

RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS ORIUNDOS DE ANÁLISES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO), COMO CONTRIBUIÇÃO AO PROCESSO DE GESTÃO DE LABORATÓRIOS DE ENSINO, PESQUISA E PRESTAÇÃO DE SERVIÇOS DA UTFPR - CAMPUS PATO BRANCO

Charlane L. D. Carletto; Cristiane Kalinke; Márcio Barreto Rodrigues

Tecnóloga em Controle de Processos Químicos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Pato Branco; Acadêmica do Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Pato Branco; Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Pato Branco

Resumo - O efluente resultante da análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um resíduo muito comum em laboratórios que atuam na área de análise ambiental. Este resíduo é considerado perigoso e altamente prejudicial ao homem e ao meio ambiente por possuir quantidades significativas de metais pesados como cromo, mercúrio e prata. Com isso, há a necessidade da realização de estudos para seleção de alternativas eficientes e viáveis para seu tratamento e, se possível, recuperação para posterior reuso. Assim, este trabalho teve como objetivo uma proposta alternativa para destinação dos resíduos de metais pesados, oriundos das análises de DQO, gerados nos laboratórios da UTFPR – Campus Pato Branco. Para a separação dos metais Ag, Hg e Cr presentes no resíduo, utilizou-se o processo de precipitação com HCl para prata e mercúrio e NaOH para Cromo, além de outros reagentes específicos e operações laboratoriais comuns. Os resultados obtidos sugerem sucesso na separação e recuperação dos metais presentes no resíduo. Apesar da necessidade de complementação, os resultados obtidos caracterizaram a viabilidade do emprego dessa prática em atividades de rotina, proporcionando vantagens em termos ambientais e econômicos.

Palavras-Chave: Recuperação, metais pesados, DQO.

Abstract- The effluent resulting from the analysis of Chemical Demand of Oxygen (COD) is a very common residue in laboratories act in the area of environmental analysis. This residue is considered dangerous and highly harmful to the man and the environment for possessing significant amounts of heavy metals as chrome, mercury and silver. With that, there is the need of the accomplishment of studies for selection of efficient and viable alternatives for treatment and, if possible, recovery for subsequent reuse. Like this, this work had as objective an alternative proposal for waste disposal of heavy metals, originating from of the analyses of DQO, generated in the laboratories of the UTFPR – Campus Pato Branco. For the separation of the metals Ag, Hg and Cr presents in the residue was used the precipitation process with HCl for silver and mercury and NaOH for Chrome besides other specific reagents and common laboratorial operations. The results obtained suggest success in the separation and recovery of the present metals in the residue. In spite of the complementation need, the obtained results characterized the viability of the job of that practice in routine activities, providing advantages in environmental and economical terms.

KeyWord: Recovery, heavy metals, DQO.

1. INTRODUÇÃO

A geração de resíduos químicos em instituições de ensino e pesquisa no Brasil é ainda um assunto pouco discutido. Na grande maioria das universidades (e em especial nos institutos e departamentos de química), a gestão dos resíduos gerados nas suas atividades rotineiras é uma atividade pouca praticada, e devido a uma série de fatores, incluindo a falta de fiscalização, desinformação e capacitação de pessoal, o descarte inadequado continua a ser praticado.

A falta de fiscalização esta relacionada com o fato das instituições de ensino e pesquisa, se caracterizarem, na maioria dos casos como pequenos geradores de resíduos, sendo desta forma, normalmente considerados pelos órgãos fiscalizadores como atividades não impactantes.

Por outro lado, levando-se em consideração o grande número de pequenos geradores de resíduos existentes, e que os resíduos por eles gerados são de natureza variada, incluindo metais pesados, solventes halogenados, material infectante, entre outros, não se justifica a ausência da fiscalização por parte dos órgãos ambientais ou de gestão de resíduos.

Em relação aos resíduos laboratoriais, especificamente da área de Química, um dos maiores problemas reside no descarte inadequado dos resíduos gerados. Em diversos casos, estes resíduos possuem concentrações significativas de metais pesados, os quais possuem elevada periculosidade devido a sua toxicidade aguda e crônica, sendo também acumulativos, podendo causar danos ao sistema nervoso central, ou na possibilidade de contaminação ambiental (solo ou água), podem afetar o equilíbrio dos ecossistemas.

A análise de Demanda Química de oxigênio (DQO) é comum em laboratórios de ensino e, principalmente, em laboratório de prestação de serviços que atuam na área de análise ambiental, gerando resíduos com potencial de periculosidade Classe I – (resíduos perigosos) e que merecem atenção especial justamente pelo fato de conterem metais pesados como cromo, prata e mercúrio.

Desta forma, o efluente resultante da análise de DQO possui como característica peculiar, elevada toxidez e corrosividade. Tais características inviabilizam seu tratamento por alternativas convencionais comumente empregadas para resíduos orgânicos, como reatores aeróbicos e anaeróbicos, com posterior descarte para o meio ambiente. Com isso, há a necessidade da realização de estudos para seleção de alternativas eficientes e viáveis para tratamento dos resíduos e, se possível, recuperação dos insumos utilizados na análise de DQO dos laboratórios das universidades.

Assim, este trabalho teve como objetivo uma proposta alternativa para a destinação dos resíduos de metais pesados oriundos das análises de DQO, gerados nos laboratórios de ensino, pesquisa e serviços, como uma contribuição ao processo de Gestão de resíduos da UTFPR – Campus Pato Branco.

1.1 Resíduos de Laboratório

Os laboratórios químicos, tanto voltados para as atividades de ensino quanto para a prestação de serviços, geram resíduos químicos com características complexas, de composição diversificada e baixa quantidade. Porém, quase sempre são manuseados inadequadamente, sendo despejados nos esgotos, armazenados em áreas inseguras ou simplesmente descartados como resíduo comum. (PHILIPPI JUNIOR; AGUIAR, 2005).

Para a resolução de tal problema, torna-se necessário a implementação de um sistema de gerenciamento de resíduos de laboratório que deve contemplar alguns itens básicos, potencializando as possibilidades e os recursos disponíveis, levando em consideração que o problema desses resíduos engloba dois níveis de atenção: a atenção com o pessoal que manuseia esses resíduos e a atenção com a saúde e o meio ambiente (TEIXEIRA, 1996).

Coelho (2001) reporta que o problema do descarte de resíduos é questão de extrema gravidade no meio universitário brasileiro, público e privado. Neste contexto, professores e alunos estão mais preocupados com os resultados obtidos do que com as soluções que permitam tratar, de maneira correta, os resíduos gerados na busca da solução. Tem-se uma máquina muito eficiente de gerar problemas nos laboratórios, e completamente ineficientes na busca de soluções para o tratamento e descarte do que foi gerado durante uma pesquisa. Por isso, muita coisa é esquecida nos laboratórios, guardada sem identificação ou simplesmente desaparece "pia abaixo".

Segundo Valle (1995), os resíduos perigosos são resíduos ou mistura de resíduos sólidos, que em função de suas características podem apresentar riscos a saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, podendo ainda trazer efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. Salienta, ainda que a periculosidade dos resíduos é definida por propriedades físicas, químicas e infecto-contagiosas, conforme as apresentadas pela norma NBR 10.004.

De acordo com Teixeira (1996), os resíduos gerados em laboratório podem ser classificados, de forma

geral em:

Resíduos infectantes ou infecciosos: são resíduos contendo patógenos em quantidade e virulência tais que a exposição aos mesmos de um hospedeiro suscetível pode resultar em uma doença infecciosa;

Resíduos especiais (perigosos): incluem os resíduos radioativos, farmacêuticos e químicos;

Resíduos comuns: são os resíduos que, por suas características, se assemelham aos resíduos gerados nos domicílios das pessoas.

Os resíduos podem, ainda, ser caracterizados como:

Ativos: Gerados continuamente, oriundos das atividades rotineiras dentro das unidades geradoras.

Passivos: Constitui todo resíduo, não caracterizado, aguardando destino final.

1.2 Gestão de Resíduos de Laboratório

O objetivo principal de um programa de gestão de resíduos é minimizar os danos causados pela disposição dos rejeitos químicos nos corpos receptores disponíveis (rede de esgoto, águas superficiais, aterros, etc.) (JARDIM, 1997).

Os resíduos produzidos em laboratórios, em função da diversidade das atividades que realizam, bem como dos produtos que manipulam representam um problema de difícil gestão, não havendo um método ou solução única, que possam ser generalizados. O principal ator com responsabilidade na gestão de resíduos é o pesquisador ou profissional responsável pelo laboratório (FERREIRA, 1996).

Segundo Giannetti e Almeida (2006), o meio tradicional de combate à poluição é o emprego de sistemas de final de tubo (end of pipe), ou seja, o tratamento de resíduos e efluentes. E, a produção mais limpa fornece estratégias para melhorar continuamente produtos, serviços e processos, em conseqüente benefício econômico, redução de poluentes e de geração de resíduos na fonte.

Tecnologia Mais Limpa é um processo aplicado que, por sua natureza, reduz a produção de efluentes ou outros resíduos, maximiza a qualidade do produto, bem como o uso de matérias-primas e energia. Tecnologias Mais Limpa são atividades da Produção Mais Limpa.

A principal diferença entre as tecnologias mais limpas e os métodos de controle final de tubo é temporal: as tecnologias mais limpas são preventivas, aplicadas para evitar futuros problemas, ao passo que as tecnologias de final de tubo controlam a poluição após o evento, fazendo parte da abordagem tradicional de reagir ao problema (GIANNETTI, ALMEIDA, 2006).

Jardim (1997) argumenta que no atual cenário, aonde vários segmentos da sociedade vêm se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar a situação

de ignorar sua posição de geradora de resíduos, mesmo porque essa atitude fere frontalmente o papel que a própria universidade desempenha quando avalia (e geralmente acusa) o impacto causado por outras unidades geradoras de resíduos fora dos seus limites físicos. Ainda, continua, frente ao importante papel que essas instituições desempenham em nossa sociedade, defronte o impacto ambiental, que esses resíduos podem causar, e, principalmente por uma questão de coerência e postura, é chegada a hora das universidades implementarem programas de geração de resíduos.

As universidades, faculdades e centros de formação de recursos humanos geram cerca de 1% dos resíduos perigosos. Ao contrário das unidades industriais, esses resíduos caracterizam-se por apresentar pequeno volume e elevada diversidade, o que dificulta a padronização das formas de tratamento e disposição adequada. Ainda que esse volume seja reduzido comparativamente, as universidades não podem nem devem ignorar sua posição de geradora de resíduos (ALBERGUINI et al, 2005)

Dentre esses aspectos é importante que a instituição ou o departamento envolvido estejam realmente dispostos a implementar e sustentar um programa de gerenciamento de resíduos, de forma que o primeiro insucesso ou as dificuldades no decorrer de sua implantação, não sirvam de empecilho para tentativas posteriores.

É de suma importância a inclusão de uma consciência ética com relação ao uso e ao descarte de produtos químicos, buscando atingir os 5 Rs da Agenda 21: reduzir, recuperar, reutilizar, reaproveitar e reprojeter. Assim, muitas vezes o que era resíduo químico transforma-se em produto químico recuperado, ficando disponível para reutilização em atividades didáticas desenvolvidas na própria universidade.

É importante lembrar que os procedimentos de tratamento ou aproveitamento de resíduos representam apenas um elemento integrante dentro de um conjunto de ações integradas que constituem um Plano de Gerenciamento de resíduos, tornando-se importante seguir o "slogan" do Greenpeace: "pensar globalmente, mas agir localmente", ou seja, encontrar soluções eficazes para a problemática geração de resíduos, através de processos que minimizem a poluição e o impacto ambiental, daí provenientes.

1.3 Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e seus Resíduos

Segundo Lauffer et al (1999), a DQO é um dos principais parâmetros utilizados na determinação da concentração de matéria orgânica em amostras de efluentes líquidos.

No Standard Methods 20ª edição (APHA, 1998), a

Demanda Química de Oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com determinada amostra sobre condições controladas. Essa quantidade de oxidante é expressa em termos de oxigênio equivalente.

Dessa forma, a DQO de uma amostra é determinada pelo residual do agente oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), após a sua digestão. Utiliza-se também como reagente da solução de digestão o sulfato de mercúrio II (ico) ($HgSO_4$), e como agente catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4).

1.4 Impacto Ambiental dos Resíduos de DQO

Sabe-se que o teste de DQO gera um grande volume de resíduos líquidos perigosos. A prata, o cromo hexavalente e os sais de mercúrio utilizados na sua determinação são os principais responsáveis, sendo que o maior problema está no uso do mercúrio. Esses metais, se dispostos de maneira inadequada, representam um risco para o meio.

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente se apresentam em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.

No Brasil, existe o Conselho Nacional do Meio ambiente – CONAMA, sua função é de órgão consultivo e deliberativo a par da atribuição de traçar normas técnicas visando o controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, determinando assim padrões de lançamentos e descartes de efluentes e resíduos bem como condições adequadas de armazenamento, sempre visando à prevenção de danos aos recursos naturais, ao meio ambiente e a vida, estabelecendo inclusive punição aos infratores. Mas, infelizmente, o cumprimento dessa legislação ainda não contempla as expectativas (CONAMA, 2011).

1.5 Metais Pesados

Metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22. Eles diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana.

Os efeitos acumulativos destes metais podem ser encontrados em solos, plantas, corpos de água (subterrâneos ou superficiais) e animais, acarretando problemas ao longo da cadeia alimentar, onde o predador apresenta maior concentração destes

metais.

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, como o cobre e o manganês que realizam diversas funções em nosso organismo. Já, outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função dentro do organismo e a sua acumulação pode provocar graves problemas, afetando vários órgãos e alterando os processos bioquímicos.

Laboratórios de ensino e pesquisa se equadram neste grupo de geradores de resíduos contendo metais pesados e podem vir a se tornar poluidores se encararem de maneira não criteriosa o tratamento e descarte destes resíduos que, mesmo em pequenas quantidades, podem gerar, em longo prazo, contaminações com teores elevados destes metais nos diversos compartimentos ambientais (ABREU; IAMAMOTO, 2002).

2. DESENVOLVIMENTO

O trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Química da Coordenação de Química – COQUI, e no Laboratório de Qualidade Agroindustrial de Águas e Alimentos – LAQUA, ambos localizados na UTFPR – Campus Pato Branco.

A recuperação dos resíduos envolveu as seguintes etapas:

- a) Coleta e acondicionamento;
- b) Caracterização;
- c) Separação;
- d) Registro e rotulagem.

Os resíduos oriundos da análise de DQO foram coletados no Laboratório de Qualidade Agroindustrial de Águas e Alimentos – LAQUA. Para a recuperação dos resíduos de DQO, utilizou-se o método de precipitação química, o mais empregado para resíduos de metais pesados.

As soluções residuais produzidas nas análises de DQO, das amostras de efluentes industriais e o branco, foram acondicionados em frascos de vidro e devidamente registrados e rotulados.

Primeiramente, quantificou-se o resíduo de DQO, estimando-se as quantidades dos íons Ag^+ , Hg^{2+} e Cr^{3+} presentes na solução residual. Também caracterizou-se o efluente, quanto o valor do pH.

As metodologias propostas basearam-se em reações de precipitação seletiva, as quais permitem uma separação física (sólido-líquido), eficiente do sólido gerado, mediante uma etapa de filtração ou centrifugação.

Para cada elemento (Ag, Hg e Cr) foi utilizado agente precipitante, considerando o produto de solubilidade (Kps) dos compostos formados (DALLAGO et al, 2008).

2.1 Sistemática de Separação

O processo de separação do resíduo (efluente) de DQO, contendo Ag^+ , Hg^{2+} e Cr^{3+} podem ser visualizados no fluxograma da figura

As duas substâncias produzidas ($AgCl$ e Ag_2O) no final do sistema, representam rotas experimentais alternativas para a recuperação da prata, dependendo da aplicação do produto a ser utilizado.

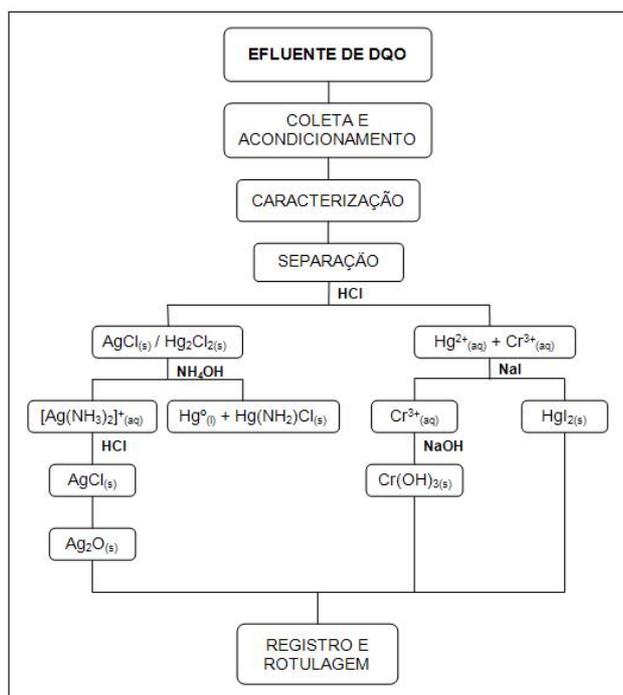


Figura 1 – Fluxograma do processo para recuperação dos resíduos oriundos das análises de DQO.
Fonte: Adaptado de Carletto, Kalinke e Rodrigues (2009).

A eficiência deste processo foi estimada comparando-se a massa de Ag_2O produzida em relação à massa teórica possível de se obter, conforme pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações teórica e experimental, e rendimentos para recuperação de prata.

Concentração Teórica Ag^+	Concentração Experimental		Rendimento
	$AgCl$	Ag_2O	
2.000 $mg.L^{-1}$	2.657 $mg.L^{-1}$	2.139 $mg.L^{-1}$	99.55%

Os rendimentos não foram obtidos, em função de não ter sido possível a obtenção das formas mais estáveis dos metais (óxidos). Em outras palavras, os compostos HgI_2 e $Cr(OH)_3$ foram mensurados experimentalmente, porém, em função de suas características, (adsorção de água, interferentes ou matéria orgânica residual) não foi conveniente o cálculo dos teores recuperados de Hg e Cr .

Após a separação dos sais dos metais em estudo, e com os valores estimados dos mesmos, presentes

nas amostras, pôde-se mensurar as quantidades globais de resíduos oriundos da análise de DQO gerados pelo laboratório.

Assim, com os dados obtidos, foi possível propor a implantação de um programa de controle e recuperação dos resíduos provenientes não só das análises de DQO, mas também de outras análises realizadas no LAQUA.

Os resíduos gerados (precipitados) foram registrados e acondicionados em local seguro para futuros testes de estabilidade ou uso em atividades didáticas.

A tabela 2 nos mostra os dados experimentais obtidos nos ensaios para mercúrio e cromo.

Tabela 2 – Concentrações teórica, experimental e rendimentos para recuperação de mercúrio e cromo.

Metal	Concentração Teórica	Experimental	Rendimento
Hg	4.500 mg/L	279.680 mg/L^*	n.d
Cr	495.3 mg/L	132.000 mg/L^{**}	n.d

*Pesado na forma de HgI_2

**Pesado na forma de $Cr(OH)_3$

2.2 Registro e Rotulagem

Com a realização da proposta sistemática, foram realizados dois tipos de registro:

- I) produção de efluentes de DQO gerados pelo LAQUA em volume/mês.
- II) produção dos metais gerados pelo LAQUA em $mg/mês$.

Após os registros, as substâncias produzidas foram acondicionadas e, devidamente, rotuladas para posterior uso em aulas práticas ou outras atividades desenvolvidas na instituição.

As rotulagens dos resíduos recuperados seguiram o modelo do Diagrama de Hommel, representado na figura 2.



Figura 2 – Diagrama de Hommel
Fonte: SASSIOTTO, 2005.

De acordo com Díaz (2011), o diagrama de Hommel representa visualmente a informação sobre as três categorias de riscos: Saúde, inflamabilidade e reatividade e outros níveis de periculosidade de cada produto. Também apresenta os riscos especiais, como a reação com água e seu poder oxidante. O sistema usa números e cores nos avisos para definir os perigos básicos de um material perigoso. A saúde, inflamabilidade e reatividade estão identificadas e classificadas em uma escala de 0 a 4 dependendo do grau de perigo do produto.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos com a sistemática proposta geraram dados que sugerem sucesso na separação e recuperação dos metais presentes no resíduo. Entretanto, é importante destacar que para validação da sistemática proposta, há também necessidade da quantificação dos teores dos metais presentes nos sobrenadantes ou soluções resultantes dos processos de precipitação.

Apesar da necessidade de complementação, os resultados obtidos caracterizaram a viabilidade do emprego dessa prática em atividades de rotina, proporcionando vantagens em termos ambientais e econômicos.

REFERÊNCIAS

ABREU, D. G.; IAMAMOTO, Y. Relato de uma Experiência Pedagógica no Ensino de Química: Formação Profissional com Responsabilidade Ambiental. *Química Nova*. v. 26, n. 4, 2002.

ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de resíduos Químicos: Guia prático para a solução dos resíduos químicos em instituições de ensino superior. Rima. São Carlos – São Paulo, 2005.

APHA. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington: American Public Health

Association, 1998.

CARLETTO, C. L. D.; KALINKE, C.; RODRIGUES, M. B. Tratamento de resíduos oriundos de análises de DQO. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação de Tecnologia em Controle de Processos Químicos – UTFPR. Pato Branco, 2009.

COELHO, F. A. S. Segurança Química nas Instituições de Ensino Superior. *Revista Ciência Hoje*, v. 29, nº 169, 2001.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 05 mai 2011.

DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M.; GOLUNSKI, C.; BATISTELLA, L. Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-químicos. *Nova Técnica*. v. 13, nº 2, 2008.

DÍAZ, R. A. Clasificación e Identificación de los Materiales Peligrosos. Disponível em: <http://www.paho.org/Spanish/PED/ProductosQuimicos/Quimicos/index_folder/word_html/2/home2.html>. Acesso em: 10 mai 2011.

FERREIRA, J. A. Resíduos de Laboratório. Fundação Osvaldo Cruz – FIOCRUZ. Rio de Janeiro: 1996.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B. Ecologia Industrial, Conceitos, Ferramentas e Aplicações. Edgard Blücher, 1. ed. São Paulo, 2006.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de Ensino e Pesquisa. *Química Nova*, v. 21, n. 5, 1997.

LAUFFER, J.; CHERNICHARO, C. A. L. et al. Análise Crítica das Metodologias Colorimétricas e Titulométricas para Determinação da Demanda Química de Oxigênio em Amostras de Esgotos Sanitários. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: 1999.

PHILIPPI JUNIOR, A.; AGUIAR, A. O. Resíduos Sólidos: Características e Gerenciamento. Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. Barueri: Manole, 2005.

SASSIOTTO, M. L. P. Manejo de Resíduos de Laboratórios Químicos em Universidades: Estudos de caso do departamento de química da UFSCar. Dissertação de Mestrado em Engenharia Urbana – UFSCar. São Carlos, 2005.

TEIXEIRA, P. Biossegurança: Uma Abordagem Multidisciplinar. Fundação Osvaldo Cruz – FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 1996.

VALLE, C. E. Como se Preparar para as Normas ISO 14000. 2. ed. São Paulo: Pioneira, 1995.