o tratamento do líquido residual, com sulfeto de sódio, é eficaz, uma vez que reduz significativamente a concentração do mercúrio. Entretanto, é necessário o ajuste de pH, que propicia menor consumo de sulfeto e menos emissão de H_2S , que é tóxico e poluente.

TABELA 2 – Concentração de mercúrio remanescente na solução residual tratada com sulfeto de sódio sólido (Na₂S).

Amostra	Sem ajuste de pH	Em pH = 4,00
	C _{Hg} (mg/L)	C _{Hg} (mg/L)
01	0,00	0,00
02	0,00	0,00
03	0,29*	0,00
Média	0,00	0,00

*Excluído do cálculo da média.

Embora Micaroni *et al.*, (2000) sugeriram que soluções contendo íons Hg₂²⁺ e/ou Hg²⁺, tenham o seu pH ajustado para 10 com, por exemplo, solução de soda a 10%, para que posteriormente o mercúrio seja precipitado como HgS pela adição de solução contendo 20% de Na₂S, no presente trabalho optou-se por ajustar o pH para 4, visando a precipitação apenas do mercúrio, uma vez que em pH 10, os íons crômio, presentes na solução residual da determinação de DQO, também precipitam. A precipitação seletiva de cada íon facilita a recuperação e reutilização dos mesmos.

Dallago *et al.*, (2008), realizaram estudo relativo a extração e recuperação de prata e mercúrio presentes em solução residual de testes de DQO, contendo, segundo os autores: 1.249,1 mg de Ag/L; 956,0 mg de Hg/L e 350,7 mg de Cr/L. Os autores testaram diferentes agentes precipitantes para a precipitação seletiva da prata, do mercúrio e do crômio, sendo o íon sulfeto, um dos agentes precipitantes testados para o mercúrio. Os ensaios para a prata e o mercúrio foram conduzidos sem correção do pH, utilizando-se para a precipitação do HgS, solução de sulfeto de sódio 0,1 mol L⁻¹, que proporcionou remoção significativa (> 99,5%) do mercúrio, ou seja, a concentração desta espécie química passou de 958 mg/L para valor inferior a 0,03 mg/L.

Conforme discutido a adição de sulfeto a solução residual das análises de DQO, sem ajuste prévio do pH da mesma, visando o aumento do seu pH, requer quantidade significativa

de S^{2-} para precipitação quantitativa do mercúrio, gerando também uma maior quantidade de sulfeto de hidrogênio.

Para fins de comparação zinco e cobre metálicos, também foram testados na remoção do mercúrio. A Figura 7 ilustra o momento em que o zinco metálico é adicionado à solução residual bruta.

FIGURA 7 - Adição de zinco metálico na solução residual bruta.



Ocorre uma reação de oxidação-redução, na qual o zinco metálico oxida-se, promovendo a redução dos íons Hg^{2+} à mercúrio metálico (equação 3), que forma um amálgama (Figura 8) com o zinco metálico remanescente.



Observou-se a formação de uma lama branca (Figura 9) composta por sulfato de zinco ($ZnSO_4$), uma vez que o meio reacional é rico em sulfato, devido a presença de ácido sulfúrico.

Devido a espessa lama de sulfato de zinco, formada a partir do tratamento da solução residual com 20 g de Zn metálico, foram realizados ensaios reduzindo-se a quantidade de zinco adicionada para 10 g. Apesar da redução na quantidade de zinco metálico, observou-se

novamente a formação de uma espessa lama branca, em função da qual foi necessária a adição de água, para que fosse possível a solubilização desse sólido e a posterior remoção do amálgama Zn-Hg, misturado a lama inicialmente formada. Após a solubilização da lama formada por sulfato de zinco, a solução residual resultante foi encaminhada para a determinação da concentração do mercúrio remanescente.

FIGURA 8 - Amálgama de Hg-Zn.



FIGURA 9 - Sólido branco ($ZnSO_4$), oriundo do tratamento da solução residual com zinco metálico.



Os testes com zinco metálico foram realizados em triplicata e os resultados referentes a concentração do mercúrio remanescente no líquido residual do tratamento com zinco são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - Concentração do mercúrio remanescente na solução residual tratada com zinco metálico.

Amostra	Adição de 10 g de Zn	Adição de 20 g de Zn
	C _{Hg} (mg/L)	C _{Hg} (mg/L)
01	10,67	19,83
02	60,60	6,40
03	40,02	8,41
Média	37,10	11,55

Martinez *et al.*, (2005) relataram a utilização de zinco metálico para remoção do mercúrio presente em solução residual de determinação de DQO. O ensaio para remoção do mercúrio foi realizado com 1 L de solução residual bruta, após remoção da prata como AgCl. Foram utilizados 200 g de Zn/ L de solução, mantidos em contato por 24 horas, sob agitação. Segundo os autores, a concentração de mercúrio foi reduzida de 350 mg L⁻¹ para 0,05 mg L⁻¹.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 3, nos ensaios realizados com zinco metálico, a concentração de mercúrio remanescente no líquido residual, excede significativamente o limite de concentração legalmente permitido.

Os testes com fios de cobre foram realizados de forma análoga aos do zinco. O cobre metálico, assim como o zinco, quando em contato com íons Hg²⁺, oxida-se, promovendo a redução destes íons à mercúrio metálico (equação 4), que formará amálgama com o cobre metálico remanescente no meio reacional (Figura 11).



FIGURA 10 - Adição de fios de cobre a solução residual, visando à remoção do mercúrio.



FIGURA 11 - Mercúrio metálico amalgamado ao cobre.



Os resultados da concentração remanescente de mercúrio no líquido residual, após o seu tratamento com cobre metálico, são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - Concentração de mercúrio remanescente na solução residual tratada com cobre metálico.

Amostra	C_{Hg} (mg/L)
01	0,31
02	0,21
03	0,00
Média	0,17

Na Tabela 5 estão reunidos os resultados correspondentes a concentração remanescente de mercúrio (C_{Hg}) na solução residual da determinação da DQO submetida a diferentes tratamentos.

TABELA 5 - Concentração remanescente de mercúrio (CHg) em solução residual da determinação da DQO submetida a diferentes tratamentos

Tratamento para Remoção do Hg²⁺	C_{Hg} (mg/L)	% Remoção
Adição de 10 g de Cu	0,17	99,99
Adição de 10 de Zn	37,10	97,10
Adição de 20 g de Zn	11,55	99,10
Adição de 20 g de Na ₂ S (sem ajuste do pH)	< 0,01	99,99
Adição de 0,5 de N ₂ S (ajuste do pH para 4,0)	< 0,01	99,99

Comparando-se os dados apresentados na Tabelas 5, observa-se que o tratamento com cobre, quando comparado ao que foi realizado, nas mesmas condições reacionais, com o zinco metálico, resultou em concentrações menores de mercúrio. Entretanto, o tratamento com

sulfeto foi o que resultou nas menores concentrações de mercúrio. Apesar disso, o emprego dos metais testados, dispensa o ajuste prévio do pH da solução residual, não promove a emissão de gás tóxico, poluente e com odor extremamente desagradável, como é o caso do H_2S e possibilita que o mercúrio amalgamado ao Zn ou ao Cu, seja recuperado de forma relativamente simples, pois o aquecimento do amálgama, em condições e sistema apropriado para tanto, promove a volatilização do mercúrio metálico e após a condensação dos vapores liberados é possível o armazenamento do metal líquido, para posterior utilização.

4.3 Remoção do Crômio

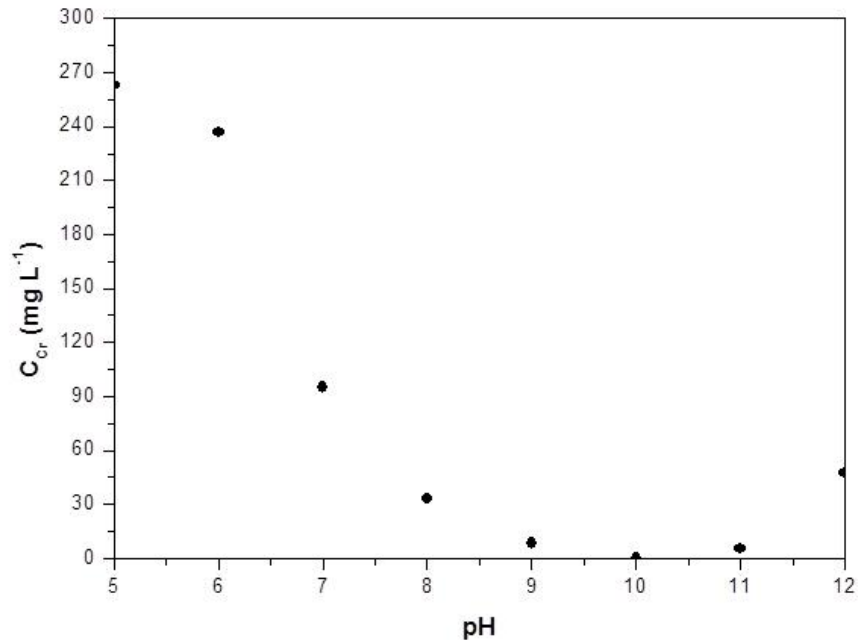
O líquido residual, resultante da remoção do mercúrio precipitado como HgS , foi tratado com $NaOH$ sólido para a remoção do crômio como $Cr(OH)_3$. Foram realizados ensaios no intervalo de pH entre 5 e 12, visando determinar o pH ótimo para a precipitação quantitativa do crômio. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Determinou-se a concentração do crômio remanescente no líquido sobrenadante.

Na Tabela 6, são apresentas as médias aritméticas das concentrações de crômio remanescente no líquido sobrenadante, em diferentes valores de pH, após precipitação do $Cr(OH)_3$.

TABELA 6 - Concentração do crômio remanescente na solução residual em função do pH da solução

pH da Solução	C_{Cr} (mg/L)
5,00	263
6,00	237
7,00	95
8,00	33
9,00	8,50
10,00	0,10
11,00	5,3
12,00	47,5

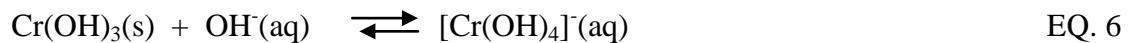
FIGURA 12 - Concentração do cromo remanescente na solução residual em função do pH da solução



A Figura 12 revela que o intervalo de pH entre 10 e 11, ou seja, $10,00 \leq \text{pH} < 11,00$, é ideal à precipitação quantitativa do cromo na forma de hidróxido de cromo(III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (equação 5).



Em pH superior a 11, o hidróxido de cromo(III), que é anfótero, é solubilizado, conforme ilustra a equação 6.



Em função dos resultados supracitados, as soluções residuais resultantes da remoção do mercúrio, conforme exposto no item 4.2, foram tratadas com NaOH sólido, até pH $10,4 \pm 0,1$, visando a precipitação quantitativa do cromo. Nos ensaios em que foram utilizados zinco e cobre metálicos, o líquido residual final contém íons destes metais que, em meio alcalino, coprecipitarão com o $\text{Cr}(\text{OH})_3$, nas formas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (branco) e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (azul), respectivamente.

FIGURA 13 - Adição de NaOH ao líquido residual do tratamento com sulfeto de sódio

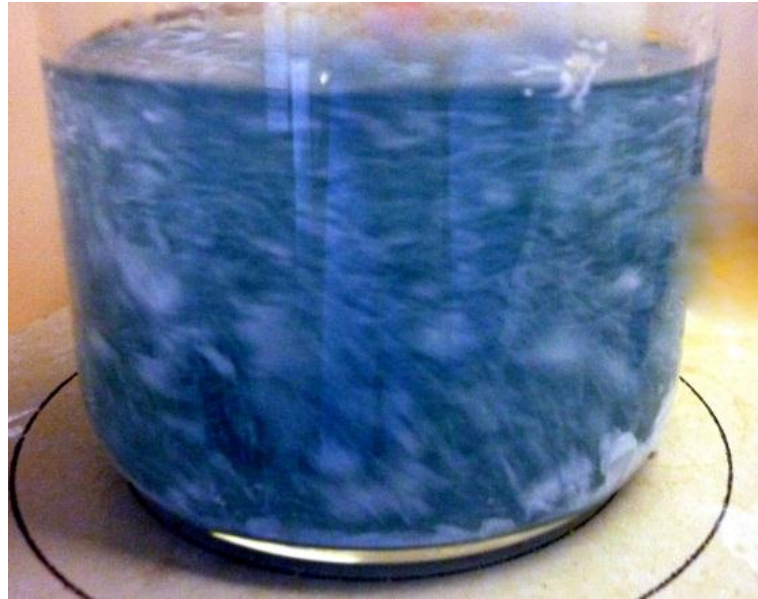


FIGURA 14 - Hidróxido de cromo(III) precipitado a partir do líquido residual do tratamento com sulfeto

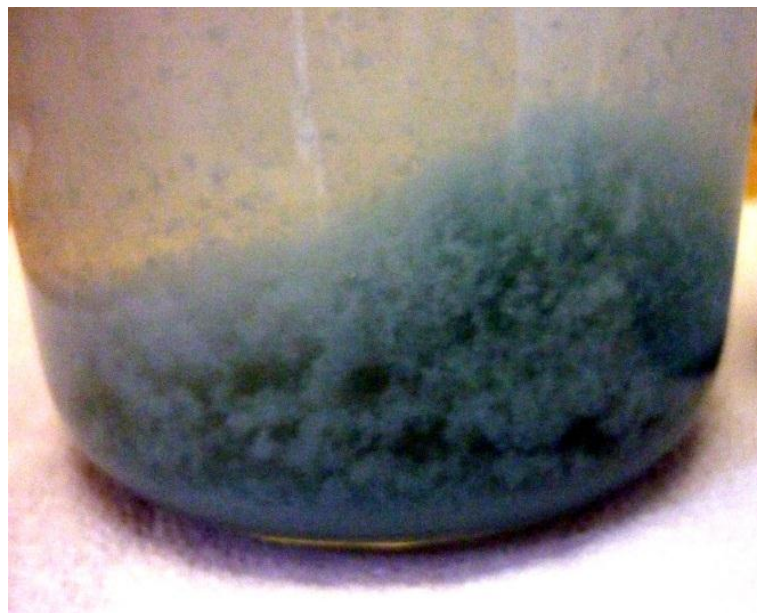


FIGURA 15 - Adição de NaOH ao líquido residual do tratamento com zinco metálico

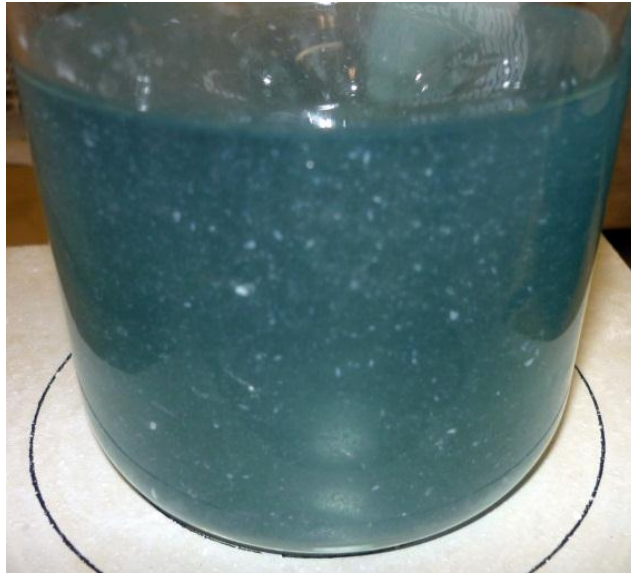


FIGURA 16 - Hidróxido de cromo(III) precipitado a partir do líquido residual do tratamento com zinco metálico

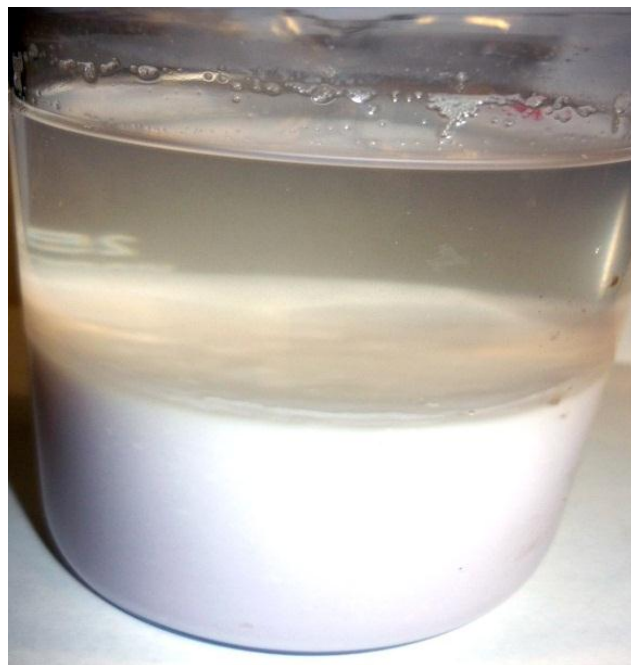


FIGURA 17 - Hidróxido de cromo(III) precipitado a partir do líquido residual do tratamento com cobre metálico



Na Tabela 7, são apresentas as médias aritméticas, das concentrações de cromo remanescentes, após precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

TABELA 7 - Concentração de cromo remanescente no líquido residual do tratamento com NaOH, até pH entre 10,3 e 10,5

Tratamento Prévio para Remoção do Hg^{2+}	C_{Cr} (mg/L)
Adição de 20 g de Na_2S , sem ajuste prévio do Ph	0,12
Adição de 0,5 g de Na_2S , ajuste prévio do pH para 4,0	0,10
Adição de 10 g de Zn	0,17
Adição de 20 g de Zn	0,24
Adição de 10 g de Cu	0,10

Observando-se os valores da concentração de cromo remanescente no líquido residual final, apresentados na Tabela 7, conclui-se que o procedimento empregado na remoção do

mercúrio, esteja o mesmo fundamentado no uso de S^{2-} , Zn ou Cu, na influencia na concentração de crômio no líquido residual final.

FIGURA 18 - Aspecto da solução residual final, após remoção da prata, do mercúrio e do crômio



Na Tabela 8 são apresentadas as concentrações remanescentes de zinco e cobre no líquido residual final. Teve-se a preocupação em determinar tais concentrações, pois Zn^{2+} e Cu^{2+} são íons de metais pesados que, assim como, a prata, o mercúrio e o crômio, apresentam limites de concentração legalmente impostos. De acordo com a resolução CONAMA Nº 430/2011, a concentração do cobre dissolvido e a concentração do zinco total no efluente de qualquer fonte poluidora não devem ultrapassar os seguintes limites: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Tais limites devem ser acatados, visando minimizar os impactos ambientais do despejo de efluentes que contêm tais espécies químicas.

TABELA 8 - Concentrações remanescentes de zinco e cobre no líquido residual final

Amostra	Adição de 10 g de Zn	Adição de 20 g de Zn	Adição de 10 g de Cu
	C_{Zn} (mg/L)	C_{Zn} (mg/L)	C_{Cu} (mg/L)
1	0,70	1,91	0,25
2	0,54	1,41	0,25
3	0,90	1,69	0,25
Média	0,71	1,67	0,25

Os resíduos sólidos (HgS , $Cr(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, amálgama Zn-Hg e amálgama Cu-Hg) provenientes dos ensaios realizados estão adequadamente e temporariamente armazenados, aguardando destinação apropriada.

5 CONCLUSÕES

O tratamento de soluções residuais de DQO, visando a precipitação seletiva dos íons Hg^{2+} e Cr^{3+} presentes na mesma, na forma de HgS e Cr(OH)_3 , respectivamente, é relativamente simples e viável.

Após a precipitação seletiva da prata, o tratamento do líquido residual com cobre, quando comparado ao que foi realizado, nas mesmas condições reacionais, com o zinco metálico, resultou em concentrações menores de mercúrio, que praticamente atenderam ao limite de concentração de mercúrio imposto pela CONAMA 430/2011.

O tratamento com sulfeto de sódio foi o que resultou nas menores concentrações de mercúrio. Apesar disso, o emprego dos metais testados, dispensa o ajuste prévio do pH da solução residual, não promove a emissão de gás tóxico, poluente e com odor extremamente desagradável, como é o caso do H_2S e possibilita que o mercúrio amalgamado ao Zn ou Cu, seja recuperado de forma relativamente simples, pois o aquecimento do amálgama, em condições e sistema apropriado para tanto, promove a volatilização do mercúrio metálico e após a condensação dos vapores liberados é possível o armazenamento do metal líquido, para posterior utilização.

A precipitação do cromo, na forma de Cr(OH)_3 , em pH $10,4 \pm 0,1$, reduziu a concentração do cromo para o valor limite legalmente aceito.

O líquido residual final, após remoção da prata, do mercúrio e, em especial do cromo, que é o responsável pela coloração apresentada inicialmente pelo efluente bruto, é incolor e requer ajuste de pH, para valores entre 5 e 9, para poder finalmente ser descartado.

6 REFERÊNCIAS

ALVES, L. C. Potencial treatment alternative for laboratory effluents. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 1650-1657, 2003.

AMADE, P.; LIMA, H. M.; Desenvolvimento sustentável e garimpo – O caso do Garimpo do Engenho Podre em Mariana, Minas Gerais. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v.2, n. 62, p. 237-242, 2009.

ANDREIS, F.; Redução dos Níveis de Cromo em Águas Residuais Utilizando *Saccharomyces Cerevisiae* como Bioadsorvente, 2011. Trabalho de Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, escola de engenharia, departamento de engenharia química, Porto Alegre, 2011. Disponível em:
<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/36914/000793022.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 15 Out. 2012.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbicos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295-304, 2006.

BRASIL. CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Ministério do Meio Ambiente**, Resolução CONAMA Nº 357/2005, 2005. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 de mar. de 2012.

BRASIL. CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Ministério do Meio Ambiente**, Resolução CONAMA Nº 430/2011, 2011. Disponível em: <
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 29 de nov. de 2012.

CAMPOS, T. N.; STEAGALL, L. Observação da emissão de vapor de mercúrio com técnica do sulfeto de selênio. Parte II. Correlação entre a proporção do mercúrio e a área do halo. **Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent.**, v. 5, n. 42, p. 311-315, 1988.

CATHARINO, M. G. M. Análise de mercúrio e selênio em materiais biológicos pelo método de análise por ativação com nêutrons. 2002. Dissertação de Mestrado – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em:
<http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marilia%20Gabriela%20Miranda%20Catharino_M.pdf>. Acesso em: 20 de jul. de 2012.

CARLETTO, D. L. C.; KALINKE, C.; RODRIGUES, B. M. Recuperação de metais pesados oriundos de análises de demanda química de oxigênio (DQO), como contribuição ao processo de gestão de laboratórios de ensino, pesquisa e prestação de serviços do UTFPR – Campus Pato Branco. **Synergismus scyentifica UTFPR**, Pato Branco, v. 6, n. 1, 2011. Disponível em: <<http://revistas.utfpr.edu.br/pb/index.php/SysScy/article/view/1299/829>> Acesso em: 29 de abril de 2012.

- CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**, 2001. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Vera%20Chepcanoff_M.pdf> Acesso em: 12 set. de 2012.
- CRAVO, M.; VIEIRA, R.; GONÇALO, M.; FIGUEIREDO, A. Intoxicação aguda por mercúrio inorgânico aplicado na pele. **Med. Cutan. Iber. Lat. Am.** v. 6, n.36, p. 296-298, 2008.
- DALLAGO, R. M.; LUCCIO, D. 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, 2008.
- DEGAKI, A. Y.; MINGUES, L. C. C.; ZACCOLER, M.; LEAL, V. C. Reutilização e reciclagem de componentes elétricos e eletrônicos utilizados na FEEC. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, v. 5, n. 2, p. 1-5, 2009. Disponível em: <<http://sistemas.ib.unicamp.br/be310/index.php/be310/article/viewFile/193/142>> Acesso em: 02 Set. 2012.
- FARIAS, L. A. **Avaliação do conteúdo de mercúrio, metilmercúrio e outros elementos de interesse em peixes e em amostras de cabelos e dietas de pré-escolares da Região Amazônica**, 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/.../LucianaFarias.pdf> Acesso em: 15 Jul de 2012.
- FELISBERTO, R. **Teor de mercúrio em solos do Rio Grande do Sul**, 2009, 98 f. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/26585>> Acesso em: 10 jun de 2012.
- GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BONILLA, S.H.; VENDRAMETO, O. **Nosso cromo de cada dia: benefícios e Riscos**. Apostila do Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista. Disponível em: <<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>> Acesso em: 22/abr/2011.
- GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A.; SECCO, V. 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, p. 10-15, 2007. Disponível em: <http://www.rbciamb.com.br/images/online/08_artigo_2_artigos124.pdf>. Acesso em: 15 out. 2012.
- GRIGOLETTO, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; MUÑUZ, S. I. S.; ALBERGUINI, L. B. A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica. **Ciência & Saúde Coletiva**, Brasil; n. 13, p.533-542, 2008.

- GROMBONI, C. F.; DONATI, L. G.; MATOS, W. O. M.; NEVES, E. F. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Evaluation of metabisulfite and a comercial steel wool for removing chromium(VI) from wastewater. **Environmental chemistry letter**, v. 8, n. 1, p. 73-77, 2008
- GOMES, M. R.; ROGERO, M. M.; TIRAPEGUI, J. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, Rio de Janeiro. v. 11, n. 5, 2005.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CRVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.
- JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, n. 22, p. 47-52, 1999.
- KASPER, D.; BOTARO, D.; PALERMO, E. F. A.; MALM, O. Mercúrio em peixes – fonte e contaminação. **Oecol. Bras.**, v 11, n. 2, p. 228-239, 2007. Disponível em: < <http://www.oecologiaaustralis.org/ojs/index.php/oa/article/view/182/108>> Acesso em: 24 de jul. de 2012.
- KORZENOWSKI, C.; BRESCIANI, L. C.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; Recuperação de banhos de cromo(VI) pela técnica de eletrodialise. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 3, p.22-26, 2006.
- LACERDA, L. D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova**, v. 2, n. 20, p. 196-199, 1997.
- LIMA, R. B.; SOBRAL, L. G. S.; LEITE, S. G. F.; FERNANDES, A. L. V. **Utilização de Sargassum sp. in natura na remoção de mercúrio de efluentes líquidos da indústria soda-cloro**, 2003, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: < <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2003-011-00.pdf>> Acesso em: 16 maio de 2012.
- MACHADO, J. M. C.; OLIVEIRA, L. M. C. P. E.; KAMOGAWA, M. Y. Reciclagem do crômio de resíduos químicos provenientes da determinação de carbono oxidável em fertilizantes orgânicos. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 131-134, 2011.
- MARCELLO, R. R.; PETERSON, M. **Incorporação do lodo obtido no tratamento de drenagem ácida de mina de carvão na composição de pigmentos inorgânicos**, 2005. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2005.
- MAGARELLI, G.; FOSTIER, A. H. Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara de fluxo dinâmica: Aplicação na Bacia do Rio Negro. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 968-974, 2005.
- 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 (Science & Engineering Journal)**, v.2, n. 15, p. 73-76, 2005.

MARTINS, P. A. A. T. **Doseamento do mercúrio total e de derivados orgânicos de mercúrio em amostras de cadáveres - Estudo de dois casos**, 2007. Dissertação de Mestrado em forenses - Faculdade de Medicina da Universidade do Porto, Porto, 2006. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/21986/2/Tese%20Paula%20Triunfante.pdf>> Acesso em: 02 mar. 2012.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F.; Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 4, n. 23, p. 487-495, 2000.

NASCIMENTO, S. ELIZABETH.; CHASIN, M. A. A.; Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos. **Série cadernos de referência ambiental**, 2001, v. 5, Salvador, 2001.

NOLASCO, F. R.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em universidades: análise crítica e recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 118-124, 2006.

OLIVIER, S. **Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico: Recuperação e reciclagem**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, centro de filosofia e ciências humanas, departamento de ciências geográficas, Recife, 2006.

PELCZAR JUNIOR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicacoes**. 2.ed. Sao Paulo: Pearson Makron Books , 1997. v. 1. 524 p.

PIERIN, A. M. G.; JUNIOR, D. M. Como avaliar a calibração dos aparelhos de medida da pressão arterial. **Ver. Bras. Hipertens.** v. 7(4), p. 399-400, 2000. Disponível em: <<http://departamentos.cardiol.br/dha/revista/7-4/017.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2012.

PIRES, D. P. L.; AFONSO, J. C.; CHAVES, F. A. B. A termometria nos séculos XIX e XX. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 101 - 114, 2006.

POLANCO, S. L. C. **A situação da destinação pós-consumo de lâmpadas de mercúrio no Brasil**, 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007. Disponível em: <www.maua.br/arquivos/.../h/1dcf0e342efb1608be61ab2cb742b602> Acesso em: 22 Ago. 2012.

RODRIGUES, E.; LAVORATO, L. M. O.; NOVAIS, R. C. D.; BUSSAMANN, L. Z.; MENDES, M. E.; SUMITA, N. M. O laboratório clínico livre de mercúrio. **Bras. Patol. Med. Lab.**, v. 47, n. 3, p. 211-216, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jbpm/v47n3/v47n3a03.pdf>>. Acesso em: 01 set. 2012.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PAIVA, P. R. P. **Cromita**, 2005 Comunicação

Técnica elaborada para Edição do Livro - CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <
<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-133-00.pdf> > Acesso em: 15 set. 2012.

SCHLLEMER, M. A. **Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo**, 2011. Trabalho de Graduação de Curso. Faculdade Tecnológica do Paraná, Pato Branco, 2011.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. **Série cadernos de referência ambiental**, 2001, v. 5, 2001.

SOUZA, J. R.; BARBOZA, A. C.; Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônica. **Química Nova na Escola**, n. 12, p. 3-7, 2000.

VALE, S. M.; ABREU, V. K.; GOUVEIA, T. S.; LEITÃO, C. R.; SANTAELLA, T. S. Efeito da toxicidade de Cr (VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentosso *Aspergillus niger* isolado de efluente industrial. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 237-244, 2011.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; KLEN-FAGUNDES, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo. **Estudos Tecnológicos CS**, v. 4, n. 2, p. 88-104, 2008.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. O Ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & Vida**, v. 2, n.1/2, p. 46-53, 2001. Disponível em: <
http://www.unifesp.br/reitoria/residuos/curiosidades/o_ciclo_do_Hg_no_ambiente_amazonic_o.pdf > Acesso em: 07 Jun 2012.