

Recuperação dos metais manganês e cromo de efluentes químicos da UFRN

Larissa Sobral Hilário¹, Maria Santana Bezerra de Lima¹, Francisco Régis da Silva Pereira¹ e Francisco Claudece Pereira²

¹Aluno de IC voluntário, ²Professor Orientador do Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Resumo

Uma sistemática para a remoção dos metais manganês e cromo de dejetos de laboratórios químicos é apresentada. A proposta emprega reagentes alternativos e de baixo custo para precipitar Mn^{+2} e Cr^{+3} através da formação de MnS e $Cr(OH)_3$. O sistema foi aplicado para a remoção destas espécies em resíduos gerados nos laboratórios da UFRN, com recuperação na ordem de 99,98%(±0,4%) e 94,9(±0,5%) para Mn^{+2} e Cr^{+3} , respectivamente. Todo o processo é discutido.

Palavras-chave: Manganês, Cromo, Descartes químicos

Abstract

This paper presents a strategy to remove manganese and chromium metals from chemical laboratory residues. The proposal uses low-cost alternative reagents to precipitate Mn^{+2} and Cr^{+3} through MnS and $Cr(OH)_3$ formation. The system was applied to remove residues generated at UFRN laboratories, obtaining a recovery rate of 99.98%(±0.4%) and 94.9%(±0.5%) for Mn^{+2} and Cr^{+3} , respectively. The entire process is discussed.

Keywords: Manganese, Chromium, Chemical wastes

Introdução

A água é essencial à vida e um dos recursos mais preciosos que a terra fornece à humanidade. Por ser relativamente abundante, tornou-se tão banal que sua função, embora imprescindível, não desperta a merecida atenção social (TITUS et al., 2004).

Considerando a ação nociva do homem sobre os recursos naturais, tais como a fauna, a flora, as reservas minerais etc., a qualidade das fontes hídricas tem sido seriamente comprometida. Dentre as inúmeras atividades antrópicas, que têm contribuído para a degradação da qualidade das águas, o setor industrial é uma das principais fontes de poluição (REBOUÇAS et al., 2002; BRANCO, 1993).

Dados de um estudo desenvolvido pela Water Research Commission (WRC) estimam que somente o setor industrial seja capaz de produzir 1,0 Km³ de lixo químico por ano. No cerne destes dejetos estão os metais pesados, espécies altamente recalcitrantes e, devido a sua elevada solubilidade, são carregados pelos corpos d'água e absorvidos pelos organismos aquáticos, findando na cadeia alimentar humana (MACK et al., 2004; MULLIGAN et al., 2001).

Uma vez ingerido, esses metais passam a se acumular nos tecidos dos órgãos provocando efeitos extremamente indesejáveis à saúde pública. Dentre as patologias mais diagnosticadas, estão: enxaqueca, náuseas, diarreias, vômitos, câncer, depressão, letargia, perturbação neurológica, doença de Wilson, danos ao fígado e aos rins, dentre outras (MULLIGAN et al., 2001).

De acordo com a agência norte-americana, Environmental Protection Agency (EPA), esses nocivos agentes poluentes podem ser encontrados em efluentes domésticos, industriais, atmosférico e até na litosfera, e não podem ser degradados através de processos físicos, químicos ou biológicos (MULLIGAN et al., 2001).

Dentre as distintas manifestações patológicas que diferentes metais são capazes de provocar, o excesso de manganês acumulado no fígado e no sistema nervoso central encontra-se associado aos sintomas do mal de "Parkinson" (CONCEIÇÃO, 2005). O metal é responsável por perturbações no trato respiratório, deficiências no sistema neurológico e falta de coordenação motora. Em outra mão, em baixas concentrações, o metal é importante na assimilação da vitamina B1, participando na formação do feto e

constituente de sistemas enzimáticos complexos, tais como, arginase, carboxilase, colinesterase e as fosfatases sanguíneas, ósseas, hepáticas e intestinais, além de combater a diabetes e a esquizofrenia (DELMO et al., 2001).

A toxicocinética dos compostos de Cr depende do estado de oxidação do metal e da natureza da ligação química. Em geral, os compostos de ocorrência natural apresentam o metal no estado trivalente, enquanto àqueles produzidos industrialmente no estado hexavalente. O Cr^{+6} penetra facilmente nas células enquanto o Cr^{+3} pode ser absorvido por difusão passiva ou fagocitose. Uma vez absorvido, o Cr é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos. O Cr^{+3} liga-se às proteínas séricas enquanto o Cr^{+6} é prontamente incorporado pelos eritrócitos, através de difusão passiva nas células e posterior ligação com a globina. O Cr transportado pelo sangue concentra-se, principalmente, no fígado, rins, baço e pulmões.

A população em geral está exposta ao Cr pela inalação do ar ambiental, ingestão de água, alimentos contaminados e exposição ocupacional. O espectro dos efeitos tóxicos promovidos pelos Cr(VI) inclui sua ação carcinogênica para o homem, atribuídas às dermatoses, ulcerações, perfuração do septo-nasal, rinite atrófica e lesões renais. Por outro lado, o Cr(III) atua no metabolismo do colesterol, dos ácidos graxos e da glicose (SILVA e PEDROSO, 2001; GONDAL et al., 2009; ATSDR, 2000; BATISTA et al., 2009).

O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma metodologia eficiente e de baixo custo, capaz de remover manganês e cromo de dejetos químicos, gerados nos laboratórios químicos de qualquer empresa ou instituição de ensino.

Metodologia

Equipamentos

Placa aquecedora (FANEM); aparelho de absorção atômica (VARIAN), modelo SpectrAA 110; lâmpadas de cátodo oco (VARIAN); balança analítica (TECNAL), modelo MARTE MICT e um pHmetro (MARCONI), modelo RS 232, com eletrodo de

vidro combinado. Antes de seu uso, o mesmo foi calibrado com as soluções padrões fornecidas pelo fabricante.

Reagentes

Os reagentes convencionais utilizados foram ácido nítrico, bromo, hidróxido de sódio, cloreto de cromo e cloreto de manganês. Todos de grau analítico. Os reagentes alternativos empregados foram ácido muriático, soda cáustica, palha de aço e enxofre comercial.

Todos os procedimentos experimentais foram realizados em conformidade com discussão prévia (LIMA, 2007; LIMA et al., 2008; HILÁRIO 2008).

Tratamento das soluções

Soluções padrão

Para a realização dos estudos de eficiência do sistema proposto foram empregadas soluções padrão dos metais (Cr^{+3} e Mn^{+2}) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para cada espécie. Cada uma destas soluções foi submetida ao processo de precipitação de seu metal, através da passagem de H_2S . Em seguida, os produtos destas reações [$\text{Cr}(\text{OH})_3$ e MnS] foram removidos por filtração e as soluções obtidas, analisadas através da técnica de absorção atômica (AAS). Para a calibração do equipamento de AAS foram empregadas soluções de cada metal em concentrações compatíveis com as exigidas na metodologia. Maiores detalhes sobre a técnica de AAS podem ser encontrados na literatura (HARRIS, 2001; SKOOG et al., 2008).

Amostras reais

As amostras reais de Mn^{+2} e Cr^{+3} foram obtidas nos laboratórios de ensino de química da UFRN. Nestes laboratórios são coletados e armazenados os descartes (metais pesados) gerados nas aulas práticas das disciplinas. Os resíduos analisados foram submetidos a prévio tratamento, através de filtração para a remoção de material sólido. Uma parte de cada amostra foi diluída várias vezes em conformidade com as exigências da técnica de AAS. Outra parte foi submetida ao processo de sedimentação

das espécies, empregando o agente precipitante (H_2S). Em seguida, estes precipitados foram removidos das soluções de trabalho através de filtração e quantificados. A diferença entre os valores de concentração obtidos da amostra sem aplicação do ensaio de sedimentação dos metais, subtraído àquele encontrado após suas precipitações, fornece o teor remanescente e, portanto, os índices de remoção de cada espécie. Antes de cada análise todas as soluções tiveram seu pH ajustado conforme a necessidade.

Resultados e discussão

Caracterização do sistema proposto

A etapa inicial dos estudos foi realizada a fim de avaliar a eficiência do H_2S , gerado através do ataque ácido ao sulfeto de ferro (sintético), e seu emprego na precipitação dos metais nas suas formas de sulfeto e hidróxido. Para este estudo foram utilizadas as soluções padrões dos metais Mn^{+2} e Cr^{+3} , conforme descrito na parte do tratamento das soluções.

De acordo com a literatura, o metal Mn^{+2} pode ser precipitado diretamente através de sua interação com o ânion sulfeto formando MnS . Por outro lado, a precipitação do Cr^{+3} ocorre da seguinte forma VOGEL (1981):



Considerando as baixas solubilidades do MnS e do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ($K_{\text{ps}} \text{MnS}=3 \times 10^{-11}$ e $K_{\text{ps}} \text{Cr}(\text{OH})_3=1,6 \times 10^{-30}$) (KING, 1981), (HARRIS,2001), esta propriedade foi explorada para as suas remoções de descartes químicos.

Os resultados obtidos para amostra sintética do Mn^{+2} são mostrados na Figura 1.



Figura 1: Fotos geradas através do processo de precipitação de Manganês por passagem de H_2S em solução. Fotos: (a) solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Manganês, (b) após passagem de H_2S e (c) após filtração de (b).

Na Figura 1a é mostrada a aparência da solução de Mn^{+2} , cuja concentração inicial é de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após a passagem do H_2S , gera-se a solução mostrada na Figura 1b (o MnS apresenta uma coloração amarelada). Em seguida, submete-se o produto à filtragem e separação do sobrenadante. O resultado final é observado na Figura 1c. Ainda que não se constate a presença amarelada do MnS na Figura 1c, uma fração do metal passa para sua forma iônica. Todavia, este valor é extremamente baixo.

Com a finalidade de determinar o teor residual do Mn^{+2} na solução da Figura 1c, foi construída uma curva analítica para o metal, empregando a técnica de AAS. Utilizando as melhores condições experimentais foi possível a obtenção de uma curva analítica, representada pela expressão:

$$Y = 7,43 \times 10^{-3} + 4,51 \times 10^3 [\text{Mn}^{+2}], R=0,999, n=5 \text{ (II)}$$

Onde $[\text{Mn}^{+2}]$ = concentração do manganês (mol L^{-1}), n = número de medidas e R = fator de correlação.

Uma vez obtida esta relação, a solução mostrada na Figura 1c foi inserida no equipamento de AAS e a interpolação deste sinal na equação (II) permitiu calcular o teor residual de Mn^{+2} (Figura 1c). Os resultados apontaram valores de concentração de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Considerando que a concentração de Mn^{+2} , na solução de referência, era de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, este dado representa uma recuperação de $99,12\% (\pm 0,4\%)$ para o metal. Todo o tratamento estatístico foi efetuado de acordo com a literatura (HARRIS, 2001; SKOOG et al., 2008).

O mesmo protocolo foi aplicado para o metal Cr^{+3} . Os resultados são mostrados na Figura 2.



Figura 2: Fotos geradas através do processo de precipitação de cromo por passagem de H_2S em solução. Fotos: (a) solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cromo, (b) após passagem de H_2S e (c) após filtração

A Figura 2a mostra a solução original do Cr^{+3} . Sua coloração azul intensa é devido ao aquocomplexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. A passagem repetitiva de H_2S , nesta, promove a precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Figura 2b). Em seguida, realiza-se sua filtração e obtém-se a resposta mostrada em (2c). Da comparação das respostas entre as Figuras 2a e 2c é possível depreender que o Cr^{+3} foi removido desta matriz. Todavia, uma fração deste metal passa para a forma iônica.

Os ensaios para a determinação de Cr^{+3} residual existente em 2c foram efetuados a partir do emprego de soluções padrão de Cr^{+3} injetadas no aparelho de AAS. Os sinais do equipamento permitiram construir a relação:

$$Y = 7,89 \times 10^{-4} + 8,08 \times 10^2 [\text{Cr}^{+3}], R = 0,998 \text{ n}=5 \text{ (III)}$$

Onde $[\text{Cr}^{+3}]$ = concentração de cromo (mol L^{-1}), n= número de medidas e R= fator de correlação.

Após repetitivas inserções de alíquotas da solução mostrada na Figura 2c, os sinais espectrométricos foram interpolados na equação (III). Os resultados mostraram que a concentração final do metal é de $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Este valor corresponde a uma remoção de 99,8% ($\pm 0,2\%$), uma vez que a solução de referencia inicial apresentava concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Aplicação do sistema proposto em amostras reais

Considerando que os resultados acima descritos comprovam a eficiência do sulfeto para a remoção de Cr^{+3} e Mn^{+2} em matrizes aquosas, em seguida aplicou-se o protocolo experimental nas amostras reais. A origem e o tratamento destas amostras foram descritos na parte experimental.

As características das amostras de Mn^{+2} e Cr^{+3} , antes e após a passagem de H_2S , são similares às aquelas mostradas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Para a determinação de Mn^{+2} e Cr^{+3} nas amostras reais foram utilizados os parâmetros das equações (II) e (III), respectivamente. Os resultados obtidos das amostras *in natura*, e daquelas previamente submetidas ao processo de precipitação de seus metais mostraram que o metal Mn^{+2} pode ser removido dos dejetos químicos analisados, na ordem de 99,98% ($\pm 0,4\%$), e Cr^{+3} em valores de 94,9% ($\pm 0,5\%$). O

tratamento estatístico foi realizado em conformidade com a literatura (HARRIS, 2001; SKOOG et al., 2008).

Considerando que as concentrações residuais de Mn^{+2} e Cr^{+3} apresentam valores extremamente baixos; após suas remoções de suas respectivas matrizes, as soluções finais são submetidas à neutralização (pH 7,0) e descartadas diretamente nas pias existentes nos laboratórios.

Conclusões

Os resultados do presente estudo revelaram que o tratamento de resíduos químicos com sulfeto é capaz de remover os metais Mn^{+2} e Cr^{+3} de matrizes aquosas.

A utilização de reagentes alternativos, tais como: ácido muriático, soda cáustica, enxofre comercial e palha de aço, pode ser uma alternativa operacional de baixo custo e elevada eficiência para minimizar os efeitos impactantes que estes itens provocam na biota.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PROGRAD/UFRN e ao Banco do Nordeste do Brasil.

Referências bibliográficas

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for chromium, Syracuse: U.S. **Department of health & Human Service**, 2000.

BATISTA, A. P. S., ROMÃO, L. P. C., ARGUELHO, M. L. P. M., GARCIA, C. A. B., ALVES, J. P. H., PASSOS, E. A., ROSA, A. H. Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats, **Journal of Hazardous Materials** 163, 517, 2009.

BRANCO, S. M. Água: origem, uso e preservação, **Editora Moderna**: São Paulo, 1993.

CONCEIÇÃO, C. O. Contaminação dos aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande-RS – **Dissertação de mestrado** - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – Rio Grande do Sul- Rio Grande 2005.

DELMO, S. V., AFONSO, J. C., DUTRA, P. B. Para que servem os Elementos

Químicos, **Editora Interciência**, Rio de Janeiro, 2001.

GONDAL, M. A., HUSSAIN, T., YAMANI, Z. H., BAIG, M. A. On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS, **Journal of Hazardous Materials** 163, 1265, 2009.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa, **LTC editora**, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

HILÁRIO, L. S. Remoção de metais níquel, zinco e manganês de efluentes industriais e descartes de laboratórios químicos da UFRN, **Monografia**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

KING, EDWARD J., Análise qualitativa, reações, separações e experiências, interamericana, 1981.

LIMA, M. S. B. Remoção dos metais, cádmio, chumbo, cobalto e cobre de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN, **Monografia**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

LIMA, M. S. B., MORAIS, F. E., HILÁRIO, L. S., PEREIRA, F.C. Remoção dos metais chumbo e cobre de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN, *Química no Brasil*, 2(2), 29-38, 2008.

MACK, C., BURGUESS, J. E., DUNCAN, J. R. Membrane bioreactors for metal recovery from wastewater: a review, **Water SA**, 30(4), 521-532, 2004.

MULLIGAN, C. N., YONG, R. N., GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, **Engineering Geology**, 60(1-4), 193- 207, 2001.

REBOUÇAS, A., BRAGA, B., TUNDISI, J. Águas Doces no Brasil, 2ª ed. Escrituras **Ed. São Paulo**, 2002.

SILVA, C. S., PEDROSO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos, Caderno de referencia ambiental, vol. 5, Centro de Recursos Ambientais, Salvador, BA, 2001.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica, **Ed. Cengage**, São Paulo, 8ª ed, 2008.

TITUS, P. M., MOLINA, G. V., BAÑOS, M. A., ESPLUGAS, G. J. S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, **Applied Catalysis B: Environmental**, 47, 219, 2004.

VOGEL, A. I., Química analítica qualitativa, **Editora Mestre Jou**, São Paulo, SP, 1981.

Larissa Sobral Hilario

Endereço eletrônico: larissasobralhilario@yahoo.com.br

Endereço postal: Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Natal/RN
59078-970 – Brasil