

2011/2  
int



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Conclusão de Curso  
Bacharelado em Química

**Desenvolvimento de estratégias de  
tratamento de resíduos das  
determinações dicromatométrica e  
permanganimétrica de ferro em  
minério, produzidos nas aulas práticas  
de Química Analítica do DQ/UFMG**

Ana Paula Rodrigues

Belo Horizonte  
Dezembro de 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
MONOGRAFIA DE BACHARELADO**

**ANA PAULA RODRIGUES**

**Desenvolvimento de Estratégias de Tratamento de Resíduos das Determinações Dicromatométrica e Permanganimétrica de Ferro em Minério, Produzidos nas Aulas Práticas de Química Analítica do DQ/UFMG.**

**BELO HORIZONTE – MG**

**2010**

**Desenvolvimento de Estratégias de Tratamento de Resíduos das Determinações Dicromatométrica e Permanganimétrica de Ferro em Minério, Produzidos nas Aulas Práticas de Química Analítica do DQ/UFMG.**

Monografia de graduação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Química com ênfase Tecnológica pelo Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

**Autora: Ana Paula Rodrigues**

**Orientador: Fernando Barboza Egreja Filho**

**BELO HORIZONTE – MG**

**2010**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos alunos universitários, aos profissionais da área e a toda comunidade da Universidade Federal de Minas Gerais.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha existência e por tantas graças concedidas durante toda minha caminhada nesta vida.

Agradeço a todos meus familiares, amigos, colegas e professores que me acompanharam durante a elaboração deste trabalho.

Em especial, agradeço ao meu professor orientador, Dr. Fernando Barboza Egreja Filho, que se dedicou incondicionalmente para que esta monografia se tornasse possível.

Agradeço também aos professores Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira e Dr. Valmir Fascio Juliano pelas orientações e auxílio prestados.

Agradeço ao Gustavo e a Sandra pela realização das análises de absorção atômica e ao Marley pelas análises de CHN.

Agradeço ainda ao meu parceiro, companheiro, amigo e noivo, Elton, que esteve presente ao meu lado durante toda dissertação deste trabalho.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	01
1. INTRODUÇÃO .....	02
2. OBJETIVOS .....	05
2.1. Objetivos gerais .....	05
2.2. Objetivos específicos .....	05
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	06
3.1. Precipitação e Coprecipitação .....	07
3.2. Adsorção .....	08
3.2.1. Adsorção Não Específica .....	09
3.2.2. Adsorção Específica ou Quimiossorção .....	11
3.2.3. Adsorção de Metais Pesados .....	12
3.3. Remoção de Fosfato .....	13
3.4. Vermicomposto .....	13
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	16
4.1. Amostras .....	16
4.2. Reagentes .....	17
4.3. Caracterização dos Resíduos .....	17
4.3.1. Precipitação de Hidróxidos e Coprecipitação dos Metais nos Hidróxidos de Fe, Mn, Cr, Sn e Ba .....	18
4.3.2. Determinação do Teor de Fosfato no Resíduo sem Tratamento e no Resíduo Tratado em Diferentes Valores de pH em Função do Tempo de Agitação .....	19
4.4. Refinamento do Tratamento dos Resíduos .....	21

4.4.1. Determinação de Fosfato .....	21
4.4.2. Determinação do Volume da Lama Produzida Após a Adição de Ferro aos Resíduos .....	23
4.4.3. Determinação do Teor de Metais nos Resíduos Após Tratamento com Vermicomposto .....	24
4.4.4. Caracterização do Vermicomposto .....	24
4.4.5. Análise elementar da amostras tratadas por fluorescência de Raios-x de Energia Dispersiva (EDX) .....	27
4.4.6. Resumo dos procedimentos .....	27
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
5.1. Remoção de Metais e Fosfato do Resíduo por Precipitação/ Coprecipitação com Elevação de pH e Agitação de 30 minutos e 24 horas .....	29
5.1.1. Remoção dos Metais no resíduo da dicromatometria.....	29
5.1.2. Remoção de Fosfato .....	39
5.2. Tratamento em pH 7,0 com Adição de Ferro .....	41
5.2.1. Remoção de Fosfato e dos metais.....	41
5.3. Teores de Metais e Fosfato nos Resíduos Após Precipitação em pH 7,0, com Posterior Adsorção em Vermicomposto .....	47
5.4. Considerações Finais .....	51
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>54</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>56</b>

## RESUMO

A intensa degradação ambiental e a possibilidade de extinção de alguns recursos naturais em diversas localidades do planeta têm despertado no homem uma grande preocupação com a preservação do meio ambiente. Diferentemente da indústria, que tem como principal característica a grande quantidade de resíduos, de baixa complexidade, provenientes de sua linha de produção, as Instituições de Ensino e Pesquisa produzem um baixo volume de resíduos, mas com uma maior complexidade em sua composição e que historicamente tem sido despejado na rede de esgoto doméstico. Nas aulas práticas do curso de Química da UFMG é produzida uma quantidade significativa de resíduos, sendo os oriundos das aulas práticas de dicromatometria e permanganimetria especialmente tóxicos, pelo baixo pH, elevada acidez e presença de uma série de elementos tóxicos em elevadas concentrações.

O presente trabalho se propôs a otimizar metodologias de remoção dos metais Fe, Ba, Sn, Cr e Mn, além do ânion fosfato por precipitação/coprecipitação pela elevação do pH com NaOH, com e sem a adição de  $\text{Fe}^{3+}$  e precipitação/coprecipitação, seguidas de adsorção dos cátions metálicos remanescentes na solução em vermicomposto (húmus de minhoca). Foram avaliados diferentes valores de pH final; diferentes tempos de contato com a solução mãe; diferentes proporções molares Fe/P, no caso da adição de  $\text{Fe}^{3+}$  extra e diferentes relações de massa e volume (m/v) e tempos de agitação nos experimentos de adsorção.

Todas as condições testadas apresentaram capacidade de remoção de metais e fosfato, sendo que as mais eficientes foram a elevação do pH para 7,0 seguido de adsorção em vermicomposto e elevação do pH para 7,0 com adição de Fe para atingir as proporções molares Fe/P de 2 e 3. Nessas condições, as remoções foram, em todos os casos, maiores que 99,9%, ficando os teores remanescentes abaixo dos limites estabelecidos pela resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. A exceção foi o Mn, do resíduo de permanganimetria que, embora tenha reduzido sua concentração de cerca de  $2100 \text{ mg L}^{-1}$  para cerca de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , ainda ficou superior ao valor estabelecido pela resolução, que é de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ .



## 1. INTRODUÇÃO

A intensa degradação ambiental e a possibilidade de extinção de alguns recursos naturais em diversas localidades do planeta têm despertado no homem uma grande preocupação com a preservação do meio ambiente.

Em se tratando de resíduos líquidos, inicialmente os debates e esforços se concentraram no gerenciamento do esgoto doméstico e industrial. A partir de 1990, no Brasil, com a realização do primeiro Encontro Brasileiro de Química Ambiental, na UNICAMP, o gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil começou ser discutido.

Diferentemente da indústria, que tem como principal característica a grande quantidade de resíduos, de baixa complexidade, provenientes de sua linha de produção, as Instituições de Ensino e Pesquisa produzem um baixo volume de resíduos, mas com uma maior complexidade em sua composição<sup>1</sup>. Como agravante, historicamente, esses resíduos eram despejados na rede de esgoto comum (doméstica), sem nenhum tratamento, o que impacta profundamente os corpos d'água receptores e as estações de tratamento biológico que não são preparadas para este tipo de efluente.

Nas aulas práticas do curso de Química da UFMG é produzida uma quantidade significativa de resíduos. Nos últimos anos, a UFMG, em parceria com a COPASA, desenvolveram um programa de adequação das redes de coleta de esgotos do Campus Pampulha. O objetivo deste programa é implementar interceptores de recolhimento dos resíduos líquidos em todas as unidades, acadêmicas e administrativas, além de interligações internas.

Com a instalação dos interceptores, todo o esgoto produzido na Universidade será coletado, diminuindo ao máximo a carga poluidora e seguindo para a Estação de Tratamento de Esgoto do Onça<sup>2</sup>. Porém, enquanto este projeto não é finalizado, qualquer rejeito que seja descartado nas pias dos laboratórios vai direto para rede de esgoto que é despejado no córrego Engenho Nogueira. Logo, os resíduos produzidos nas aulas práticas não podem ser descartados sem um tratamento adequado, pois trazem risco de grandes prejuízos ao meio ambiente.

Os resíduos podem, de maneira correta, ser tratados de forma a serem reaproveitados como insumos nas mesmas aulas em que foram gerados. Além de

trazer benefícios ao meio ambiente, levaria a uma maior economia, pois estes mesmos descartes possuem materiais de elevado custo, e que se não forem reaproveitados levarão, inevitavelmente, ao consumo de mais reagentes, elevando o custo e a quantidade de descarte não tratado.

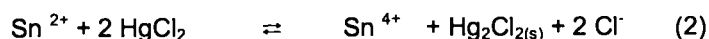
Nas disciplinas práticas de Análise Quantitativa<sup>3</sup> e Química Analítica I e F, oferecidas pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, são gerados semestralmente aproximadamente 65 litros de resíduos nas aulas envolvendo a permanganimetria e dicromatometria. Estes resíduos vêm sendo armazenados e já se constituem um problema, dado o espaço que ocupam.

Na volumetria de oxirredução, a determinação do teor de ferro em minério de ferro é realizada pela permanganimetria e dicromatometria.

Nestes dois métodos ocorre inicialmente a pré-redução do ferro solubilizado da amostra de minério de ferro segundo a reação expressa na equação 1:



Um excesso de  $\text{Sn}^{2+}$  pode ser capaz de reduzir tanto o permanganato quanto o dicromato, sendo, portanto, removido pela adição de cloreto de mercúrio (II) antes da titulação:



As equações das reações de titulação, em meio ácido, do ferro com o permanganato de potássio e com o dicromato de potássio são respectivamente:



Analisando as reações acima citadas, verifica-se que o resíduo destas práticas, além de possuir uma acidez extremamente elevada, é composto pelos seguintes íons metálicos:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e ainda pequenas quantidades de  $\text{Ba}^{2+}$ , metal presente no indicador (difenilamina sulfonato de bário) utilizado na dicromatometria. Além desses íons metálicos, a utilização de ácido fosfórico nos dois métodos resulta em concentrações elevadas de fosfato, que é o principal responsável pela eutrofização de cursos d'água.

Como formadores de profissionais, e com o objetivo de levar aos estudantes a consciência da preservação ambiental, a Universidade tem a obrigação de buscar meios de tratamento eficazes destes resíduos. Neste sentido, vários já são os artigos e projetos encontrados na literatura buscando formas de gerenciamento de resíduos de aulas e atividades de pesquisa<sup>4-9</sup>. Verifica-se também uma tendência para não apenas o tratamento e disposição final do resíduo, mas o seu reaproveitamento como insumo<sup>10</sup>. O reaproveitamento, além de diminuir o descarte indevido, leva a uma boa economia de reagentes caros, muitos deles com metais pesados, que levariam a contaminações extremamente prejudiciais.

Portanto, é fundamental buscar soluções eficazes para um reaproveitamento destes resíduos, com a Universidade desempenhando um importante papel no desenvolvimento e aprendizado, mostrando que é possível reaproveitar insumos utilizados, diminuindo rejeitos que inevitavelmente acumulariam e poluiriam o ambiente<sup>11</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

O objetivo principal deste trabalho é estabelecer procedimentos eficazes e de baixo custo para tratar a parte líquida dos resíduos gerados nas aulas práticas de volumetria de oxirredução (permanganimetria e dicromatometria) e reaproveitar o produto desta descontaminação como amostra para as disciplinas práticas de Análise Qualitativa e Análise Quantitativa.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Constituem-se objetivos específicos do presente trabalho:

- a) Otimizar procedimentos de precipitação e, ou, coprecipitação dos metais do resíduo da determinação dicromatométrica e permanganimétrica de ferro em minério, variando condições de precipitação, tempo de contato com a solução-mãe visando à remoção dos contaminantes dos sobrenadantes líquidos;
- b) Caracterizar os diferentes precipitados e coprecipitados gerados, visando um conhecimento mais aprofundado dos processos químicos envolvidos;
- c) Otimizar condições de sorção dos metais dos resíduos em vermicomposto, buscando a elaboração de "filtros" para a remoção dos metais.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

A preocupação com a preservação do meio ambiente e a possibilidade de reciclagem de diversos materiais vem despertando no ser humano uma consciência mais crítica sobre suas atitudes em relação a este tema. A produção indiscriminada de resíduos associada a vários acidentes ambientais graves têm despertado na sociedade uma conscientização sobre os verdadeiros riscos da sobrevivência do homem no planeta<sup>9</sup>.

Não só as indústrias, geradoras de grande quantidade de resíduos, que buscam soluções e tratamentos para os mesmos. Desde 1990, as instituições brasileiras de ensino e pesquisa vêm discutindo amplamente o gerenciamento de resíduos nas Universidades<sup>8</sup>.

Seguindo esta tendência, atualmente várias Universidades têm desenvolvido planos de gerenciamento e reaproveitamento de seus resíduos. Alberguini et al.<sup>6</sup> desenvolveram uma experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos no campus universitário da USP de São Carlos. Já, Afonso et al.<sup>8</sup> em seu programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, propõem métodos de recuperação de elementos e preparo para descarte final. Dentre os elementos tratados, pode-se citar a prata, ouro, estrôncio, berílio, bário, cobre, cádmio, cromo, níquel, manganês, platina, chumbo e outros. O tratamento inicial dos metais se deu pela adição de NaOH até pH 7 e em seguida foram efetuados outros tratamentos mais complexos e específicos para cada elemento.

Apesar da rara fiscalização das agências estaduais de proteção ambiental nas grandes instituições de ensino, devido à pequena quantidade de resíduos gerados nas mesmas, é de fundamental importância que as Universidades adotem medidas quanto ao gerenciamento dos resíduos de seus laboratórios de ensino e pesquisa<sup>11</sup>. Esta conduta da Universidade desperta, não só nos alunos, mas também em toda comunidade a importância da conservação do meio ambiente, uma vez que a mudança de atitudes é um pré-requisito para implementação de um programa de gerenciamento de resíduos<sup>8</sup>.

### 3.1. Precipitação e Coprecipitação

Dentre as estratégias mais utilizadas para tratamento de resíduos de metais pesados, a adsorção e a precipitação dos metais, principalmente na forma de hidróxidos, tem sido a principal alternativa<sup>12</sup>.

O método mais comum na remoção de metais pesados em resíduos é a precipitação. Estes metais precipitam sob a forma de hidróxidos, por exemplo, pela adição de uma solução básica até pH correspondente à solubilidade mínima<sup>13</sup>.

Deste modo, vários são os trabalhos publicados que utilizam este método para o tratamento e disposição final dos resíduos químicos<sup>12, 14-16</sup>.

Dallago et al.<sup>14</sup> desenvolveram uma metodologia de precipitação seletiva para remoção de Hg, Fe, Cr e Ag utilizando não apenas hidróxido como agente precipitante, mas também os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ . A precipitação do Fe e do Cr com hidróxido de sódio em pH 12 levou a remoção destes metais nos resíduos das análises de DQO a valores inferiores aos recomendados pela legislação adotada.

Souza et al.<sup>15</sup>, trabalhando com o sobrenadante líquido originado nas aulas de volumetria de oxirredução do DQ/UFMG, utilizaram amônia e NaOH, em duas faixas de pH na obtenção de uma lama e verificaram que o ferro e o estanho eram completamente removidos, contudo, ainda restavam 20% do cromo e 26% do manganês, com níveis superiores aos permitidos pelo CONAMA e COPASA para lançamento em corpos d'água.

Como a precipitação requer a superação do produto de solubilidade dos hidróxidos, muitas vezes o que sobra em solução, embora pouco concentrado para precipitar, apresenta-se ainda muito acima dos valores permitidos pelos órgãos de fiscalização. Neste sentido, métodos de coprecipitação e adsorção de íons metálicos, em baixas e altas concentrações, podem ser a melhor solução.

A coprecipitação é um fenômeno no qual uma determinada espécie é retirada da solução sem que ela própria precipite, por não ter sido ultrapassado o seu produto de solubilidade. Essa coprecipitação pode se dar por oclusão, inclusão isomórfica e por adsorção superficial<sup>13</sup>. Segundo McBride<sup>21</sup>, a adsorção superficial pode ocorrer de forma inespecífica, por interações fracas como ligações de hidrogênio e interação eletrostática, ou de forma específica, pela formação de um complexo na superfície do sólido. Já a coprecipitação por oclusão ocorre quando uma espécie é aprisionada como imperfeição no interior dos cristais do precipitado.

Na coprecipitação por inclusão isomórfica o íon arrastado possui características tais que lhe permitem alojar-se na rede cristalina do precipitado, sem causar tensões e distorções apreciáveis, formando um cristal misto.

Os trabalhos citados a seguir apresentam formas de tratamentos análogas e importantes para o desenvolvimento da presente monografia.

Sousa<sup>16</sup>, visando à remoção de cálcio proveniente de efluentes de máquina de papel, avaliou métodos de precipitação com oxalato, coprecipitação/adsorção em hidróxido de ferro (III), alumínio e manganês na ausência e na presença de ácido húmico e de argila fosfatada. Os resultados mostraram que a precipitação com oxalato foi bem mais eficiente que os demais.

Garcia et al.<sup>12</sup> desenvolveram métodos de coprecipitação de Cd, Cu e Pb em hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, como agentes aglutinantes ou coletores. O resíduo estudado no presente trabalho já contém grandes quantidades de ferro, manganês e cromo, que pode dispensar, a princípio, a adição adicional de agentes coagulantes.

Assim, acredita-se que o desenvolvimento de métodos de precipitação e coprecipitação dos metais pesados do resíduo, além da utilização de outros materiais adsorventes, poderá resultar em processos eficientes de purificação desses mesmos resíduos.

### **3.2. Adsorção**

O processo de adsorção vem sendo muito utilizado como método de separação devido à sua alta seletividade em nível molecular<sup>17</sup>.

A adsorção é definida como um processo de acúmulo de uma camada superficial de um determinado elemento ou substância quando uma superfície sólida está em contato com uma solução, devido ao desequilíbrio de forças superficiais<sup>17,18</sup>. Neste processo, o termo adsorbato é associado à espécie que se acumula na fase sólida e o termo adsorvente é dado a esta superfície sólida ao qual o adsorbato se acumula.

Segundo Crispim<sup>17</sup>, Moreira<sup>18</sup> e outros autores<sup>19, 21</sup>, quando os íons são adsorvidos por meio de ligações covalentes, eles ficam mais fortemente retidos, sendo este processo conhecido com adsorção específica ou quimissorção. Porém,

quando os íons são adsorvidos por uma atração eletrostática, sua retenção se dá devido às forças físicas e este processo é definido como adsorção não específica.

### 3.2.1. Adsorção Não Específica

A adsorção eletrostática ou não específica é relativamente fraca e pouco estável. Neste processo, não há a formação de uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente, apenas uma retenção por atração eletrostática. Tanto os íons quanto a superfície apresentam-se hidratados e a aproximação é limitada (Figura 1). Os complexos formados são classificados como de esfera externa e a adsorção é chamada de eletrostática. Como exemplos podem-se citar os cátions trocáveis, como cálcio, magnésio, potássio e alguns ânions, como carbonato, nitrato e cloreto. Nesse fenômeno ocorre a formação de uma dupla camada de cargas, típica das partículas coloidais que apresentam cargas elétricas de superfície.

A adsorção eletrostática é classificada como não específica, uma vez que cátions competidores deslocam os cátions previamente adsorvidos sem nenhuma preferência, a não ser a densidade de carga do cátion e a concentração.

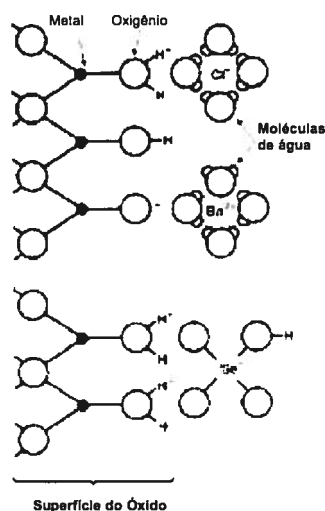


Figura 1 - Representação da adsorção eletrostática de cátions e ânions na superfície de um óxido. Fonte: Egreja Filho et al.<sup>19</sup>



A origem das cargas dos adsorventes se dá principalmente por substituição isomórfica de cátions de menor valência em estruturas de minerais de argila, e por protonação ou desprotonação das superfícies adsorventes, gerando cargas positivas ou negativas, respectivamente<sup>19, 21</sup>. Como exemplo podem-se citar a substituição de  $\text{Al}^{3+}$  no lugar do  $\text{Si}^{4+}$  em argilas silicatadas, que gera uma carga negativa, e a protonação e desprotonação de grupamentos ácidos/básicos de superfícies de óxidos e de compostos húmicos<sup>21</sup>.

O esquema apresentado na Figura 2 mostra que para óxidos de metais trivalentes em configuração octaédrica e para silicatos, o grupo hidroxila pode ser protonado e desprotonado, originando cargas positivas ou negativas.

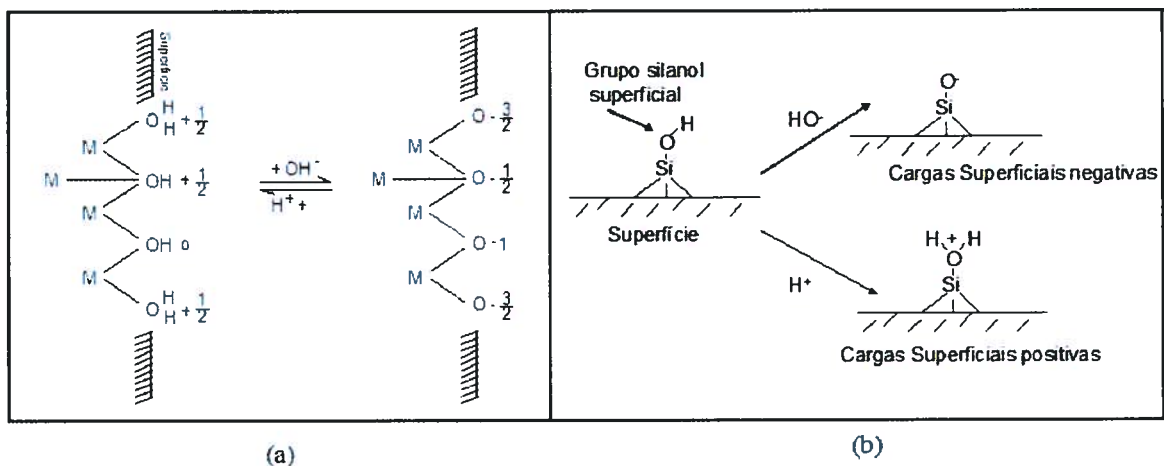


Figura 2 - Distribuição das cargas de grupamentos superficiais típicos de óxidos de metais trivalentes, em configuração octaédrica (a), e de silicatos (b), em valores extremos de pH. Fonte: Egreja Filho et al.<sup>19</sup>.

À medida que o meio se torna mais básico, aumenta a desprotonação da hidroxila superficial e mais negativas são as superfícies. Logo, à medida que o meio se torna mais ácido, aumenta a protonação na superfície do colóide, e a superfície se torna mais positiva.

Há vários fatores que podem afetar o processo de adsorção, dentre eles estão os tipos de estrutura dos poros, as propriedades dos adsorventes e dos

grupos funcionais, pH do meio, temperatura, tempo de contato e agitação<sup>17</sup>.

### 3.2.2. Adsorção Específica ou Quimiossorção

A adsorção específica, também chamada de quimiossorção e troca de ligantes, é aquela na qual ligações estruturais entre os íons envolvidos e a superfície das partículas sólidas do solo se formam<sup>17-21</sup>. Neste processo de quimiossorção, a formação de ligações covalentes entre os metais na superfície adsorvente e os grupos funcionais da solução ocorre com a perda parcial ou total da água de hidratação dos íons, formando complexos de esfera interna<sup>19, 20, 21</sup>.

A literatura descreve como exemplos de adsorbatos, em processos de adsorção específica em óxidos de ferro, os ânions polipróticos, como o fosfato e silicato<sup>21</sup> e muitos metais pesados, como Cu, Pb, Cd, Zn<sup>19,21</sup>.

A Figura 3a mostra um esquema de adsorção específica de Pb e Cu na superfície de um óxido genérico e a Figura 3b mostra a adsorção específica de fosfato em óxidos de ferro, com a formação de complexo monodentado. Observa-se que a ligação do metal na superfície se deu com a troca de ligantes  $-OH$  da superfície por  $-OPb$ , ou  $-OCu$ , e a liberação de água. Os mecanismos desse tipo de adsorção envolvem a substituição de íons  $H^+$  da superfície dos óxidos pelo íon metálico, formando complexos monodentados ou bidentados.

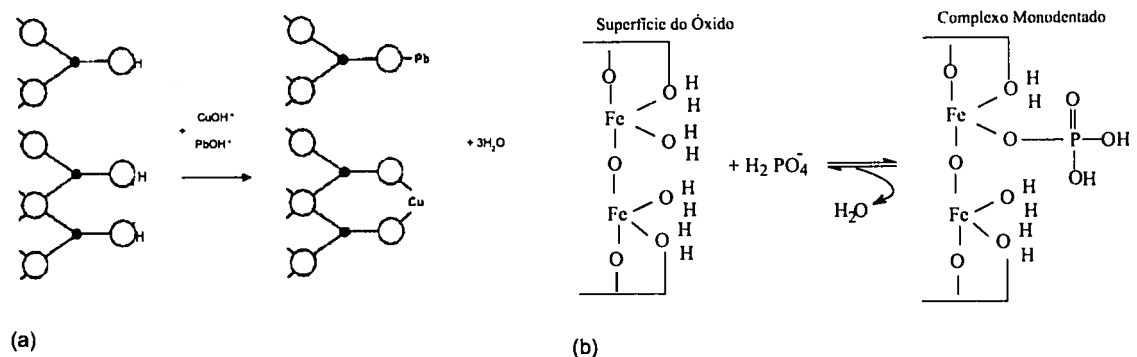


Figura 3.- Esquema de adsorção específica de (a) Pb e Cu na superfície de um óxido genérico e de (b) fosfato em superfície de um óxido de ferro.

### 3.2.3. Adsorção de Metais Pesados

A adsorção de metais pesados (predominantemente específica) em superfícies de óxidos de ferro, alumínio e manganês tem sido amplamente reportada pela literatura<sup>16-21</sup>. Metais pesados são metais com densidade igual ou superior a  $6 \text{ g cm}^{-3}$  e compreendem cerca de 70 elementos metálicos. Alguns deles, são micronutrientes essenciais a plantas e outros organismos, como o Zn, Cu, Mn, Fe, Mo e outros. Outros, entretanto, tais como o Cd, Pb e Hg não possuem função biológica conhecida. De qualquer forma, todos esses metais são tóxicos a partir de determinadas concentrações, ainda muito baixas, o que torna o estudo da adsorção dos mesmos de grande importância ambiental<sup>19</sup>.

Uma vez que tanto o íon metálico que está sendo adsorvido quanto a superfície dos óxidos adsorventes estão sujeitos à hidrólise, o pH é uma variável de extrema importância na adsorção metálica nessas superfícies de carga variável. De maneira geral, a adsorção aumenta com a elevação do pH, e as afinidades relativas dos diferentes metais pesados por uma série de substratos podem ser deduzidas do  $\text{pH}_{50}$ , que corresponde ao valor de pH em que 50% do metal adicionado encontra-se adsorvido<sup>19</sup>. Muitos autores encontraram relações lineares entre o  $\text{pH}_{50}$  e o  $\text{pK}_1$  de hidrólise, para a maioria dos metais estudados. A maior parte dos trabalhos sobre o assunto considera que a espécie  $\text{MOH}^+$  é a mais adsorvida, com afinidade pela superfície dos óxidos bem maior do que a afinidade das espécies não hidrolisadas  $(\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+})$  ou  $\text{M}^{2+}$ . O aumento da adsorção específica, para diversos cátions, coincide com a seqüência decrescente de  $\text{pK}_1$  de hidrólise:  $\text{Cd}(10,1) < \text{Ni}(9,9) < \text{Co}(9,7) < \text{Zn}(9,0) < \text{Cu}(7,7) < \text{Pb}(7,7) < \text{Hg}(3,4)$ , o que corrobora a tese da preferência de adsorção da espécie hidrolisada<sup>21</sup>.

Apesar de ser favorecida pela elevação do pH da solução, a adsorção específica de cátions metálicos, diferentemente da não específica, pode ocorrer em valores de pH baixos o bastante para que a superfície adsorvente e o cátion adsorvido apresentem carga positiva<sup>19</sup>.

### 3.3. Remoção de Fosfato

Várias são as metodologias citadas na literatura para remoção de fosfatos em rejeitos industriais, efluentes de lagoas, estações de tratamento de água e esgoto e outros. Dentre estas metodologias, as que propõem adição de sais de ferro para posterior precipitação e coagulação de fosfatos são as de maior interesse para este trabalho, uma vez que os resíduos estudados já contêm este metal.

Monteggia e Tessele<sup>22</sup>, por exemplo, propõem a remoção de fósforo em lagoas de alta taxa de produção de algas por métodos físico-químicos mediante adição de sais de ferro em presença de coagulantes inorgânicos.

Já Gualberto<sup>23</sup>, desenvolveu em seu trabalho, métodos de otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários empregando sais de ferro como coagulantes.

Ao propor a otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico, Marguti et al.<sup>24</sup> obtiveram valores de remoção de fósforo para efluentes bruto e tratado da ordem de 90% para dosagens de sais de ferro iguais ou superiores a 60 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>, sendo que as relações molares ótimas de Fe/P situaram entre 2:1 a 3:1

Yoshida<sup>25</sup>, ao avaliar a remoção de fósforo e matéria orgânica de efluente de um reator anaeróbio, verificaram que a eficiência de remoção de fósforo total foi (90 ± 7) %, quando a dosagem aplicada de ferro/fósforo total de entrada variou entre as relações molares de 1,2 a 2,8.

### 3.4. Adsorção por Vermicomposto

A vermicompostagem é definida como sendo a transformação da matéria orgânica pela ação combinada de minhocas e a microflora de seu trato digestivo.<sup>26</sup> Segundo Castilhos et al.<sup>27</sup>, esta técnica de decomposição requer pouco consumo de energia e fornece um material estabilizado, principalmente quanto ao pH e à relação C/N, em tempo menor, se comparado com a compostagem.

A espécie *Eisenia foetida*, conhecida como minhoca vermelha da Califórnia ou minhoca de esterco, ao ser submetida a uma dieta à base de solo, areia, matéria orgânica e silte, dá origem ao vermicomposto, também conhecido como húmus de minhoca<sup>28</sup>. A preferência desta espécie em relação a outras espécies, como por exemplo, *Lumbricus rubellus* e *Lumbricus terrestris*, deve-se à sua habilidade de converter resíduos orgânicos pouco decompostos em material estabilizado e ao seu rápido crescimento e proliferação<sup>26</sup>.

Os compostos húmicos são subdivididos de acordo com sua solubilidade em:

- Ácido fúlvico: frações solúveis em soluções alcalinas e ácidas.
- Ácido Húmico: fração do húmus solúvel em soluções alcalinas e insolúvel em pH menor que 2,0.
- Humina: fração insolúvel em meio ácido e alcalino.

Segundo Soares e Cavalheiro<sup>29</sup> o vermicomposto pode conter quantidades apreciáveis de metais pesados, tais como cádmio, cromo, chumbo e outros, devido ao seu caráter adsorvente para íons metálicos. A adsorção de cátions metálicos pelos compostos húmicos pode ocorrer tanto por adsorção iônica, nos carboxilatos, quanto por complexação, formando ligações coordenadas com acentuado caráter covalente, o que também poderia ser caracterizado como adsorção específica<sup>19</sup>.

A Figura 4 apresenta parte de uma molécula de ácido húmico, evidenciando os principais grupamentos funcionais, responsáveis pela sua solubilidade e interação com adsorbatos, minerais e orgânicos. Os círculos de número 1 mostram exemplos de sítios onde metais podem formar complexos polidentados (quelatos), enquanto os círculos de número 2 mostram sítios de formação de complexos monodentados<sup>19</sup>.

Na literatura são encontrados vários trabalhos que descrevem a utilização de vermicompostos para remoção de metais.

Alves et al.<sup>28</sup> descreveram o uso do vermicomposto para remoção de cádmio, manganês e prata em águas residuais e concluíram que o vermicomposto é uma alternativa viável no tratamento de águas residuais, devido às características favoráveis para a adsorção de metais, e por se tratar de um adsorvente natural abundante e de baixo custo.

Arrudas, Matos e Pereira<sup>39</sup> patetearam sob nº PI0201464-5 em 2002, um processo de remoção de metais pesados em efluentes utilizando vermicomposto como material natural adsorvente. Neste trabalho, desenvolvido na Universidade Federal de Campinas, os efluentes a serem tratados passam por uma coluna de

vidro ou PVC contendo o material adsorvente. O fluxo de tratamento pode ser estabelecido por gravidade ou controlado por qualquer tipo de bomba. O efluente é considerado tratado quando as concentrações dos metais em solução forem iguais ou inferiores às normas estabelecidas pelo órgão fiscalizador local.

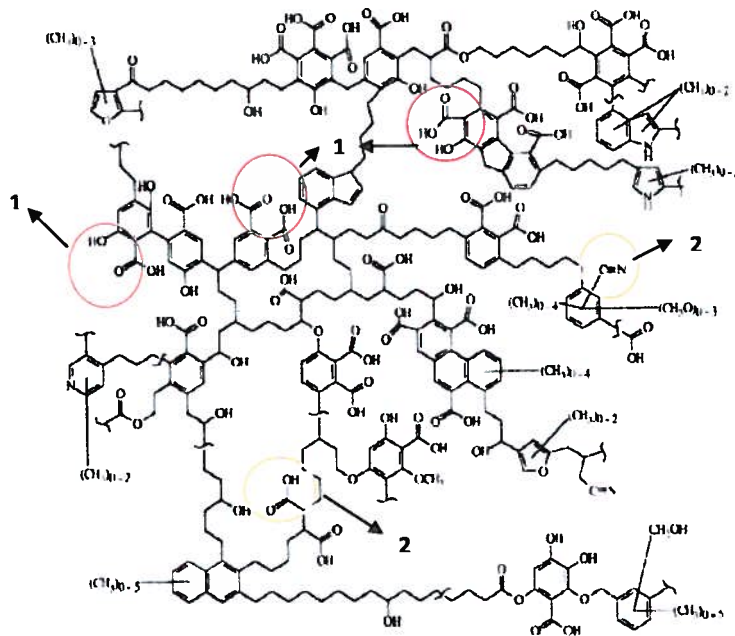


Figura 4 - Modelo estrutural do ácido húmico, evidenciando sítios de complexação de cátions metálicos: 1- sítios que possibilitam formação de quelatos; 2- sítios de complexação simples. Fonte: Egreja Filho et al. <sup>19</sup>.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental constituiu-se do desenvolvimento de metodologias de remoção dos metais e do fosfato, presentes nos resíduos de aulas práticas, por precipitação e coprecipitação após adição de hidróxido de sódio.

A expectativa inicial era que a elevação de pH pudesse propiciar a precipitação dos diversos hidróxidos e talvez fosfatos metálicos, que além de removerem pela própria precipitação os metais que compunham os precipitados, poderiam servir como “coletores” de outros íons que não houvessem precipitado, em fenômenos de coprecipitação por oclusão e/ou inclusão isomórfica. Uma vez que tanto os íons metálicos e o fosfato se adsorvem em óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de ferro buscou-se verificar se tempos maiores de contato da solução mãe com a fase sólida formada, poderiam melhorar a remoção das espécies de interesse, propiciando processos de adsorção específica mais lentos.

Testou-se ainda a utilização de vermicomposto comercial como adsorvente de metais, buscando uma purificação mais eficiente de metais, após uma primeira remoção pela elevação de pH para 7,0.

Por se tratar de um trabalho de otimização de condições, inicialmente foram testados diferentes valores finais de pH, tempos de agitação e proporções massa de adsorvente/volume de resíduo.

A avaliação da eficiência de remoção dos metais e do fosfato foi feita pela análise do sobrenadante líquido, após a remoção do sólido formado. Procedeu-se, ainda, a análise das lamas formadas em cada procedimento, visando uma melhor compreensão do processo e a possibilidade da sua reutilização ou destinação final. Os detalhes do procedimento são descritos a seguir.

### 4.1. Amostras

As amostras do presente trabalho são constituídas dos resíduos das aulas práticas de determinação dicromatométrica e permanganométrica de ferro em minério, das disciplinas de Química Analítica Quantitativa, Química Analítica I e Química Analítica F, do DQ/UFMG. Este resíduo contém os seguintes metais: ferro

(Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), estanho (Sn), mercúrio (Hg) e bário (Ba). Em princípio, a lama sólida será separada do sobrenadante líquido para a caracterização e tratamentos propostos.

## 4.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados na caracterização e tratamento dos resíduos são de grau analítico, mas objetiva-se adaptar o procedimento de remoção dos contaminantes para um método que utilize soda cáustica comercial, visando baratear o processo.

## 4.3. Caracterização dos Resíduos

O sobrenadante líquido dos resíduos teve seu pH medido e sua acidez determinada por titulação potenciométrica, no sentido de prever a quantidade de NaOH requerida para a neutralização total do resíduo e de neutralizações parciais que foram efetuadas como estratégias de remoção dos metais.

Em função dos resultados obtidos na etapa de caracterização química do resíduo, utilizando ainda o recurso do programa de simulação de equilíbrios Químicos MinteqA2, foram propostas estratégias de descontaminação por precipitação de hidróxidos, coprecipitação e sorção nos próprios precipitados.

A simulação com o MinteqA2, em diferentes valores de pH apenas previu a precipitação dos hidróxidos, não sendo a formação de nenhum fosfato pouco solúvel uma fase termodinamicamente estável. Os resultados da formação dos hidróxidos metálicos, previstos pelo programa, são apresentados na Figura 5. A partir desses resultados, estabeleceram-se os valores de pH das seguintes etapas, objetivando a precipitação dos hidróxidos seletiva e sequencialmente, que facilitaria a reutilização dos mesmos como insumos. A simulação e os testes iniciais foram efetuados apenas no resíduo oriundo da dicromatometria, dada a semelhança do mesmo com



o resíduo da permanganimetria e pela presença de cromo poder auxiliar na coprecipitação, mais do que do manganês.

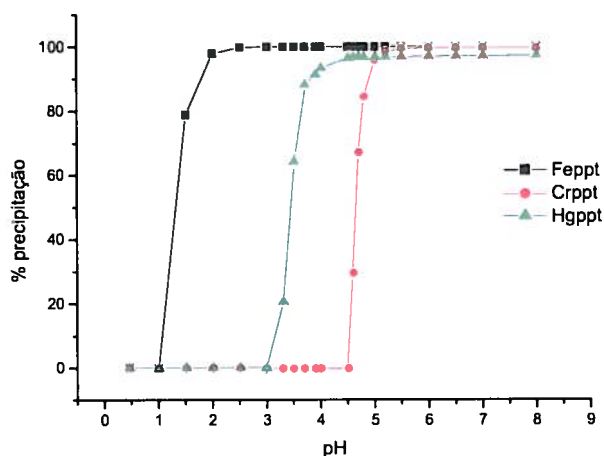


Figura 5 - Percentuais de precipitação dos hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  presentes no resíduo de dicromatometria, em diferentes valores de pH, obtidos pelo programa MinteqA2.

#### 4.3.1. Precipitação de Hidróxidos e Coprecipitação dos Metais nos Hidróxidos de Fe, Mn, Cr, Sn e Ba

Foram testados diferentes valores de pH finais pela adição de hidróxido de sódio aos resíduos. Três desses valores de pH finais (2,5; 4,5 e 5,5) objetivaram a obtenção seletiva dos hidróxidos que precipitam de acordo com a Figura 5, o pH 7,0 foi incluído por fornecer um efluente neutro, e testou-se mais dois valores de pH na região alcalina. Em cada caso, foram estudados dois tempos de contato (0,5 e 24 horas) do precipitado com a solução mãe para avaliar processos de adsorção, pós-precipitação e envelhecimento do precipitado. Após as precipitações, o sobrenadante foi analisado por espectrometria de absorção atômica, para os mesmos metais visando avaliar a eficiência de remoção.

As etapas do procedimento adotado para o tratamento proposto são descritas a seguir.

Mediu-se 40,00 mL do resíduo e transferiu-se para seis tubo de polietileno com capacidade igual a 50 mL. O pH foi ajustado para 2,5, 4,5, 5,5, 7,0, 9,0 e 12,0 gotejando-se NaOH 50% m/v, sob agitação. As medidas foram feitas no potenciômetro equipado com eletrodo combinado de vidro, e sonda para correção de variações de temperatura, digital e microprocessado Gehaka, modelo PG 1800.

Após o ajuste do pH, o volume dos tubos foi completado para 50,00 mL com água desionizada. As amostras foram agitadas no agitador mecânico orbital Tecnal por 30 minutos e 24 horas, com agitação a velocidade igual a 180 rpm.

Em seguida, as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 3500 rpm, que corresponde a 2493 g (RCF) na centrífuga Sigma, modelo 6-15.

Após a centrifugação foram pipetados 20,00 mL do sobrenadante para um balão volumétrico de 25,00 mL, adicionado 1% (v/v) de HNO<sub>3</sub> concentrado e seu volume completado com água desionizada.

Posteriormente foram preparadas curvas de calibração de todos os metais a serem analisados e as absorbâncias das amostras e padrões foram obtidas utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica Variam, modelo AA 240 FS.

Os precipitados obtidos após o ajuste do pH foram congelados e liofilizados no liofilizador Edwards modelo 4 K MODULYO para posterior análise por raios-x (fluorescência e difração).

Todo o procedimento experimental foi feito em triplicata.

#### **4.3.2. Determinação do Teor de Fosfato no Resíduo Sem Tratamento e no Resíduo Tratado em Diferentes Valores de pH em Função do Tempo de Agitação.**

A determinação de fosfato foi realizada nas amostras de resíduo e nos sobrenadantes das centrifugações, após os tratamentos de elevação de pH. Utilizou-se a metodologia descrita por Braga e Defelipo<sup>30</sup> detalhada a seguir.

No método de determinação de fósforo por espectrofotometria, o fosfato reage com o molibdato de amônio, em meio fortemente ácido, para formar o complexo fosfomolibdato de amônio, que é reduzido à azul de molibdênio, cuja

intensidade da cor é proporcional à concentração de íons fosfato presentes na amostra.

O método consiste da adição de um coquetel de reagentes a volumes de amostra, ou padrões, em balões volumétricos de mesmo volume. A solução 725 é constituída de subcarbonato de bismuto e molibdato de amônio em meio ácido e a solução coquetel que é a solução 725 diluída e acrescida de ácido ascórbico.

As soluções padrão foram preparadas em balões volumétricos de 50,00 mL a partir de uma solução estoque de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em fósforo. As concentrações das soluções padrão foram de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 e 1,6  $\text{mg L}^{-1}$  de P. A cada balão foi acrescentado 25,00 mL da solução coquetel e seu volume completado com água desionizada. Estes balões ficaram em repouso por 30 minutos para o desenvolvimento da cor azul devido ao complexo colorido que é formado.

#### ***Preparo das amostras para leitura:***

As amostras tratadas foram diluídas 100 vezes. Um mililitro destas diluições foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL e nele foram adicionados 25,00 mL da solução coquetel. Seu volume foi completado com água desionizada e em seguida este balão foi homogeneizado.

Para fazer a leitura do resíduo sem tratamento foi necessário fazer uma diluição de 1000 vezes. Em seguida, 5,00 mL desta diluição foram transferidos para balão volumétrico de 50,00 mL e nele foram adicionados mais 25,00 mL da solução coquetel. Seu volume foi completado com água desionizada e em seguida este balão foi homogeneizado e deixado em repouso por 30 minutos para o desenvolvimento da cor devido ao complexo colorido que é formado.

#### ***Leitura da curva de calibração e das amostras***

A leitura das absorvâncias da curva de calibração foi feita no espectrofotômetro de absorção molecular Hewelett Packard HP, modelo 8451 A, em comprimento de onda de 400 a 800 nm para determinar qual o comprimento de onda em que ocorre a absorção máxima de luz. As absorvâncias dos padrões e das amostras no  $\lambda_{\text{max}}$  (714 nm) foram utilizados para a construção da curva de calibração e para efetuar-se os cálculos de concentração do fosfato nas amostras.

#### **4.4. Refinamento do Tratamento dos Resíduos**

Analisando a porcentagem de remoção de todos os metais estudados em função do pH e do tempo de agitação das amostras, definiu-se o pH 7 com agitação de 30 minutos como o mais adequado para os posteriores tratamentos.

As melhores condições determinadas para o resíduo de dicromatometria (elevação do pH para 7,0 e 30 min de agitação) foram também empregadas no resíduo da permanganimetria e os percentuais de remoção dos metais obtidos da diferença entre os teores finais e iniciais dos mesmos, determinados por espectrometria de absorção atômica.

Visando uma maior remoção de todos os metais do efluente final, principalmente daqueles que situavam-se, após os tratamentos, acima dos valores máximos estipulados pelos órgãos ambientais, procedeu-se a adsorção dos metais do efluente, após precipitação em pH 7,0, em vermicomposto, conforme descrito no item 4.4.3.

Uma vez que a análise espectrofotométrica não evidenciou grandes remoções de fosfato nos tratamentos com adição de NaOH, sem adição de agente coagulante, procedeu-se a adição de quantidades extras de sais de ferro III, conforme descrito a seguir, buscando-se obter maiores remoções de fosfato.

##### **4.4.1. Remoção de Fosfato**

Segundo Yoshida<sup>25</sup>, em seu trabalho sobre remoção de matéria orgânica e fósforo em efluentes, a remoção de fósforo total foi mais eficiente quando as relações molares de Fe/P-total foram 1,2 a 2,8. Assim, aos resíduos da dicromatometria e permanganimetria que continham 363 mg L<sup>-1</sup> de ferro foi adicionado ferro nas relações molares de Fe/P de 1, 2 e 3 vezes e procedida a precipitação em pH 7,0.

Paralelamente, foi feita uma tentativa de síntese de hematita com o resíduo, adicionado de ferro, a fim de se propor uma utilização da lama formada pela adição de ferro. Utilizou-se uma metodologia proposta por Schwertmann e Cornell<sup>34</sup>,

utilizando o resíduo bruto líquido, como fonte de ferro e a simples calcinação do precipitado gerado da precipitação dos metais em pH 7,0. A hematita sintética é utilizada, dentre outras coisas como pigmento vermelho na construção civil.

Foram adicionados aos resíduos 1,1870 g de cloreto férrico hexahidratado (relação Fe/P de 1x), 2,4630 g de cloreto férrico hexahidratado (relação Fe/P de 2x) e 3,7380 g de cloreto férrico hexahidratado (relação Fe/P de 1x). O pH destes resíduos foi ajustado em 7,0.

A metodologia utilizada para determinação do fosfato é a mesma descrita no item 4.3.2.

Parte do precipitado formado após ajuste de pH e adição de ferro foi calcinada por 2 horas a 600 °C na mufla (Fornos Lavoisier modelo 402 D). O restante foi liofilizado para posterior análise por raios-x (difração e fluorescência).

Os valores referentes à adição de ferro a 500 mL da parte líquida do resíduo, para a obtenção das relações molares de Fe/P, estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1 – Adição de Fe ao resíduo da dicromatometria e permanganimetria

Relação molar Fe/P	Teor de Fe/ mg L <sup>-1</sup>	Teor de Fe no resíduo/ mg L <sup>-1</sup>	Teor de P no resíduo/ mg L <sup>-1</sup>	Teor de Fe adicionada/ mg L <sup>-1</sup>	Massa de FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O adicionada/g
1x	5270			4907	11,87
2x	10540	363	5200	10177	24,63
3x	15810			15447	37,38

**Metodologia de síntese da hematita a partir do nitrato de ferro:**

Segundo Schwertmann e Cornell<sup>34</sup>, a hematita é sintetizada através da reação de 20 g de nitrato férrico nonohidratado, equivalente a 2,76 g de ferro, com 150 mL de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> e 25 mL de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. Esta síntese é efetuada em frasco de polietileno fechado, para um volume total de 425 mL, a 90°C, durante 48 horas, com pH entre 8 e 9.

A síntese da hematita a partir dos resíduos foi feita adicionando Fe na proporção de 1, 2 e 3 vezes a relação da concentração Fe/P. As condições destas síntese são as mesmas descritas acima.

A síntese da hematita a partir do resíduo da dicromatometria e permanganimetria foi feita de acordo com os dados descritos no Quadro 2.

Como observado no Quadro 2, a síntese só foi realizada para relação de Fe/P de 2x e 3x porque o volume de resíduo a ser adicionada para síntese de hematita considerando a relação de Fe/P de 1x seria maior que o volume total de 425 mL descrito pela metodologia citada.

Quadro 2 – Síntese da hematita a partir do resíduo da dicromatometria e permanganimetria enriquecido com ferro

Relação Fe/P	Teor de Fe/ mg L <sup>-1</sup>	Volume do resíduo/mL	Volume de NaHCO <sub>3</sub> /mL	Volume KOH/mL	Volume água/mL
1x	5270	-	-	-	-
2x	10540	273,0	25,0	150,0	-
3x	15810	180,0	25,0	150,0	70,0

O sólido formado na síntese foi liofilizado e parte foi calcinada por 2 horas a 600 °C para posterior análise por raios-x.

#### 4.4.2. Determinação do Volume da Lama Produzida Após a Adição de Ferro aos Resíduos

Apesar dos benefícios das maiores remoções de metais e fósforo pela adição de mais ferro ao resíduo, a maior geração de lama constitui-se uma desvantagem. Para a determinação dos volumes de lama formados em cada tratamento, foram adicionados à proveta de capacidade igual a 500 mL, 400 mL da mistura dos resíduos da permanganimetria e dicromatometria em pH 7,0.

À outras provetas de mesma capacidade, foram adicionados 400 mL da mistura dos resíduos em pH 7,0 e acrescidos de ferro na relação molar Fe/P de 1x, 2x e 3x.

Após três dias em repouso, o volume da lama foi medido e comparado com o volume da lama formada sem a adição de ferro.

#### **4.4.3. Determinação do Teor de Metais nos Resíduos Após Tratamento com Vermicomposto**

Foram misturadas partes iguais do resíduo da dicromatometria e permanganimetria. O pH desta mistura foi ajustado para pH 7 com adição de NaOH 50% m/v. Após a separação do sólido formado, por centrifugação, a solução sobrenadante foi utilizada nos ensaios de adsorção em vermicomposto comercial, como descrito a seguir.

Foram testadas três relações de massa de vermicomposto/volume de solução, a saber: 1,00g/25,00 mL; 2,00g/25,00 mL e 1,00g/40,00 mL, e três tempos de agitação, sendo 30, 60 e 180 minutos. Os ensaios foram executados em triplicata, em agitador mecânico orbital com agitação de 180 rpm. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 3500 rpm. Após a centrifugação foram pipetados 20,00 mL do sobrenadante para um balão volumétrico de 25,00 mL, adicionado 1% de HNO<sub>3</sub> e seu volume completado com água desionizada.

Os teores de metais foram determinados nas soluções, antes e após o contato com o vermicomposto, por espectrometria de absorção atômica e os teores de fosfato foram determinados nas mesmas soluções por espectrofotometria, como descrito no item 4.3.2.

#### **4.4.4. Caracterização do Vermicomposto**

Paralelamente aos ensaios de adsorção, procedeu-se a caracterização do vermicomposto utilizado, marca Lagoa Santa, segundo descrito nos itens seguir. Todas as determinações foram efetuadas em triplicata.

**Determinação do teor de umidade**

A umidade do vermicomposto foi determinada pesando-se 2,0000 g do material, em cápsula de porcelana seca e tarada, e levando-se à estufa (Nova Ética série 400 D) por 24 h, a 110°C. Após o resfriamento da amostra em dessecador, determinou-se a sua massa. Os valores referentes às umidades dos vermicompostos foram calculados segundo a equação a seguir:

$$\%U_{(110^{\circ}\text{C})} = 100 - [(ms/\mu)100]$$

em que:

U = umidade em % (m/m)

ms = massa da amostra seca a 110°C/g

mu = massa da amostra úmida/g

**Determinação do teor de cinzas**

As mesmas amostras utilizadas na determinação da umidade, após secas, foram calcinadas durante 2 horas à temperatura de 600 °C. Após resfriadas, em dessecador, suas novas massas foram determinadas.

O teor de cinzas %C foi determinado segundo a equação a seguir:

$$\%C_{(110^{\circ}\text{C})} = (mc/ms)100$$

em que:

%C = teos de cinzas % (m/m)

mc = massa da amostra calcinada a 600 °C/g

ms = massa da amostra seca a 110°C/g

**Determinação do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN)**

A amostra de vermicomposto seca foi triturada em grau de ágata e nela foram analisados os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio em um analisador Perkin Elmer, séries II CHNS/O Analyzer 2400.



### ***Determinação do pH***

Foi adicionado 1,00 g de vermicomposto a 25 mL de água desionizada e esta mistura foi agitada durante 1 hora sob agitação magnética. Após este período a medida do pH foi feita. Este procedimento é o mesmo adotado para a medida de pH em amostras de solos e está descrito em EMBRAPA<sup>36</sup>.

### ***Determinação da acidez total (fenólica + carboxílica)***

Utilizou-se o procedimento descrito por Stevenson<sup>37</sup>. O método é baseado na reação da acidez total com  $\text{Ba(OH)}_2$  padrão, em excesso, sendo o excesso de  $\text{Ba(OH)}_2$  titulado com HCl padrão.

Pesou-se 1,00000 g do vermicomposto. Esta massa foi misturada em um erlenmeyer a 25 mL de água e o pH desta mistura foi ajustado para pH 4,0 gotejando-se HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A esta mistura foi adicionado 20,00 mL de  $\text{Ba(OH)}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, o erlenmeyer foi tampado com plástico filme e agitado por 24 horas no agitador mecânico orbital com agitação de 180 rpm.

Após o período de agitação, a mistura foi filtrada quantitativamente em papel de filtro de velocidade rápida e transferida para outro erlenmeyer. Esta solução foi titulada com HCl ( $0,1092 \pm 0,0004$ )  $\text{mol L}^{-1}$ , utilizando fenolftaleína 1% m/v como indicador.

Para padronizar o  $\text{Ba(OH)}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , 20,00 mL desta solução foi também titulada com HCl ( $0,1092 \pm 0,0004$ )  $\text{mol L}^{-1}$ , utilizando fenolftaleína 1% m/v como indicador.

Por se tratar de determinação indireta, a quantidade de acidez total é determinada pela diferença entre a quantidade de matéria de  $\text{OH}^-$ , oriunda do  $\text{Ba(OH)}_2$ , menos o excesso, que corresponde à quantidade de matéria do HCl gasto na titulação.

### ***Determinação da acidez carboxílica***

Para determinação da acidez carboxílica é utilizado um procedimento semelhante ao anteriormente descrito. Porém, à mistura, no lugar do  $\text{Ba(OH)}_2$ , foram adicionados 20,00 mL de  $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste caso, o titulante utilizado

é o NaOH ( $0,0957 \pm 0,0001$ ) mol L<sup>-1</sup>. O princípio é baseado na reação do acetato com os grupos ácidos carboxílicos, com a formação de quantidade equivalente de ácido acético, que posteriormente é titulado com uma solução padrão de NaOH, após a separação da fase sólida, por filtração<sup>37</sup>.

#### **4.4.5. Análise elementar das amostras tratadas por fluorescência de raios-x de energia dispersiva (EDX)**

Os precipitados obtidos nas etapas de tratamento dos resíduos foram liofilizados e submetidos à análise por fluorescência de raios-x de energia dispersiva (EDX) utilizando o EDX-800 em atmosfera de ar e colimador de 10 mm, marca Shimadzu.

#### **4.4.6. Resumo dos procedimentos**

Por se tratar de um trabalho de otimização, em que o desenvolvimento de uma etapa depende dos resultados da etapa anterior, optou-se pela elaboração de um fluxograma com o resumo dos procedimentos referentes ao tratamento dos resíduos, para uma melhor compreensão.

Na Figura 6 é apresentado um fluxograma dos procedimentos resumidos dos tratamentos realizados na parte líquido dos resíduos da dicromatometria e permanganimetria.

Os tratamentos propostos podem ser divididos basicamente em três etapas.

Na etapa inicial (detalhada no centro do fluxograma), realizada apenas com resíduo da dicromatometria, foi feito um tratamento exploratório de precipitação/coprecipitação nos valores de pH propostos, sendo os metais e fosfatos presentes no precipitado obtido nesta etapa, determinados por EDX e os metais e fosfatos remanescentes no sobrenadante, determinados por espectrometria de

absorção atômica e molecular. Esta etapa foi realizada apenas com o resíduo da dicromatometria, sendo que os resultados obtidos para este resíduo podem ser extrapolados para o resíduo da permanganimetria. Determinou-se, a partir dos resultados desta etapa, o pH 7,0 como sendo o mais adequado para as demais etapas do tratamento.

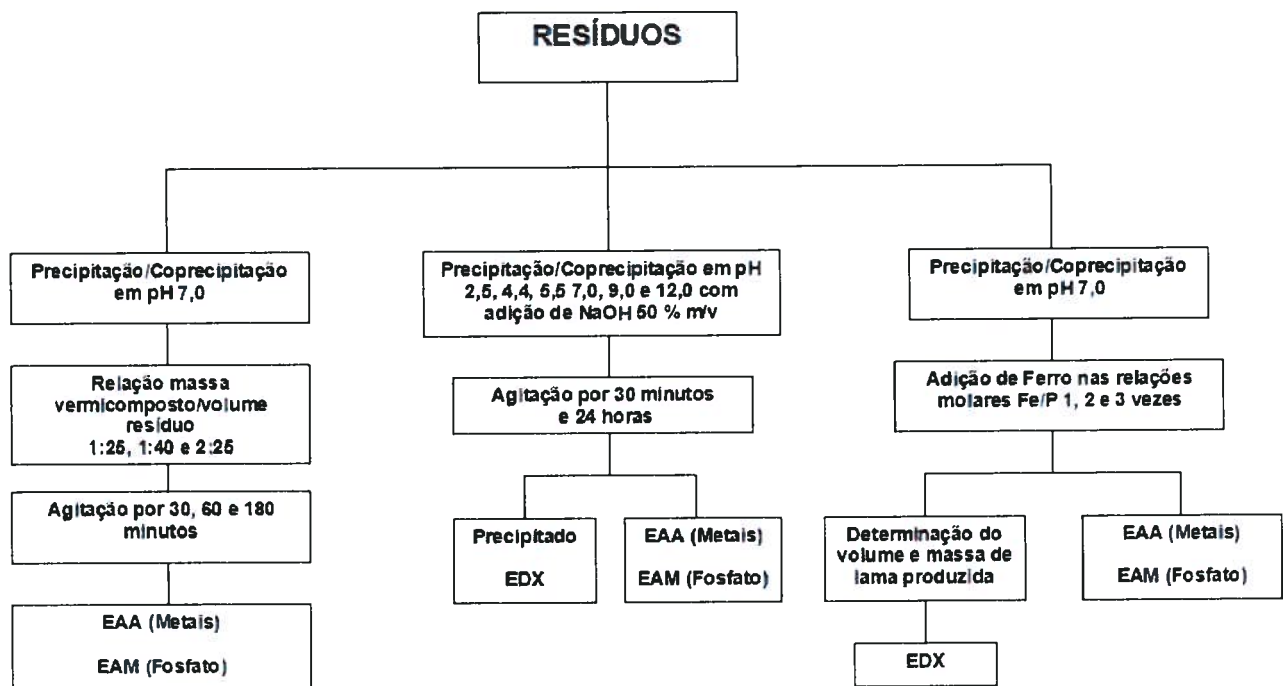


Figura 6 - Fluxograma dos procedimentos resumidos do tratamento da parte líquida dos resíduos da dicromatometria e permanganimetria.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Remoção de Metais e Fosfato do Resíduo por Precipitação/Co-precipitação com Elevação de pH e Agitação de 30 minutos e 24 horas**

Neste tópico serão apresentados os teores de metais e fosfato que permanecem em solução (remanescentes) e o percentual de remoção dos mesmos após os tratamentos com NaOH para a elevação do pH da parte líquida do resíduo.

Todos os resultados aqui apresentados se referem à solução sobrenadante do resíduo da dicromatometria, cujo pH inicial era 0,45, e parte dos valores finais de pH atingidos foram fixados a partir dos resultados de simulação do MinteqA2 (Figura 5, pg – 18), para avaliar uma remoção seletiva dos principais metais que compõem o resíduo.

Espera-se que os fenômenos responsáveis pela remoção dos metais e do fosfato sejam a precipitação direta de hidróxidos e fosfatos, a coprecipitação por oclusão, inclusão isomórfica e a adsorção específica e que os mesmos atuem de forma sinérgica, favorecendo maiores remoções.

Nos maiores tempos de contato (24 horas), espera-se que os fenômenos mais lentos, como adsorção específica e pós-precipitação, tenham ocorrido.

Uma vez que o objetivo é a depuração do resíduo para que possa ser descartado na rede de esgoto, os teores remanescentes de cada tratamento são comparados a limites estabelecidos pela COPASA<sup>31</sup> e pelo CONAMA<sup>32</sup>.

#### **5.1.1. Remoção dos Metais no Resíduo da Dicromatometria**

Os gráficos da Figura 7 apresentam os teores de ferro remanescente em função do tratamento de precipitação em diferentes valores de pH e tempo de agitação feito no resíduo. A linha amarela representa o teor máximo de ferro que pode ser lançado na rede pública coletora de esgotos, segundo a norma técnica

T. 187/2 da Copasa<sup>31</sup> (ferro solúvel – 15 mg L<sup>-1</sup>) e resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA<sup>32</sup> (ferro solúvel – 15 mg L<sup>-1</sup>).

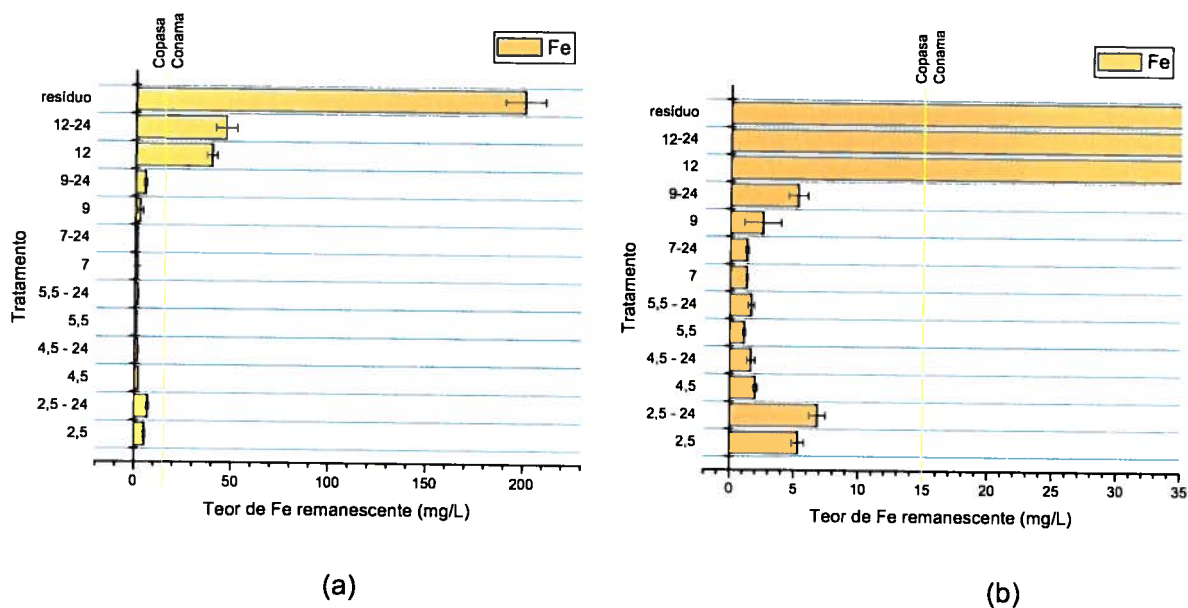


Figura 7 – Teor de ferro remanescente após diferentes tratamentos do resíduo (a) e ampliação (b). Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

Analisando os gráficos representados na Figura 7, verificou-se que houve uma grande redução do teor de ferro ao elevar o pH do resíduo. Em pH 2,5, 9,0 e 12,0 o tratamento com agitação por 24 horas apresentou-se menos eficiente em relação a agitação de 30 minutos. Mas, em geral, observou-se que não há uma diferença significativa entre o tratamento com agitação de 30 minutos e 24 horas. A maior redução do teor de ferro foi em pH 5,5 com agitação de 30 minutos, resultando em um teor igual a 1,11 mg L<sup>-1</sup> de Fe. Em relação às especificações do CONAMA e da Copasa que permitem que seja lançado no máximo 15 mg L<sup>-1</sup> de ferro solúvel na rede pública coletora de esgotos, o tratamento para todos os valores de pH foi satisfatório, exceto para o pH 12,0 onde a redução do teor de ferro foi menor.

A maior solubilidade do Fe em pH 12,0 pode ser explicada pela formação do complexo solúvel  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$  que é descrita por Lindsay<sup>33</sup> e por Cornell e Schwertmann<sup>35</sup>, Cornell e Schwertmann<sup>35</sup> calculam a  $[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$ , em pH 12 e em

equilíbrio com o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , como sendo  $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , o que corresponde a  $0,17 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro solúvel. Este valor é 235 vezes menor do que o observado no sobrenadante do tratamento em pH 12,0. Segundo Lengweiler et al., citado por Cornell e Schwertmann <sup>35</sup>, essa discordância entre a concentração calculada e observada é normal em pH entre 3,5 e 12,5 e a solubilidade medida é sempre superior do que a calculada. De fato, a concentração de ferro solúvel calculada no presente trabalho se aproxima da observada, apenas no tratamento em pH 2,5, nos demais ela é superior. A explicação dessa discrepância, segundo os mesmos autores, se dá pela maior formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (ferridrita) coloidal, que permanece no sobrenadante, mesmo após a centrifugação realizada, e é dissolvida pelo  $\text{HNO}_3$  antes da leitura por absorção atômica. Visualmente a presença da ferridrita coloidal se identifica pela ocorrência de coloração castanha no sobrenadante, o que foi verificado.

Os resultados de fluorescência de raios X (EDX) dos precipitados de cada tratamento, apresentados no Quadro 4, mostram que o ferro é o elemento mais abundante em todos os tratamentos. Apesar da maior remoção do ferro ter ocorrido em pH 5,5, a maior proporção do metal no resíduo ocorre em pH 2,5, o que é lógico, uma vez que, neste pH e demais condições, o hidróxido de ferro é o único que precipita quantitativamente. Em pH 5,5 a precipitação de outras fases, principalmente  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , diminui a maior proporção relativa do ferro, mesmo que a massa desse metal precipitada tenha sido maior.

Os menores teores relativos de ferro, segundo o Quadro 4, ocorrem em pH 12, que corresponde ao pH de menor remoção de ferro. Contudo, ainda contribuem para essa menor proporção a grande proporção de mercúrio precipitado. Embora não tenha sido possível determinar o mercúrio nas soluções, após os tratamentos, este resultado de EDX mostra que a partir de pH 9,0 ocorre uma forte remoção do mercúrio, sendo maior em pH 12,0, resultando em um resíduo com até cerca de 60% de Hg em relação aos demais metais analisados. Observa-se, ainda que a precipitação do Hg, a partir dos tratamentos de pH 7,0, aumenta consideravelmente com o aumento do tempo de contato da solução mãe com o resíduo, o que pode significar que, para este metal, os processos mais lentos são mais importantes que para os demais metais.

Quadro 4- Relações entre os teores de Fe, P, Sn, Cr, Hg e Mn, estimados por EDX nos precipitados obtidos nos diversos tratamentos de elevação de pH do resíduo da dicromatometria

Elemento	Teor em cada tratamento (% m/m)											
	pH 2,5		pH 4,5		pH 5,5		pH 7,0		pH 9,0		pH 12,0	
	30'	24 h	30'	24 h	30'	24 h	30'	24 h	30'	24 h	30'	24 h
Fe	65,69	67,63	65,04	54,83	56,56	56,88	56,66	54,10	49,71	45,99	31,22	25,68
P	17,01	14,13	15,70	28,39	14,25	14,69	11,43	14,82	12,68	10,79	4,97	1,15
Sn	11,89	12,76	11,47	3,04	9,61	7,93	8,56	5,75	8,92	8,96	5,83	1,99
Cr	4,73	4,84	7,29	12,99	16,74	17,75	19,32	18,85	17,33	17,15	13,93	11,05
Hg	0,44	0,64	0,50	0,74	2,31	2,16	3,48	5,82	10,71	16,42	43,35	59,87
Mn	0,25	ND	ND	ND	0,52	0,53	0,49	0,52	0,54	0,52	0,36	0,25

ND – Não detectado.

Na Figura 8 é apresentado o gráfico do teor de cromo remanescente em função do tratamento feito no resíduo. A linha amarela representa o teor máximo de cromo que pode ser lançado na rede pública coletora de esgotos, segundo a norma técnica T. 187/2 da Copasa<sup>31</sup> (cromo total – 10 mg L<sup>-1</sup>). Já a resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA<sup>32</sup> permite que o efluente lançado contenha apenas 0,5 mg L<sup>-1</sup> de cromo total.

Os teores de cromo remanescente estão plenamente de acordo com a previsão feita pelo MinteqA2 (Figura 5, pg. 18), que prevê uma precipitação de 50% do Cr em pH 4,5 e a precipitação total a partir de pH 5,5. Desta forma, a baixa remoção de cromo em pH 2,5, de no máximo 10%, segundo o Quadro 5, deve ter ocorrido por coprecipitação no hidróxido de ferro. Segundo Cornell e Schwertmann<sup>35</sup>, a substituição isomórfica do Cr III no lugar do Fe III, em óxidos de ferro é bastante comum. Os mesmos autores ainda afirmam que a adsorção específica de Cr<sup>3+</sup> em hidróxidos de ferro III é bastante comum e intensa.

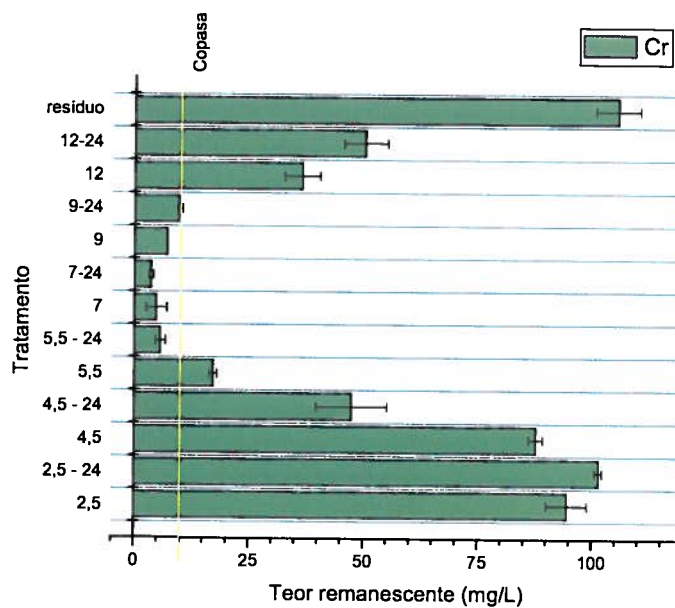


Figura 8 – Teor de cromo remanescente após diferentes tratamentos do resíduo. Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

De acordo com os dados da Figura 8 e do Quadro 5, a maior remoção do Cr se deu em pH 7,0, sendo removidos cerca de 96% do teor inicial do resíduo, e esta remoção progressivamente decresce à medida em que o pH final aumenta.

Em pH 12,0 a remoção cai para até 52%, o que já era esperado, pela formação de cromito ( $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ), que é um complexo solúvel. Neste pH, a remoção de Cr é desfavorecida pelo maior tempo de contato, por propiciar maior formação de cromito. Os resultados de EDX (Quadro 4) confirmam o que foi discutido até então, com teores relativos de Cr aumentando até pH 7,0 e voltando a diminuir nas soluções mais alcalinas.



Quadro 5 – Porcentagem de remoção dos metais avaliados por EAA em função do tratamento de precipitação e coprecipitação com elevação do pH e agitação por 0,5 e 24 horas

Metais	pH	Tratamento		% de Remoção <sup>(1)</sup>
			Agitação/horas	
Ferro	2,5		0,5	97,3 (2)
			24	96,6 (3)
	4,5		0,5	99,0 (1)
			24	99,3 (2)
	5,5		0,5	99,45 (5)
			24	99,2 (1)
	7,0		0,5	99,36 (3)
			24	99,35 (6)
	9,0		0,5	98,7 (7)
			24	97,4 (4)
	12,0		0,5	80 (1)
			24	77 (3)
Cromo	2,5		0,5	10 (4)
			24	3,9 (8)
	4,5		0,5	16 (1)
			24	55 (7)
	5,5		0,5	83,7 (8)
			24	94 (1)
	7,0		0,5	96 (2)
			24	96,6 (5)
	9,0		0,5	93,3 (1)
			24	90,7 (6)
	12,0		0,5	65 (4)
			24	52 (5)
Estanho	2,5		0,5	94,2 (2)
			24	95,2 (9)
	4,5		0,5	95,92 (2)
			24	96,2 (7)
	5,5		0,5	94,03 (7)
			24	95,4 (6)
	7,0		0,5	87,1 (5)
			24	91 (1)
	9,0		0,5	90 (2)
			24	92,2 (2)
	12,0		0,5	40 (17)
			24	36 (11)
Manganês	2,5		0,5	57,3 (2)
			24	57,4 (9)
	4,5		0,5	55,7 (5)
			24	58 (5)
	5,5		0,5	87,7 (8)
			24	89,1 (6)
	7,0		0,5	94 (2)
			24	96,05 (8)
	9,0		0,5	96,4 (3)
			24	96,8 (1)
	12,0		0,5	90 (5)
			24	84 (3)
Bário	2,5		0,5	97 (12)
			24	96 (2)
	4,5		0,5	98 (7)
			24	96 (2)
	5,5		0,5	99 (1)
			24	96 (2)
	7,0		0,5	98 (1)
			24	98 (2)
	9,0		0,5	97 (1)
			24	99,4 (5)
	12,0		0,5	97 (1)
			24	98 (2)

<sup>(1)</sup> Número entre parênteses representa a incerteza no último algarismo significativo, estimado como desvio padrão da média de três replicatas.

Considerando a especificação da Copasa<sup>31</sup>, Figura 8, os tratamentos que permitem que este resíduo seja lançado na rede pública coletora de esgotos, em relação ao cromo são os tratamentos de pH 5,5 com agitação de 24 horas, pH 7,0 e 9,0 com agitação de 30 minutos e 24 horas, sendo que em pH 9,0 com agitação de 24 horas a redução do teor de cromo está no limite máximo aceito. Segundo o limite estabelecido pelo CONAMA<sup>32</sup>, nenhum dos tratamentos feitos é satisfatório para reduzir o teor de cromo total à concentração de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

A Figura 9 apresenta o gráfico do teor de estanho remanescente em função do tratamento feito no resíduo. A linha amarela representa o teor máximo de estanho que pode ser lançado na rede pública coletora de esgotos, segundo a norma técnica T. 187/2 da Copasa (estanho total –  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Já a linha vermelha diz respeito ao limite máximo permitido de estanho total que pode ser lançado em efluentes segundo a resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA ( $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho total).

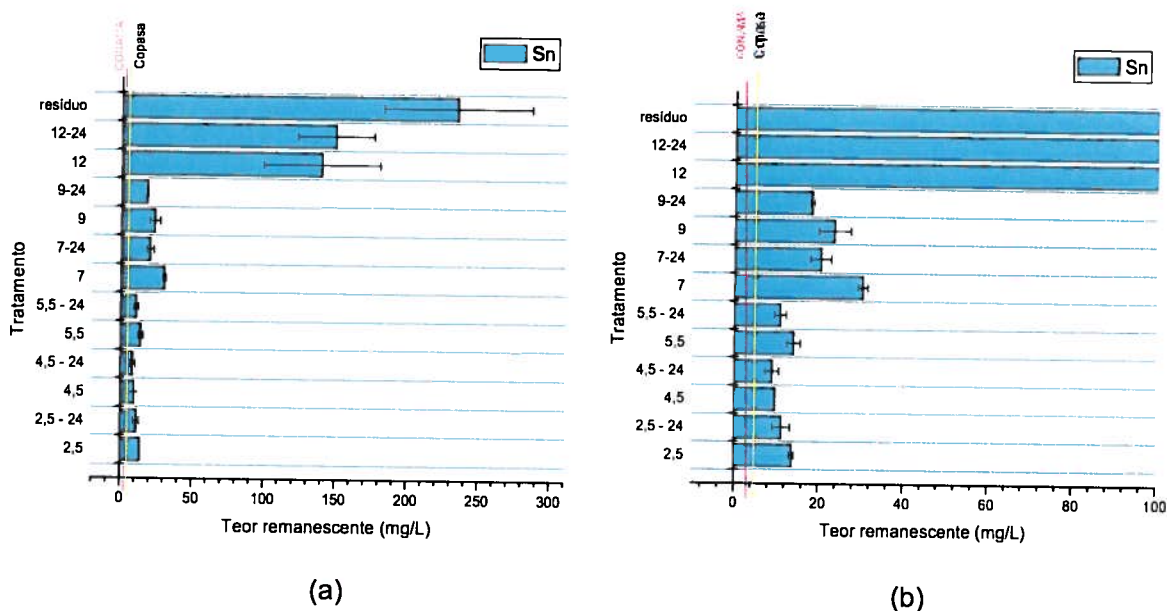


Figura 9 – Teor de estanho remanescente após diferentes tratamentos do resíduo (a) e ampliação (b). Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

Analisando a Figura 9, e o Quadro 5, verifica-se que os tratamentos propostos reduziram bastante o teor de estanho, com cerca de 95% entre pH 2,5 e 5,5 e 91% em pH 7,0, porém nenhum deles fez com que o teor de metal no resíduo atingisse os limites estabelecidos pelas legislações citadas da Copasa<sup>31</sup> e do CONAMA<sup>32</sup>. Pode-se observar também, que os tratamentos em que houve a maior redução do teor de estanho foram os de pH 2,5, 4,5 e 5,5 com agitações de 30 minutos e 24 horas, como apresentado no Quadro 5. Já os tratamentos realizados em pH acima de 7,0 foram menos eficientes, sendo que em pH 12,0 houve redução do teor de estanho de cerca de apenas 40% em relação ao resíduo sem tratamento. O tratamento mais eficiente foi o de pH 4,5 com agitação de 24 horas, cuja concentração de estanho reduziu-se a 8,91 mg L<sup>-1</sup>, o que corresponde a remoção de 96,2% de estanho.

Este comportamento do Sn<sup>4+</sup> em relação ao pH é esperado. Segundo Vogel<sup>38</sup>, o Sn(OH)<sub>4</sub> é muito pouco solúvel e precipita em soluções muito ácidas, dependendo da concentração do cátion. Por outro lado, em soluções alcalinas, da mesma forma que ocorre com o cromo, o Sn(OH)<sub>4</sub> solubiliza-se, com a formação do ânion estanato (SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Mais uma vez, os resultados de EDX corroboram fortemente esta tendência.

Apesar do teor de estanho remanescente não estar abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores citados, será mostrado nos demais experimentos que a adição de mais ferro como agente coletor, e/ ou a adsorção em húmus reduz ainda mais os teores remanescentes de Sn a ponto de, após a adsorção no vermicomposto, os teores estarem abaixo dos limites do CONAMA<sup>31</sup>.

A seguir, é apresentado na Figura 10 o gráfico do teor de manganês remanescente em função do tratamento feito no resíduo da dicromatometria. A linha amarela representa o teor máximo de manganês que pode ser lançado na rede pública coletora de esgotos, segundo resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (manganês dissolvido – 1,0 mg L<sup>-1</sup>). Já a norma técnica T. 187/2 da Copasa não faz nenhuma referência a este metal.

É importante salientar que o manganês do resíduo é proveniente do próprio minério de ferro e a sua concentração mesmo no resíduo não é muito alta. Dadas as baixas concentrações, é muito provável que a remoção do Mn tenha se dado apenas por coprecipitação (por oclusão e substituição isomórfica) e adsorção. De fato, para a concentração molar do Mn<sup>2+</sup> do resíduo, que é cerca de 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, o início da

precipitação do  $Mn(OH)_2$  se daria apenas em pH 11,15. Em função dessas concentrações muito baixas de manganês, a extrapolação da discussão para o resíduo da permanganimetria, com elevado teor de manganês, não é automática e, é bem provável que os resultados obtidos fossem diferentes.

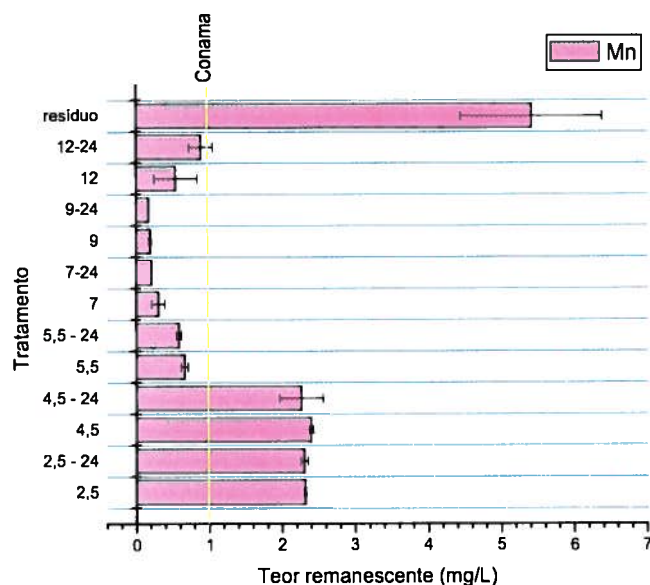


Figura 10 – Teor de manganês remanescente após diferentes tratamentos do resíduo. Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

Em geral, os tratamentos propostos foram satisfatórios para redução do teor de manganês no resíduo estudado. Os tratamentos feitos em pH 2,5 e 4,5 foram os menos eficientes, uma vez que houve uma redução de apenas metade do teor de manganês em relação ao resíduo sem tratamento. Já, os tratamentos em valores de pH acima de 5,5 reduziram o teor de manganês a uma concentração menor que  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo o tratamento mais eficiente feito em pH 9,0 com agitação por 24 horas, obtendo-se uma concentração de  $0,17 \text{ mg L}^{-1}$  de manganês, o que corresponde a remoção de 96,8 % de manganês, como mostrado no Quadro 3.

Analisando-se o gráfico da Figura 10, pôde-se verificar que não houve diferença nos tratamentos com agitação de 30 minutos e 24 horas. Apenas em pH 12,0 ocorreu uma pequena discrepância na redução do teor de manganês em

relação ao tempo de agitação, sendo que com agitação de 24 horas o desvio associado ao teor deste metal está acima de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  do limite estabelecido pela resolução citada do CONAMA.

O gráfico da Figura 11 mostra o teor de bário remanescente em função do tratamento feito no resíduo. A linha amarela representa o teor máximo de bário que pode ser lançado na rede pública coletora de esgotos, segundo resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (bário total –  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e segundo a norma técnica T. 187/2 da Copasa (bário total –  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

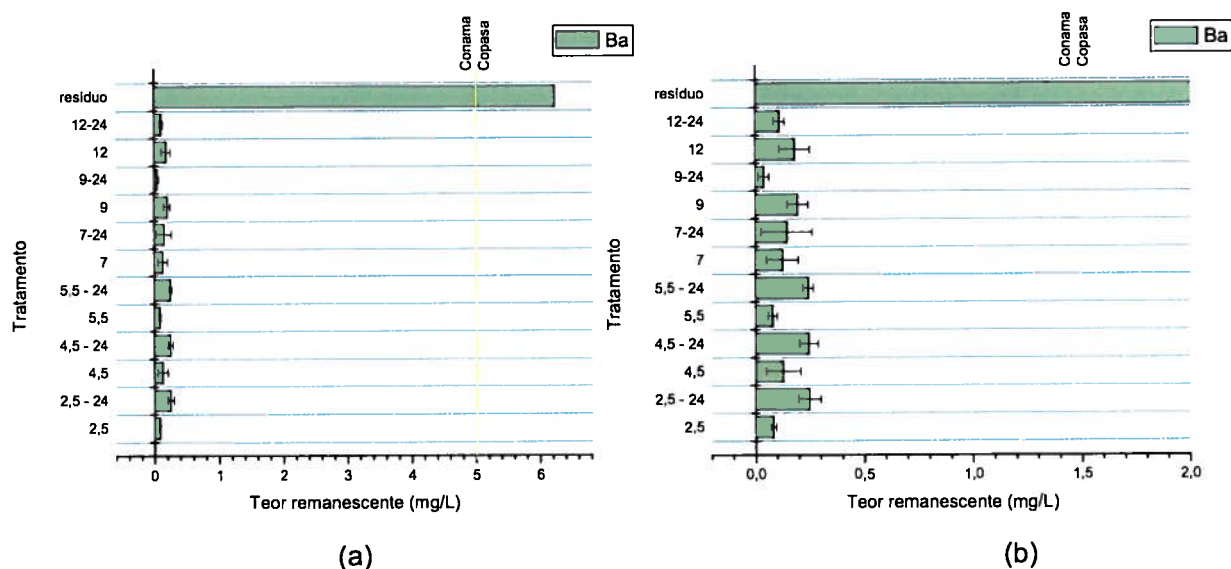


Figura 11 – Teor de bário remanescente após diferentes tratamentos do resíduo (a) e ampliação (b). Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

Analisando a Figura 11, observa-se que houve uma grande redução do teor de bário em todos os tratamentos. Dada a grande solubilidade ( $k_{ps} = 5 \times 10^{-3}$ )<sup>38</sup> do  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , a remoção deste íon deve ter ocorrido por coprecipitação nas demais fases pouco solúveis, o que pode justificar a eficiência de remoção praticamente igual em todos os tratamentos. O tratamento em que houve a maior redução deste metal foi o de pH 9,0 com agitação de 24 horas, cuja concentração de bário foi igual a  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ . Já o tratamento menos eficaz foi o de pH 2,5 com agitação de 24 horas,

onde o teor de bário foi igual a  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ . Todos os tratamentos reduziram o teor de bário a menos de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ , o que representa uma redução de no mínimo 15 vezes a concentração do resíduo sem tratamento.

A seguir, na Figura 12, são apresentadas as porcentagens de remoção de todos os metais estudados em função do pH e do tempo de agitação das amostras.

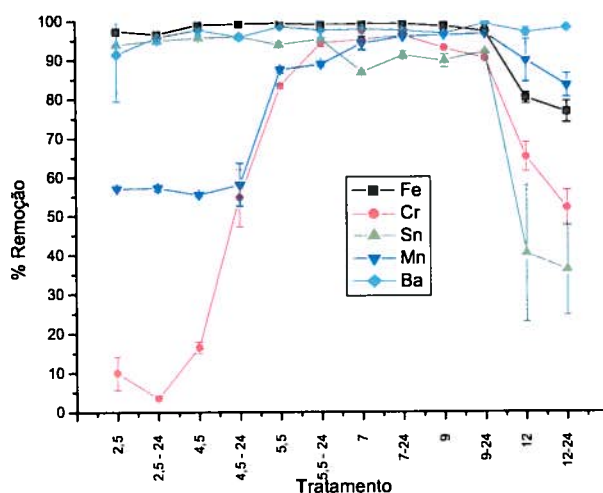


Figura 12 – Porcentagem de remoção de todos os metais estudados em função dos tratamentos do resíduo. Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

Pode-se observar que a remoção dos metais foi mais eficiente nos tratamentos a partir dos valores de pH 5,5 com agitação de 24 horas a pH 9,0 também com agitação de 24 horas. Assim, o tratamento de pH 7,0 com agitação de 30 minutos foi escolhido para realizar os demais tratamentos, uma vez que neste pH, além da elevada remoção dos metais, o resíduo estará em meio neutro que já é o meio mais adequado para descarte dos resíduos na rede pública coletora de esgoto.

### 5.1.2. Remoção de Fosfato

A Figura 13 apresenta o gráfico do teor de fosfato remanescente em função do tratamento realizado.

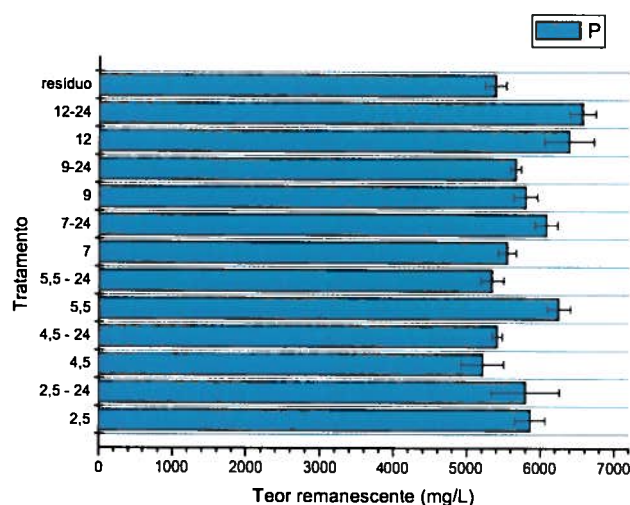


Figura 13 – Teor de fosfato remanescente após diferentes tratamentos do resíduo. Os números 2,5, 4,5, 5,5, 7, 9 e 12 representam os valores de pH com agitação de 30 minutos. Os mesmos valores seguidos de 24 representam agitação de 24 horas.

Analisando o gráfico da Figura 13, pode-se observar que nenhum dos tratamentos propostos foi adequado para remoção do teor de fosfato no resíduo estudado. Os resultados apontam para uma elevação do teor de fosfato com o ajuste do pH em muitos dos tratamentos. Essa elevação não faz sentido, a não ser que tenha havido contaminação no processo de elevação do pH e/ou que se trate de erros sistemáticos oriundos das numerosas diluições necessárias, uma vez que a curva de calibração é linear até  $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ . Se pensarmos na precipitação de fosfatos pouco solúveis, seria de se esperar a elevação da remoção de fosfato com a elevação do pH. Em relação à adsorção específica em óxidos de ferro, os maiores valores seriam obtidos entre pH 2,5 e 4,5, segundo Cornell e Schwertmann<sup>35</sup>.

Apesar dos resultados da análise de fosfato na solução sobrenadante terem sido incoerentes em relação à precipitação de fosfatos poucos solúveis devido aos possíveis erros citados, os resultados de fósforo nos resíduos das precipitações, obtidos por EDX e apresentados no Quadro 4, mostram que houve remoção de fosfato em todos os casos, sendo que os maiores valores ocorreram em pH 2,5 e 30 minutos e pH 4,5 e 24 horas. Esses resultados estão de acordo com a expectativa de adsorção específica. Segundo muitos autores<sup>19, 21, 34, 35</sup>, fosfato é um íon muito

adsorvido especificamente em óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de ferro, formando complexos mono e bidentados, de alta energia. Os resultados do EDX em pH 9,0 e 12,0 também são compatíveis com a remoção principalmente por adsorção. Óxidos de ferro apresentam superfícies carregadas positivamente, em soluções ácidas e o oposto em soluções alcalinas. Assim, a menor remoção de fosfato em pH 9,0 e, principalmente a baixa remoção em pH 12,0 provavelmente são devidas à repulsão eletrostática exercida sobre os ânions fosfato pela superfície carregada negativamente, nesses valores de pH.

Embora não estipule limites quanto ao teor de fósforo que pode ser lançado nos corpos d'água, a resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA<sup>32</sup> fixa que nas águas doces de classe 3, o teor de fósforo total dever ter valores máximos de 0,05 (lêntico), 0,075 (transição) e 0,15 (lótico) mg L<sup>-1</sup> de fósforo total de acordo com o ambiente. Altas concentrações de fosfato em corpos d'água podem gerar eutrofização e depleção severa do teor de oxigênio dissolvido. Visando a remoção de fosfato do resíduo que será descartado, buscou-se a coprecipitação do mesmo, em pH 7,0, após a adição de ferro, como descrito no item 4.4.1.

## **5.2. Tratamento em pH 7,0 com Adição de Ferro**

Este experimento foi idealizado visando a remoção de fosfato pela adição de ferro nas relações molares de Fe/P de 1, 2 e 3 vezes, de acordo com o trabalho de Yoshida<sup>25</sup>. Contudo, além da determinação de fosfato, foram feitas as determinações dos metais que também serão apresentadas neste tópico.

### **5.2.1. Remoção de Fosfato e dos Metais**

A remoção de fosfato quando foi adicionado ferro aos resíduos da dicromatometria e permanganimetria nas relações molares de Fe/P de 1, 2 e 3, mantendo-se o pH em 7,0 é apresentada na Figura 14. Pode-se observar que, diferentemente dos resultados sem adição de ferro, houve grandes reduções do teor



de fósforo solúvel para todas as relações molares Fe/P, e que a remoção aumenta com a elevação da quantidade de ferro adicionado.

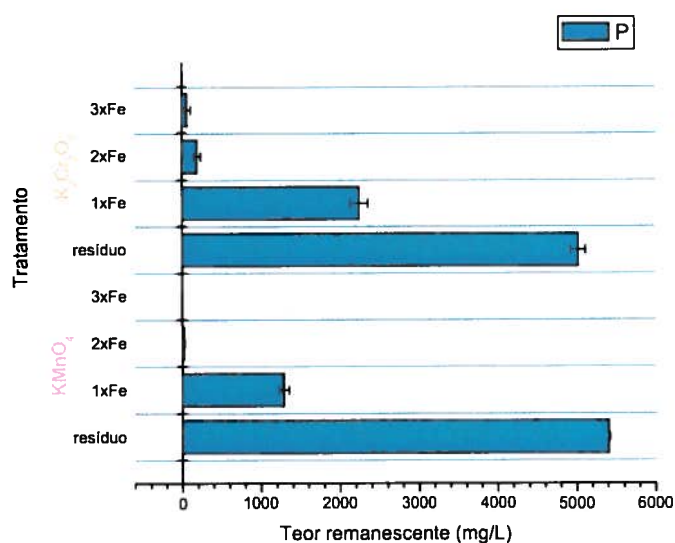


Figura 14 – Teor de fosfato remanescente em pH 7,0 após adição de ferro nas relações molares de Fe/P de 1, 2 e 3 nos resíduos da dicromatometria e permanganimetria.

Em relação ao resíduo da dicromatometria, para o tratamento cuja relação molar de Fe/P é 2, o teor de fosfato reduziu de 5411,24 mg L<sup>-1</sup> para 25,69 mg L<sup>-1</sup>. Já ao adicionar-se ferro na relação molar de Fe/P de 3 vezes, esta redução foi de 5411,24 mg L<sup>-1</sup> para menos de 0,78 mg L<sup>-1</sup> de P (limite de quantificação do método). Quando foi adicionado ferro na relação molar Fe/P de 1 vez, a remoção de fosfato foi menor, chegando a uma concentração igual a 2241,10 mg L<sup>-1</sup>, que corresponde a uma redução de 4,2 vezes na concentração de fosfato.

Analisando o gráfico da Figura 14, observa-se que o tratamento feito no resíduo da dicromatometria foi menos eficiente em relação ao tratamento do resíduo da permanganimetria. Para uma adição de ferro igual a 3 vezes a relação molar de Fe/P, o teor de fosfato foi de 66,65 mg L<sup>-1</sup>. Já para adição de ferro igual a 2 e 1 vezes a relação molar de Fe/P, o teor de fosfato reduziu respectivamente a 192,89 e 2241,10 mg L<sup>-1</sup>.

Em geral, a adição de ferro foi bastante satisfatória para remoção de fosfato nos resíduos estudados.

O Quadro 6 apresenta os resultados de EDX dos resíduos obtidos da precipitação em pH 7,0 após as adições de ferro. Pode-se observar que a adição de ferro propiciou a remoção de todos os elementos metálicos da solução, contudo o aumento da remoção de cada um deles ficou prejudicado pela elevada e crescente massa de precipitado a base de ferro, com o aumento do teor deste metal na mistura. Por exemplo, os resultados dos gráficos da Figura 14 mostram claramente que o aumento da relação molar Fe/P resulta no aumento da remoção de fosfato. Contudo, como os teores apresentados no Quadro 6 são relativos, a maior precipitação do ferro, com o aumento da relação Fe/P mascara o aumento da massa dos demais elementos no precipitado e até parece que eles estão sendo menos removidos. O mesmo raciocínio é válido para a remoção dos metais, que foi muito expressiva neste experimento, como demonstram os dados do Quadro 7.

Quadro 6 - Relações entre os teores de Fe, P, Sn, Cr, Hg e Mn, estimadas por EDX nos precipitados obtidos nos tratamentos de elevação de pH para 7,0 com adição de ferro ao resíduo da dicromatometria e da permanganimetria

Elemento	Teor em cada tratamento (% m/m)							
	0 Fe <sup>1</sup>		1 Fe <sup>1</sup>		2 Fe <sup>1</sup>		3 Fe <sup>1</sup>	
	30'	24 h	Perm. <sup>2</sup>	Dicr. <sup>3</sup>	Perm. <sup>2</sup>	Dicr. <sup>3</sup>	Perm. <sup>2</sup>	Dicr. <sup>3</sup>
Fe	56,66	54,10	63,20	87,58	75,80	90,22	83,86	85,29
P	11,43	14,82	9,15	9,62	8,17	6,56	6,59	9,66
Sn	8,56	5,75	0,52	0,41	0,32	0,47	0,22	0,73
Cr	19,32	18,85	ND	1,11	ND	0,82	ND	1,93
Hg	3,48	5,82	2,68	0,63	1,68	0,91	1,39	1,81
Mn	0,49	0,52	23,83	0,49	13,51	0,59	7,51	0,58

1) Relações molares de Fe/fosfato, sendo 0 Fe – nenhuma adição, 1, 2 e 3Fe – adição da mesma quantidade, do dobro e do triplo do conteúdo de fosfato. 2) Resíduo da permanganimetria. 3) Resíduo da dicromatometria.

Quadro 7 – Teores de metais remanescentes na solução após tratamento em pH 7,0 com e sem adição de ferro determinados por EAA, para os resíduos da dicromatometria e permanganimetria

Tratamento <sup>(1)</sup>	Teor de metais <sup>(2)</sup> (mg L <sup>-1</sup> )				
	Fe	Cr	Sn	Mn	Ba
Dicromatometria					
pH 7,0	1,29 (6)	5 (2)	30 (1)	0,30 (9)	0,13 (7)
pH 7,0/1x Fe	1,8 (7)	0,04 (2)	13,7 (6)	0,13 (2)	<LQ
pH 7,0/2x Fe	2,5 (7)	0,02 (2)	12,6 (1)	0,9 (4)	<LQ
pH 7,0/3x Fe	5 (1)	0,100 (7)	5,2 (2)	0,25 (3)	0,01 (1)
Permanganimetria					
pH 7,0					
pH 7,0/1x Fe	22 (18)	<LQ	6,6 (7)	51 (21)	<LQ
pH 7,0/2x Fe	2,9 (5)	<LQ	6,4 (2)	112 (9)	<LQ
pH 7,0/3x Fe	3 (1)	<LQ	9 (2)	749 (545)	<LQ

<sup>(1)</sup> Tratamento em pH 7,0 com adição de Fe na relação molar de Fe/P 1, 2 e 3 vezes. <sup>(2)</sup> Número entre parênteses representa a incerteza no último algarismo significativo, estimado como desvio padrão da média de três replicatas.

Analisando o Quadro 7, verifica-se que a remoção de cromo foi praticamente total em ambos resíduos. Com tratamento de precipitação em pH 7,0 e agitação de 30 minutos, havia sido removido no máximo 96,6 % (3,60 mg L<sup>-1</sup>) de cromo. Após a adição de ferro a remoção chegou 99,98 % (0,02 mg L<sup>-1</sup>) para o resíduo da dicromatometria e 100 % para o resíduo da permanganimetria. Assim, conclui-se que a adição de ferro na relação molar de Fe/P 1, 2 ou 3 vezes em pH 7,0 é eficiente para reduzir o teor de cromo em ambos resíduos, para valores abaixo do limite especificado pela legislação estabelecida pelo CONAMA, que permite que seja lançado no rede pública coletora de esgotos no máximo 0,5 mg L<sup>-1</sup> de cromo.

Em relação ao resíduo da dicromatometria, observa-se que a adição de ferro aumenta o teor deste metal no resíduo. Porém, mesmo com este aumento, o teor de ferro não ultrapassa os limites estabelecidos pela Copasa e pelo CONAMA (ferro solúvel – 15 mg L<sup>-1</sup>). Já para o resíduo da permanganimetria, pode-se observar uma

discrepância do teor de ferro quando a adição deste metal é 1 vez a relação molar Fe/P. Como verificado no Quadro 7, o desvio do teor de ferro ( $22 \pm 18$ ), para este caso é muito alto, o que gera uma grande incerteza em relação a medida.

Analisando ainda os dados do Quadro 7 referentes ao estanho, observa-se que à medida que se adiciona ferro e obtém-se a precipitação em pH 7,0, no resíduo da dicromatometria, o teor de estanho diminui. Porém, a remoção de estanho não foi suficiente para que seu teor atingisse os limites estabelecidos pelas normas da Copasa ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e do CONAMA ( $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ao adicionar ferro na relação molar de Fe/P de 3 vezes em pH 7,0 para o mesmo resíduo, obtém-se ( $5,2 \pm 0,2$ )  $\text{mg L}^{-1}$  de estanho. Este valor está de acordo com o limite estabelecido pela Copasa, porém em desacordo com o limite estabelecido pelo CONAMA. Em geral, a adição de ferro em pH 7,0 ao resíduo da dicromatometria é eficiente em relação a remoção de estanho e chega a remover até 6 vezes mais este metal, quando comparado com o tratamento de precipitação e coprecipitação em pH 7,0 e agitação de 30 minutos. Em relação ao resíduo da permanganimetria, não se pode dizer se a adição de ferro leva a uma maior remoção de estanho porque não há resultados da remoção dos metais em pH 7,0 sem adição de ferro para este resíduo. Porém, observa-se que as quantidades de estanho presentes, considerando-se os desvios do resultado, quando a adição de ferro na relação molar Fe/P de 1 e 2 são, respectivamente, 18 e 24 % acima da especificação da Copasa.

Ao analisar a remoção de manganês no resíduo da dicromatometria após a adição de ferro, verifica-se que há uma redução de 57 e 17 % deste metal quando é adicionado ferro na relação molar Fe/P de 1 e 3, respectivamente. Verifica-se também para este resíduo que o resultado obtido para adição de ferro na relação molar Fe/P de 2 é ( $0,9 \pm 0,4$ )  $\text{mg L}^{-1}$ . Este valor é maior que o resultado da remoção de manganês em pH 7,0 sem adição de ferro. Porém, o erro da medida representa 45 %, do valor, o que torna este resultado pouco confiável. Em relação ao resíduo da permanganimetria, também não se pode afirmar se houve remoção de manganês porque não há resultados da remoção dos metais em pH 7,0 sem adição de ferro para este resíduo. Além disso, os erros dos resultados quando o ferro é adicionado ao resíduo na relação molar Fe/P de 1 e 3 são respectivamente 41 e 73 %, o que torna este resultado pouco confiável.

Com relação ao bário, pode-se concluir que a adição de ferro, em qualquer proporção Fe/P, aos resíduos da dicromatometria e permanganimetria removeu

completamente este metal. Contudo a remoção que havia sido obtida sem adição de Fe extra já garantia teores muito baixos e abaixo dos limites preconizados segundo as legislações da Copasa e do CONAMA é  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Desta forma, não é necessário adicionar ferro, para remover este metal.

Apesar de produzir excelentes remoções de fosfato e metais, a adição de ferro ao resíduo, além de gerar custo extra, aumenta a produção de lama, que precisa ser descartada ou reaproveitada de alguma forma.

Visando estimar os volumes e massas de lama produzida pela adição de ferro aos resíduos, mediram-se os mesmos, para um mesmo volume de resíduo em provetas e obteve-se o seguinte resultado apresentado no Quadro 8.

Quadro 8 – Volume e massa de lama produzida após a adição de ferro à mistura dos resíduos e ajuste de pH para 7,0

Adição de ferro nas relações molares Fe/P	Volume de lama produzida (mL)	Massa de lama produzida (g)
1	255,0	-
2	292,0	40,23
3	292,0	58,03
Sem adição de ferro	105,0	5,55

Os volumes de lama obtidos após a adição de ferro são maiores que o dobro do volume do tratamento sem adição de ferro, contudo a diferença entre os volumes gerados nas 3 relações molares Fe/P não diferencia muito, sendo aparentemente os mesmos nas relações 2 e 3.

Em relação à massa obtida após a secagem da lama, pode-se observar que a adição de ferro nas relações molares Fe/P de 2 e 3 vezes aumenta a massa do resíduo produzido em 7,2 vezes e 10,5 vezes respectivamente, em relação ao resíduo sem adição de ferro.

A Figura 15 é uma foto do experimento que mostra a quantidade e o aspecto da lama que foi produzida após a adição de ferro aos resíduos nas relações molares Fe/P de 1, 2 e 3 vezes.

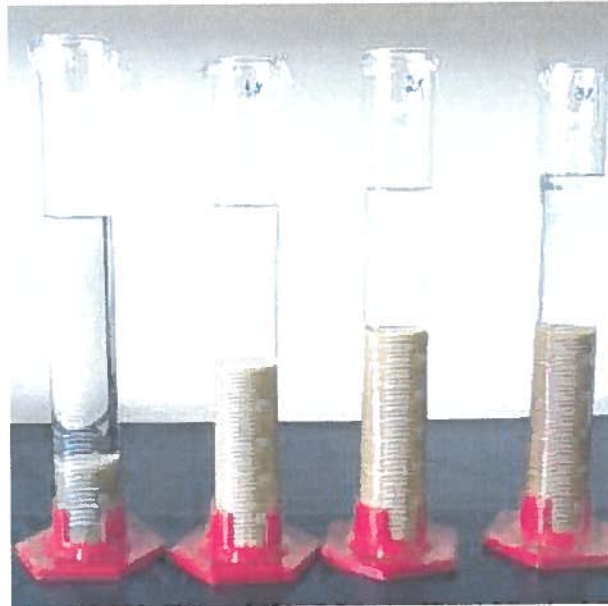


Figura 15 – Volume de lama produzida na mistura dos resíduos em pH 7,0, sem adição de ferro e após adição de ferro nas relações molares de Fe/P de 1, 2 e 3 vezes.

Pode-se observar que além do volume, a cor das lamas varia. Na lama gerada sem a adição de ferro, a coloração tende a ser esverdeada, provavelmente pela presença de hidróxido de cromo. Já nas demais situações, a coloração passa a um vermelho-amarelado e fica mais avermelhada na maior relação molar. A análise do material por difração de raios X auxiliaria a identificação das fases cristalinas presentes em cada caso, auxiliando também na compreensão dos mecanismos de remoção e fornecendo, ainda diretrizes para a reutilização do resíduo, ou sua disposição final. O mesmo raciocínio vale para os resíduos dos demais tratamentos.

### **5.3. Teores de Metais e Fosfato nos Resíduos Após Precipitação em pH 7,0, com Posterior Adsorção em Vermicomposto**

Uma vez que a precipitação em pH 7,0, sem adição de ferro não conseguiu remover satisfatoriamente todos os metais, segundo as normas do CONAMA<sup>32</sup>, procedeu-se no sobrenadante líquido, após a precipitação, o contato do mesmo com vermicomposto, buscando uma maior remoção dos mesmos, por adsorção.

O vermicomposto utilizado como adsorvente para remoção de metais dos resíduos estudados foi adquirido no comércio, por R\$ 3,00 o quilo, e foi caracterizado química e fisicamente e os resultados desta caracterização estão descritos na Quadro 9.

Quadro 9 – Características químicas e físicas do vermicomposto

Parâmetro	Resultado
pH (em água)	8,10
Umidade (%)	62 ± 2
Cinzas (%)	50,0 ± 0,7
Carbono (%)	26,6 ± 0,3
Nitrogênio (%)	2,2 ± 0,1
Acidez carboxílica (cmol Kg <sup>-1</sup> )	19,2 ± 0,2
Acidez fenólica (cmol Kg <sup>-1</sup> )	121,30 ± 0,02
Acidez total (cmol Kg <sup>-1</sup> )	140,50 ± 0,02

Conforme pode-se observar, no Quadro 9, o teor de cinzas é bastante elevado para material humificado puro. Na verdade, além da matéria orgânica, o vermicomposto contém solo e areia, necessários para o cultivo das minhocas. Em função disto, constitui-se um adsorvente misto, uma vez que além dos compostos húmicos, a argila do solo pode atuar como adsorvente, em processos puramente eletrostáticos e em processos de quimiossorção. A difratometria de raios X do material, pode, evidenciando a composição da parte mineral, auxiliar neste entendimento. No caso do vermicomposto utilizado, trata-se de uma mistura aproximadamente 50% mineral e 50% orgânica. Os 26,6% de carbono orgânico, para serem transformados em matéria orgânica, devem ser multiplicados por 1,724 (uma vez que em média compostos húmicos contém 58% de carbono).

A acidez carboxílica corresponde à quantidade máxima de sítios de complexação simples, que dá uma idéia de uma possível saturação, em função dos teores de metais. Por exemplo, a acidez de 19,2 cmol kg<sup>-1</sup> corresponde, para o Cr uma capacidade de adsorver até 10560 µg por grama de vermicomposto. Isto

significa que, em teoria, 1,0 g deste vermicomposto teria capacidade de purificar 100 mL de uma solução cuja concentração de Cr fosse da ordem de  $105 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

A acidez fenólica complementa a possibilidade de formação de quelatos, que em compostos húmicos costuma envolver grupamentos carboxílicos e fenólicos simultaneamente. O valor obtido, de  $121,3 \text{ cmol kg}^{-1}$  deve estar superestimado, pela presença da argila que pode ter seus hidrogênios superficiais titulados, como se fossem os fenóis, por serem ácidos de força similar.

Por fim, o elevado pH do vermicomposto é característico deste tipo de material e facilita enormemente a adsorção dos cátions metálicos.

A seguir, são apresentados, no Quadro 10, os teores remanescentes dos metais após tratamento com o vermicomposto.

Quadro 10 - Teores de metais remanescentes no sobrenadante do tratamento em pH 7,0, após tratamento com vermicomposto

Tratamento <sup>(1)</sup>		Metal remanescente <sup>(2),(3)</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )				
		Fe	Cr	Sn	Mn	Ba
pH 7,0/30'	1:25	0,71 (6) <sup>a</sup>	0,02 (1) <sup>a</sup>	3,0 (1) <sup>c</sup>	10,7 (7) <sup>f</sup>	<LQ
	1:40	0,86 (6) <sup>ab</sup>	0,085 (8) <sup>c</sup>	2,85 (7) <sup>bc</sup>	14,5 (2) <sup>h</sup>	0,020 (3) <sup>b</sup>
	2:25	1,4 (5) <sup>b</sup>	0,079 (7) <sup>c</sup>	1,69 (3) <sup>a</sup>	4,3 (2) <sup>c</sup>	0,04 (2) <sup>bcd</sup>
pH 7,0/60'	1:25	0,7 (5) <sup>ab</sup>	0,032 (5) <sup>a</sup>	2,9 (1) <sup>bc</sup>	7,3 (5) <sup>e</sup>	<LQ
	1:40	0,97 (9) <sup>b</sup>	0,06 (1) <sup>b</sup>	2,9 (2) <sup>bc</sup>	13,9 (9) <sup>a</sup>	0,033 (9) <sup>c</sup>
	2:25	1,0 (2) <sup>b</sup>	0,054 (1) <sup>b</sup>	1,8 (2) <sup>a</sup>	3,4 (2) <sup>b</sup>	0,051 (7) <sup>d</sup>
pH 7,0/180'	1:25	0,77 (2) <sup>a</sup>	0,07 (5) <sup>abc</sup>	2,8 (2) <sup>bc</sup>	4,67 (5) <sup>d</sup>	0,002 (2) <sup>a</sup>
	1:40	0,8 (1) <sup>ab</sup>	0,02 (2) <sup>a</sup>	2,7 (1) <sup>b</sup>	11,0 (5) <sup>f</sup>	0,053 (5) <sup>d</sup>
	2:25	1,2 (2) <sup>b</sup>	0,03 (1) <sup>a</sup>	2,6 (2) <sup>b</sup>	2,71 (9) <sup>a</sup>	0,06 (2) <sup>cd</sup>

<sup>(1)</sup>Os tratamentos foram feitos em pH 7,0, com agitação de 30, 60 e 180 minutos e com relações de vermicomposto/mistura dos resíduos de 1 g/25 mL, 1 g/40 mL e 2 g/25 mL. <sup>(2)</sup>As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste t com 95% de probabilidade. <sup>(3)</sup>Número entre parênteses representa a incerteza no último algarismo significativo, estimado como desvio padrão da média de três replicatas.

Analisando os dados do Quadro 10, verifica-se que o tempo de agitação, para todas as relações entre a massa de vermicomposto e volume da mistura de resíduos, não interfere na remoção de ferro e estanho, mas parece ser importante



para a remoção de cromo e manganês. Parece claramente que se tratam de mecanismos diferenciados para cada metal.

Quando se analisa a relação massa de adsorvente/ volume de solução, para cada tempo de contato, verifica-se que a adsorção do manganês é aumentada, para todos os tempos de contato, com o aumento da massa de adsorvente. No caso do estanho, o mesmo se verifica nos dois primeiros tempos de agitação (30 e 60 minutos), mas que para 180 minutos de agitação a proporção massa/volume é indiferente. No caso do cromo, não houve uma tendência bem definida. Nos dois primeiros tempos, a relação massa/volume de 1:25 parece ter dado melhores resultados, enquanto para 180 minutos de agitação, não houve diferença significativa entre os resultados encontrados. Finalmente, para o ferro, a elevação da relação massa/volume resultou em maiores teores de ferro em solução. Talvez isso se deva à presença de ferro no próprio vermicomposto.

De qualquer forma, os teores remanescentes de todos os metais, após a adsorção, foram os mais baixos de todos os tratamentos e todos (exceto o manganês) abaixo dos valores da resolução do CONAMA<sup>32</sup>. Isto evidencia que a associação da elevação do pH a 7,0 com a adsorção em vermicomposto aparece como uma excelente estratégia de remoção dos íons contaminantes do resíduo.

O teor máximo e mínimo de ferro removido com o tratamento com o vermicomposto em pH 7,0 foi respectivamente 0,71 e 1,4 mg L<sup>-1</sup>. Comparando-se a remoção de ferro obtida pelo tratamento de precipitação e coprecipitação em pH 7,0 (1,29 mg L<sup>-1</sup>) com a remoção máxima por tratamento utilizando o vermicomposto como adsorvente em mesmo pH, verifica-se que há uma redução do teor de ferro de aproximadamente duas vezes com este último tratamento, mostrando que o tratamento com vermicomposto é mais eficiente para remoção de ferro em relação ao tratamento de precipitação/coprecipitação.

Em relação à remoção de cromo, verifica-se que em pH 7,0 com 30 minutos de agitação de 1,00 g de vermicomposto com 25,00 mL da mistura dos resíduos da dicromatometria e permanganimetria, há uma maior remoção de cromo, atingindo um teor de 0,02 mg L<sup>-1</sup> deste metal. Em geral, a remoção de cromo utilizando vermicomposto como adsorvente reduz o teor deste metal a valores muito inferiores a 0,5 mg L<sup>-1</sup>, que é o teor máximo de cromo total que a resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA permite que o efluente lançado contenha. Como discutido anteriormente, outro tratamento que adequou a

redução do teor de cromo ao limite estabelecido pela resolução do CONAMA, foi o tratamento com adição de ferro para remoção de fosfato. Assim, verifica-se que tanto o tratamento utilizando o vermicomposto com adsorvente quanto o tratamento com adição de ferro aos resíduos são mais eficientes para redução do teor de cromo quando comparados com o tratamento de precipitação e coprecipitação em pH 7,0.

Os resultados obtidos para remoção de estanho utilizando o vermicomposto como adsorvente foram excelentes, uma vez que este foi o único dos tratamentos realizados que removeu este metal a valores inferiores aos limites estabelecidos pelas resoluções da Copasa<sup>31</sup> (5,0 mg L<sup>-1</sup> Sn) e do CONAMA<sup>32</sup> (4,0 mg L<sup>-1</sup> Sn). Como pode ser observado no Quadro 10, todos os tratamentos em que houve variação entre as relações de massa de vermicompostos e volume de resíduos e variações de tempo de agitação removeram o estanho a concentrações menores que 4 mg L<sup>-1</sup>.

Os tratamentos com vermicomposto também reduziram o teor de bário a concentrações abaixo de 5 mg L<sup>-1</sup>, limite máximo aceito pelas legislações da Copasa<sup>31</sup> e do CONAMA<sup>32</sup>.

Em relação à remoção de manganês, pode-se afirmar que nenhum dos tratamentos propostos com vermicomposto reduziu seu teor para menos de 1 mg L<sup>-1</sup>, limite estabelecido pelo CONAMA. O tratamento mais eficiente para remoção deste metal foi o que a proporção de vermicomposto/resíduo é 2:25 com agitação de 180 minutos, reduzindo o teor de manganês para (2,71 ± 0,09) mg L<sup>-1</sup>.

Por fim, a elevada eficiência obtida mesmo nos tratamentos com a menor relação massa/volume, 1:40, mostra que os teores já bastante reduzidos após a precipitação em pH 7,0 não saturaram o adsorvente e que pequenas massas do mesmo poderiam descontaminar grandes volumes de solução, fazendo da metodologia apresentada uma solução simples e barata.

#### **5.4. Considerações Finais**

A seguir, é apresentado no Quadro 11 um resumo dos resultados obtidos para remoção dos metais e fosfatos em função dos tratamentos realizados.

Quadro 11 – Remoção dos metais e fosfatos em função dos tratamentos realizados

Espécie	Tratamento de precipitação/co-precipitação com elevação de pH e agitação de 30 minutos e 24 horas						Tratamento em pH 7,0 com adição de ferro nas reações molares Fe/P			Tratamento em pH 7,0 com adsorção em vermicomposto		
	pH 2,5	pH 4,5	pH 5,5	pH 7,0	pH 9,0	pH 12,0	1 x	2 x	3 x	1:25	1:40	2:25
Fe <sup>3+</sup>	(1)					80 % <sup>(2)</sup>						
Cr <sup>3+</sup>	10 %	55 %				65 %						
Sn <sup>4+</sup>	95,2 %	96,2 %	95,4 %	91 %	92,2 %	40 %	94 %	94,6 %	97,8 %			
Mn <sup>2+</sup>	57,3 %	57,4 %								99,6 %	99,1 %	99,8 %
Ba <sup>2+</sup>												
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	-	-	-	-	-	23,8 %	99,5 %		-	-	-

(1) As células cinzas representam a remoção da espécie relacionada a teores inferiores aos estabelecidos pela Copasa<sup>31</sup> e pelo CONAMA<sup>32</sup>. (2) Os valores nas demais células representam a porcentagem de remoção da espécie relacionada.

Como descrito no Quadro 11, as células coloridas de cinza representam a remoção das espécies a teores inferiores aos limites preconizados pela Copasa<sup>31</sup> e pelo CONAMA<sup>32</sup>. Os valores nas demais células representam a porcentagem de remoção das espécies.

Em relação apenas a remoção dos metais no sobrenadante dos resíduos da dicromatometria e da permanganimetria, dentre os tratamentos realizados verifica-se que a associação do tratamento de precipitação/coprecipitação em pH 7,0 com o uso do vermicomposto como adsorvente promove uma remoção mais eficaz de todos os metais presentes nestes resíduos. No tratamento de precipitação/coprecipitação a maior remoção dos metais ocorre entre o pH 5,5 e 9,0, sendo que o estanho não é removido a limites inferiores ao estabelecidos pela Copasa<sup>31</sup> e pelo CONAMA<sup>32</sup> neste tratamento em nenhum valor de pH.

Já em relação à remoção do fosfato e também dos metais no sobrenadante dos resíduos da dicromatometria e da permanganimetria, indica-se o tratamento de precipitação/coprecipitação em pH 7,0 associado com a adição de ferro aos resíduos, na relação molar Fe/P de 3 vezes.

Como estratégias para trabalhos futuros, as mais importantes seriam testar a substituição do NaOH P.A. por soda cáustica comercial, determinar as composições de todos os resíduos gerados, por difração de raios X e outras técnicas e determinar a capacidade máxima de adsorção do vermicomposto, visando a otimização dos custos e da eficiência do processo de purificação do resíduo e buscando melhor compreensão dos fenômenos ocorridos, além de propor reutilização e ou disposição final adequada para as lamas geradas.

Neste trabalho foram feitas algumas tentativas de produção de corante vermelho a base de hematita e outros pigmentos obtidos por síntese e pela simples calcinação dos resíduos dos tratamentos. Contudo, o resultado dessas tentativas depende da caracterização dos produtos por difração de raios X, que ainda não pôde ser feita, deixando em aberto esta etapa do trabalho.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelo presente trabalho nos permitiram chegar às seguintes conclusões:

1 – A elevação do pH dos resíduos, das aulas de determinação de ferro em minério por permanganimetria e dicromatometria, com NaOH gera precipitados em todos os valores de pH final testados, com grande remoção de metais e fosfato. Os cátions metálicos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  são removidos mesmo em meio ácido (pH 2,5), sendo que o  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta maiores remoções em pH entre 5,5 a 9,0 e o  $\text{Mn}^{2+}$  entre pH 5,5 e 12,0.

2 – A condição que atendeu melhor a remoção dos metais, com a vantagem de produzir um efluente neutro, foi o tratamento de elevação do pH para 7,0, sendo pouco indiferente o tempo de contato com a solução mãe, neste pH.

3 – De maneira geral, a elevação do pH até 12,0 diminui a remoção dos metais, principalmente para Sn e Cr, que formam complexos solúveis em valores de pH elevados. Para estes metais, o aumento do tempo de contato com a solução mãe, em pH 12,0 aumenta a formação dos complexos solúveis, reduzindo a eficiência de remoção.

4 – Com exceção do estanho, todos os metais determinados no resíduo da dicromatometria atingiram teores remanescentes mais baixos que os preconizados pela resolução número 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no tratamento de elevação do pH até 7,0.

5 – A associação da precipitação em pH 7,0 com o uso de vermicomposto como adsorvente propiciou remoções muito elevadas de todos os metais (> 99,9%) com teores remanescentes de acordo com a resolução do CONAMA, com exceção do Mn, no resíduo de permanganimetria.

6 – A adição de quantidades extra de sais de ferro, nas proporções molares Fe/P de 1, 2 e 3, seguida de precipitação em pH 7,0, propiciou elevadíssimas remoções de metais e fosfato de ambos os resíduos. A eficiência de remoção aumentou com a elevação da relação Fe/P.

7 – Os resultados de EDX indicam que a elevação do pH para 12,0 remove grandes quantidades de mercúrio.

8 – Dentre as metodologias testadas e otimizadas destacam-se a elevação do pH para 7,0, com a adição de Fe na proporção mínima Fe/P de 2 e a elevação do pH para 7,0, seguido da adsorção dos metais restantes na solução em vermicomposto, na proporção (m/V) de 1:25.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Gerenciamentos de resíduos químicos em Instituições de Ensino e Pesquisa. Editorial. **Quim. Nova**, vol. 28, n°. 1, 3, 2005.
- 2 - Apresentação do projeto Obra no Campus da Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.ufmg.br/obrasnocampus/> acessado em 12/03/2010.
- 3 - SILVA, M. J. S.; TÓFANI, S. F. B.. **Apostila de Análise Quantitativa Prática**. UFMG, p. 83-86, 2009.
- 4 - AMARAL, S. T.; MACHADO, P. F. L.; PERALBA, M. C. R.; CAMARA, M. R.; SANTOS, T.; BERLEZE, A. L.; FALCÃO, H. L.; MARTINELLI, M.; GONÇALVES, R. S.; OLIVEIRA, E. R.; BRASILI, J. L.; ARAUJO, M. A.; BORGES, A. C. Relato de uma Experiência: Recuperação e Cadastramento de Resíduos dos Laboratórios de Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Quim. Nova** Vol. 24, No. 3, 419-423, 2001.
- 5 - CUNHA, C. J.; O Programa de Gerenciamento dos Resíduos Laboratoriais do Depto. de Química da UFPR. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 3, 424-427, 2001.
- 6 - ALBERGUINI, L. B.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O.; Laboratório de Resíduos Químicos do Campus USP-São Carlos- Resultados da Experiência Pioneira em Gestão e Gerenciamento de Resíduos Químicos em um Campus Universitário **Quim. Nova** Vol. 26, No. 2, 291-295, 2003.
- 7 - ABREU, D. G. de; IAMAMOTO, Y.; Relato de uma Experiência Pedagógica no Ensino de Química: Formação Profissional com Responsabilidade Ambiental. **Quim. Nova** Vol. 26, No. 4, 582-584, 2003.
- 8 - AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N.; Gerenciamento de Resíduos Laboratoriais: Recuperação de Elementos e Preparo para Descarte Final. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 4, 602-611, 2003.
- 9 - BENDASSOLLI, J. A.; MÁXIMO, E.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. de F.; Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas no Laboratório de

- Isótopos Estáveis do CENA/USP. **Quim. Nova** Vol. 26, No. 4, 612-617, 2003.
- 10 – TAVARES, G. A., BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa no CENA/USP. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 4, 732-738, 2005.
- 11 – JARDIM, Wilson de Figueiredo. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. Assuntos Gerais. **Quim. Nova**, vol. 21, No. 5, 1998.
- 12 - GARCIA, J. S., REIS, C., REIS, E. F. e SILVA, M. N. N.. Solubilidade de cádmio, cobre e chumbo em função do pH utilizando coprecipitação com  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  e  $MnSO_4$ . **Tecno-lógica**, v.8, 43-49, 2004.
- 13 - OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**, v.2. Rio de Janeiro: LTC, 1976. 367-664p.
- 14 – DALLAGO, R.M., DI LUCCIO, M., CALDART, F., BATISTELLA, L., GOLUNSKI, C. Remoção de metais pesados (Hg, Ag, Fe e Cr) de efluente procedente da análise da demanda química de oxigênio (DQO). Trabalho apresentado na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006, QA 230.
- 15 – SOUZA, E., SOARES, L. C., MIRANDA-PINTO, C. O. B., WINDMÖLLER, C. C. Desenvolvimento de uma metodologia simples e de baixo custo para o tratamento do resíduo gerado na determinação de ferro em minerais por permanganimetria e dicromatometria. **Revista Analytica** Outubro/Novembro, No. 31, 64-71, 2007.
- 16 – SOUSA, J. C. L. de. Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação. Viçosa: UFV, 2007. 67 p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- 17 – CRISPIM, S. C. L. Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais. João Pessoa: UFPb, 2009. 118p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.



- 18 – MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Piracicaba: USP, 2004. 108 p. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- 19 – EGREJA FILHO, F. B., FONTES, F. P. F., PIRES, F. R. **O fenômeno de adsorção em solos. In: Tópicos especiais em produção vegetal II.** Alegre, ES: Editora UFES, 30p. 2010 (no prelo).
- 20 - DOMINGUES, T. C. de G. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. Campinas: Instituto Agrônomo. 75 p. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2009.
- 21 – McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** Oxford, Oxford University Press, 1994. 406p.
- 22 – MONTEGGIA, L. O., TESSELE, F. Remoção Físico-Química de algas e fósforo de efluentes de lagoa de alta taxa. In: CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: Coletânea de Trabalhos Técnicos.** 1ª Edição. Belo Horizonte: [s.n.], 2001. v 2, p. 97 – 102.
- 23 – GUALBERTO, F. F. Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante. São Paulo: USP, 2009. 143 p. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- 24 – MARGUTI, A. L., FERREIRA FILHO, S. S., PIVELI, R. P. Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico. Artigo Técnico. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** Outubro/dezembro, Vol 13, No 4, 395-404, 2008.
- 25 – YOSHIDA, F. Remoção de matéria orgânica e fósforo de efluente de tratamento anaeróbio por processo físico-químico. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2005.
- 26 – LAMIM, S. S. M., JORDÃO, C. P., BRUNE, W., PEREIRA, J. L., BELLATO, C. L. Caracterização química e física de vermicomposto e avaliação de sua capacidade em adsorver cobre e zinco. **Quim. Nova**, vol. 21, No. 3, 1998.

- 27 – CASTILHOS, R. M. V., DICK, D. P., CASTILHOS, D. D., MORSELLI, T. B. A. G., COSTA, P. F. P da., CASAGRANDE, W. B., ROSA, C. M. da. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. **R Bras Ci Solo**, 32:2669-2675, 2008, Número Especial
- 28 – ALVEZ, V. N., COELHO, N. M. M. Uso do vermicomposto para remoção de cádmio e manganês em águas residuais. **Horizonte Científico**, Uberlândia, v. 2, n. 1, p. 1 – 20, 2008.
- 29 – SOARES, J. da P., CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co(II), Zn(II) e Cu(II). **Quim. Nova**, vol. 27, No. 1, 5-9, 2004.
- 30 – BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e planta. **Revista Ceres**, Viçosa, v.21, n.113, p.73-85, 1974.
- 31 – COPASA. Lançamento de efluentes líquidos não domésticos da rede pública coletora de esgotos, T. 187/2. Belo Horizonte, 2002. 11 p.
- 32 – CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 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, e dá outras providências. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005.
- 33 – LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- 34 – SCHWERTMANN, U., CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. New York: VCH, 1991. 137p.
- 35 - CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. New York: VCH, 1996. 573p.
- 36 - EMBRAPA **Manual de Métodos de Análise do Solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

- 37 - STEVENSON, F.J. **Húmus chemistry**. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- 38 - VOGEL, A.I. **Química analítica qualitativa**. 5<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981. 665p.
- 39 - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP (BR/SP), ARRUDA, M. A. Z.; MATOS, G. D.; PEREIRA, M. de G. **Utilização de vermicomposto como material adsorvente de metais para o tratamento de efluentes**. C02F 1/62, C02F 101/20. BR, PI0201464-5. 4 jun. 2002, 7 out. 2003. Revista 1709.