

RQI – Edição Eletrônica 7 do nº 749

Índice

- 22** **Avaliação da coagulação química e eletrocoagulação no tratamento de efluente de polo farmacêutico**
Assessment of the chemical coagulation and electrocoagulation in the treatment of a pharmaceutical effluent
- 32** **Determinação espectrofotométrica por absorção molecular UV vis de mercúrio em pilhas alcalinas clandestinas**
Spectrophotometric determination by molecular absorption UV mercury vis in clandestine alkaline batteries
- 42** **Processamento de pigmentos multimetálicos de tubos de raios catódicos**
Processing of multi-metal pigments from cathode ray tubes
- 57** **Tratamento de corantes têxteis por degradação redutiva, reação de fenton, coagulação/floculação e filtração lenta**
Treatment of textile dyes by reductive degradation, fenton reaction, coagulation/flocculation e slow filtration
- 69** **Estudo comparativo da adsorção de cálcio(II) em dois tipos de resíduos agroindustriais tratados**
Comparative study of calcium adsorption onto two kinds of chemically treated agroindustrial waste materials
- 78** **Plantando química: determinação do pH do solo de Caxias do Sul e o cultivo de indicadores ácido-base naturais**
Planting chemistry: soil pH determination of Caxias do Sul and the cultivation of natural acid-base indicators

Avaliação da coagulação química e eletrocoagulação no tratamento de efluente de polo farmacêutico

Assessment of the chemical coagulation and electrocoagulation in the treatment of a pharmaceutical effluent

**Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionilio, Vanine Vanila Silva de Barros e
* José Joaquin Linares León**

*Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro
joselinares@unb.br

Submetido em 30/07/2015; Versão revisada em 15/09/2015; Aceito em 07/10/2015

Resumo

O presente trabalho apresenta os resultados do tratamento de um efluente de uma estação de tratamento de águas industriais de um polo farmacêutico mediante coagulação/eletrocoagulação química. Na primeira, avaliaram-se os coagulantes convencionais de sulfato de alumínio e cloreto férrico. Os dois se mostraram muito eficientes tanto na remoção da turbidez fundamentalmente quanto na redução da DQO, sendo levemente mais eficaz o sal de alumínio. Este também consegue a remoção de poluentes importantes como o nitrogênio amoniacal, nitrito, nitratos e fosfatos. A alternativa da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio também se mostrou eficiente na remoção da turbidez, sem necessidade de correção do pH e mantendo praticamente constante a condutividade em comparação à coagulação química. Nesta última, o pH deve ser corrigido e a condutividade aumenta pela adição dos sais. Isto situa a eletrocoagulação como uma alternativa atrativa à coagulação química no tratamento eficiente da matéria coloidal presente no efluente a estudo.

Palavras-chave: Efluente industrial, Coagulação Química, Eletrocoagulação.

Abstract

The present work presents the results of the treatment of an effluent from an industrial wastewater treatment plant from a pharmaceutical center by chemical/electrochemical coagulation. For the chemical coagulation, conventional coagulants, such as aluminium sulfate and ferric chloride, were assessed. Both were very efficient in the removal of the turbidity and the chemical oxygen demand, being the aluminum slightly more effective. This also is able to remove important pollutants such as ammoniacal nitrogen, nitrites, nitrates and phosphates. The alternative of the electrocoagulation with aluminum electrodes also appeared as efficient in the removal of the turbidity without requiring pH correction and maintaining almost constant the conductivity in comparison to the chemical coagulation, where the pH must be corrected and the conductivity increases by the salt addition. This postulates the electrocoagulation as an attractive alternative to the chemical coagulation in the efficient treatment of the colloidal material present in the studied effluent.

Keywords: Industrial Effluent, Chemical Coagulation, Electrocoagulation.

INTRODUÇÃO

Os pólos industriais constituídos por diversas indústrias tais como as farmacêuticas, têxteis, galvanoplastia, papel, óleo vegetal, alimentícia, polímeros, automobilística e construção civil têm se tornado em uma ameaça ao equilíbrio das águas. Os vertidos gerados por estas indústrias, quando não tratados adequadamente, podem ameaçar o equilíbrio de rios e aquíferos, principais fontes de água para o ser humano (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS, 2009; PAL *et al.*, 2010; RANADE e BHANDARI, 2014). Os efluentes oriundos destas indústrias possuem geralmente uma elevada carga orgânica, dividida nas frações clássicas de material particulado, removido mediante processos físicos como o gradeamento e o desareador/desengordurador, fração coloidal, removida mediante processos físico-químicos, e finalmente a fração solúvel da matéria orgânica removida mediante processos biológicos.

A fração intermediária de matéria coloidal é geralmente removida mediante o processo físico-químico de coagulação, consistente na adição de sais inorgânicos e/ou polieletrólitos que desestabilizam os coloides (BARROS e NOZAKI, 2002; METCALF, EDDY e TCHOBANOGLIOUS, 2004; HENDRICKS, 2010; BERGAMASCO *et al.*, 2012; NISHI *et al.*, 2012; LÓPEZ-MALDONADO *et al.*, 2014). Os mecanismos de remoção de matéria coloidal são quatro (HOWE *et al.*, 2012): I) compressão da dupla camada elétrica como consequência do aumento da força iônica no seio da solução; II) neutralização das cargas superficiais pela adsorção de íons na superfície carregada dos coloides, III) formação de pontes entre partículas coloidais associada à aparição de formas poliméricas dos coagulantes adicionados (polímero em si ou formas polimérica dos coagulantes inorgânicos), e IV) imersão em precipitado, forma eficiente de remoção associada à formação de hidróxidos de ferro e alumínio (coagulantes

habituais) que embebem em seu interior partículas coloidais. Este mecanismo é conhecido como coagulação ou floculação de varrido (COTILLAS *et al.*, 2013).

Conseguida a desestabilização do coloide, a seguinte etapa é a formação dos flocos. Isto ocorre quando as forças de repulsão eletrostáticas predominantes nos coloides se tornam menores que as forças de atração de Van der Waals, de forma que a subsequente colisão destes dá lugar a partículas maiores, no processo chamado de floculação. Com o intuito de favorecer este processo, a água residual tratada é agitada suavemente. A sequência lógica de operação deste método de remoção físico-químico evidencia que a coagulação e a floculação são dois processos interligados, até o ponto de serem não distinguíveis.

Os maiores tamanhos dos sólidos gerados os tornam susceptíveis de remoção mediante métodos de separação mecânicos, como decantadores convencionais. Se os agregados coloidais formados apresentarem baixa densidade, será possível o uso da técnica de flotação por ar dissolvido, arrastando os sólidos para a superfície do separador. Na Figura 1 se resumem de forma esquemática os aspectos comentados no processo de coagulação química.

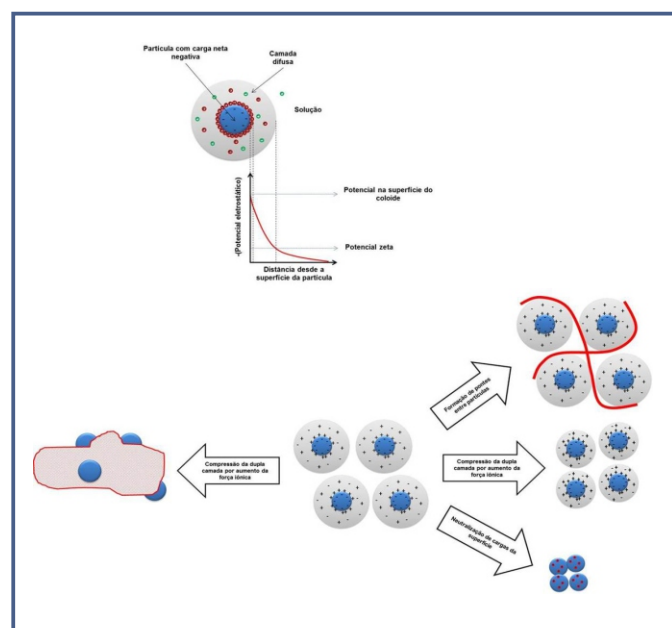


Figura 1. a) Representação esquemática das cargas superficiais e potencial eletrostático de um coloide; b) Mecanismos de remoção dos coloides pela ação da adição dos coagulantes.

Como alternativa à coagulação química convencional surge a eletrocoagulação, cuja principal diferença é a forma de dosagem do agente coagulante, neste caso mediante a dissolução eletroquímica de um eletrodo metálico (CAÑIZARES *et al.*, 2005; CAÑIZARES *et al.*, 2009a). Mediante o processo de corrosão de um metal, normalmente ferro ou alumínio, geralmente colocado em um reator eletroquímico na forma de prancha, consegue-se fornecer ao sistema a quantidade necessária de coagulante através da aplicação de uma diferença de potencial. Isto dá lugar à formação dos hidróxidos insolúveis necessários para remoção dos poluentes, assim como hidroxocomplexos catiônicos ou aniônicos que desestabilizam as forças de repulsão eletrostáticas existente na matéria coloidal por neutralização ou formação de ligações intra-partícula. Além do processo desejado de corrosão do metal no ânodo, existe uma reação secundária competitiva importante, a oxidação da água, a qual dá lugar à formação de oxigênio e prótons. Estes últimos, pelo campo elétrico, são atraídos até o cátodo. Por outro lado, no cátodo se produz a redução da água, sendo gerado hidrogênio molecular e ânions OH^- . A geração simultânea destes dois íons dá lugar à aparição de um perfil de pH dentro do reator, permitindo que ocorram vários processos e mecanismos de coagulação e subsequente floculação. Tal perfil de pH é o responsável pela maior eficiência observada nos processos de eletrocoagulação, além de permitir a precipitação eventual de íons metálicos nas cercanias do cátodo pela elevação do pH (CAÑIZARES *et al.*, 2007).

O movimento dos íons pela ação do campo elétrico junto com a evolução dos gases nos eletrodos facilita o processo de suave mistura necessário para a floculação ocorrer sem necessidade de um agitador. Este processo é chamado de eletrofloculação, e pode ser

conseguido, a diferença dos processos convencionais, em um volume mais reduzido. Além disto, o oxigênio e hidrogênio gerados nos eletrodos podem ajudar também à remoção dos flocos formados mediante flotação, denominada neste caso de eletroflotação. Na Figura 2 são apresentados os diferentes processos que podem ocorrer em um reator de eletrocoagulação (JIMÉNEZ *et al.*, 2010).

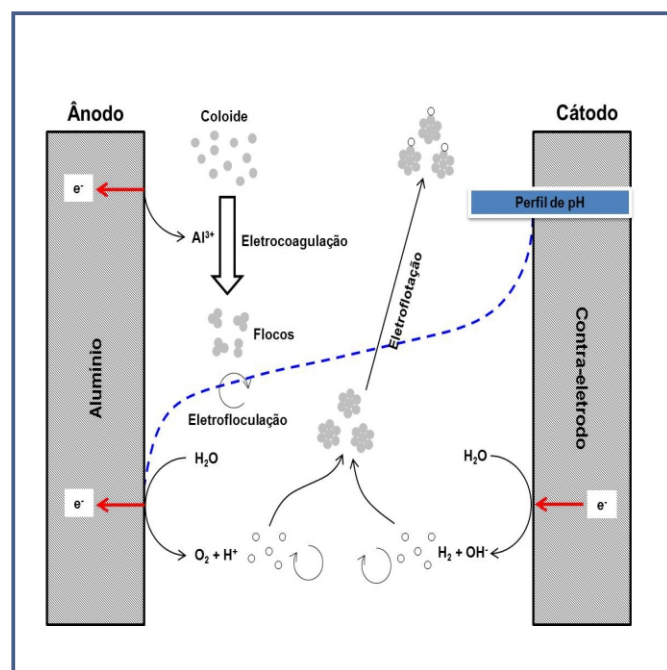


Figura 2. Esquema básico dos processos que podem ocorrer na eletrocoagulação.

Neste contexto, o presente trabalho aborda o estudo da possibilidade de tratamento de um efluente industrial de origem farmacêutica mediante processos de coagulação/eletrocoagulação química, estudando a influência de parâmetros operativos como a dosagem de coagulante e o pH, assim como o tipo de coagulante utilizado (cloreto férrico e sulfato de alumínio). Por outro lado, estuda-se também a alternativa de remoção de eletrocoagulação mediante eletrodos de alumínio, sendo avaliado a remoção da matéria coloidal e a matéria orgânica, além da condutividade e o pH das amostras durante o tratamento, assim como outros compostos associados à qualidade das águas.

MATERIAIS E MÉTODOS

a) Coagulação química

Para a realização do teste de jarras foram utilizadas os sais de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Vetec Química) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec Química). Prepararam-se soluções de concentração 10 g L^{-1} a partir das quais se adicionaram as quantidades correspondentes para cada concentração de coagulante adicionado. A água de partida foi coletada no efluente de saída da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do Distrito Agroindustrial de Anápolis (Goiás). O aspecto visual da água é apresentado na Figura 3, com os parâmetros físico-químicos anexados em tabela anexa. Estes foram determinados mediante uso de pHmetro (Quimis), condutivímetro (Adamo, mCA 150), turbidímetro (Alfakit) e kits comerciais de DQO, nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito, ortofosfato, alumínio e ferro da Alfakit. Os sólidos totais foram determinados seguindo a norma ASTM D5907 (ASTM D5907-13, 2013).

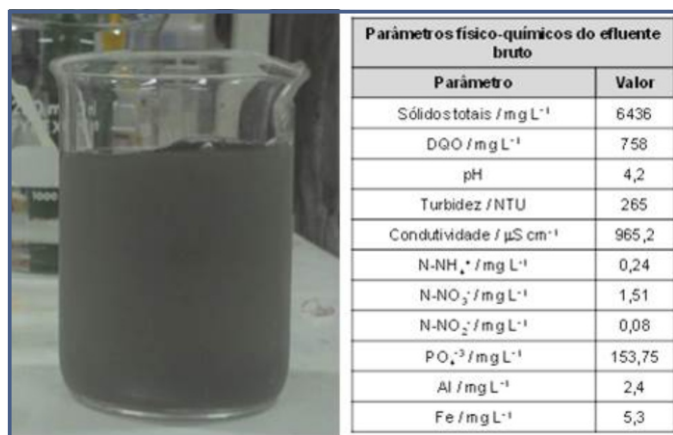


Figura 3. Aspecto visual apresentado pelo efluente bruto junto com os correspondentes parâmetros físico-químicos.

A sequência de medidas do teste de jarras consistiu na adição dos volumes de soluções de coagulante para conseguir as diferentes concentrações alvos de Al e Fe. Após adição, o pH foi rapidamente corrigido e começou-se o teste. A sequência operativa consistiu em uma agitação a 200 rpm por 5 minutos e posterior agitação lenta a 50 rpm por 25 minutos. Transcorrido o tempo total de 30

minutos, as jarras foram deixadas durante 30 minutos para sedimentação com coleta de amostras de sobrenadante para caracterização dos efluentes. As medidas dos parâmetros físico-químicos foram realizadas da mesma forma que para o efluente bruto. Cabe salientar que prévio ao ensaio de teste jarras, foi realizado um pré-tratamento de filtração para eliminar o material particulado mediante filtro de papel qualitativo. Através deste processo foi possível a remoção da quantidade de sólidos e turbidez até valores de 708 mg L^{-1} , 107,6 NTU, respectivamente. A DQO foi reduzido em menor medida até um valor de $738 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

b) Eletrocoagulação

Para o processo de eletrocoagulação foi utilizado um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa com duas placas de alumínio (material tanto anódico quanto catódico) quadradas de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. O sistema foi operado em condições de recirculação total, com uma densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} e para um tempo de eletrólise de 60 minutos. Os parâmetros de controle da qualidade do efluente foram os mesmos que no caso anterior. Na Figura 4 é apresentado um esquema da instalação experimental utilizada.

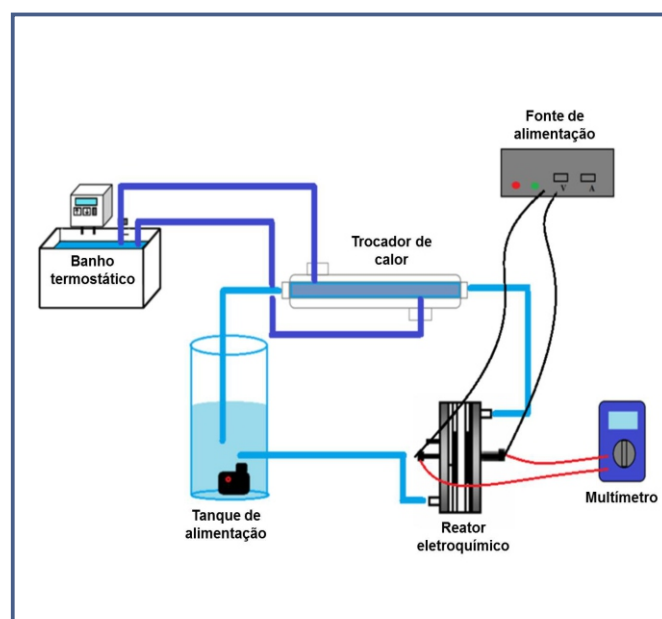


Figura 4a. Instalação Experimental utilizada para os experimentos de eletrocoagulação.

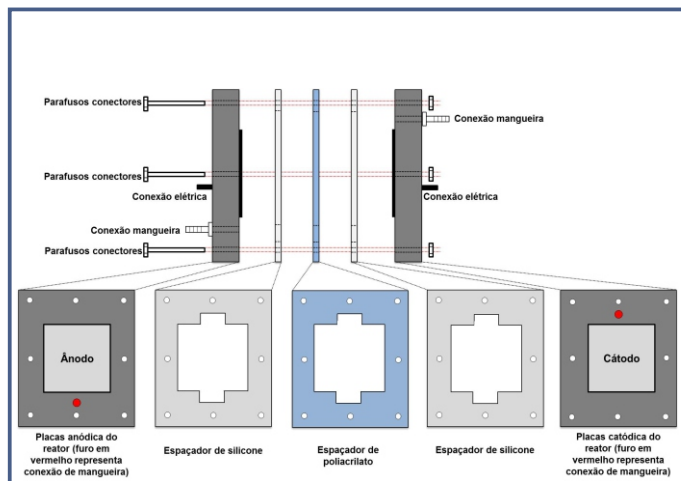


Figura 4b. Detalhe do reator eletroquímico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Coagulação química

A Figura 5 apresenta os resultados correspondentes à turbidez (Fig. 5a) e a DQO (Fig. 5b) remanescentes após o processo de coagulação química com cloreto de ferro (dose expressa como Fe^{3+} , fator estequiométrico $\text{FeCl}_3/\text{Fe}^{3+}$ de aprox. 2,82). Atendendo aos resultados apresentados na Fig. 5a, existe uma remoção muito significativa da turbidez chegando até valores próximos a zero para os pH de 4, 7 e 10, o que pôde ser confirmado visualmente pela transparência das soluções tratadas. Especialmente eficiente se mostrou a operação a pH 7, onde foi possível remover a maior quantidade de turbidez com a menor dose de Fe^{3+} ($61,5 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$). Nesse pH, a ação do ferro é associada à baixa solubilidade em água com a formação de precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Este consegue embeber a matéria coloidal, arrastando-a ao fundo, resultando em um sobrenadante limpo. A pH 4, onde o ferro também se mostrou eficiente, o mecanismo de remoção é mais vinculado ao processo de neutralização das cargas negativas na superfície das partículas coloidais. Este fato é ainda corroborado pela baixa eficiência demonstrada a pH 12. A este pH, além da esperada formação do hidróxido de ferro, é favorecida a formação dos ferratos $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, os quais, pela carga negativa,

conduzem à estabilização dos coloides e remoção menos eficiente desta (SEO et al., 2015). Mais evidentes resultam os resultados no caso da DQO, onde a remoção mais eficiente é atingida para o pH de 7. Isto é associado à imersão da matéria orgânica nos flocos de hidróxido de ferro. De fato, o mínimo de DQO remanescente no efluente tratado se atinge para valores ligeiramente superiores que na turbidez. A maior quantidade de flocos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formados favorece a remoção de uma maior quantidade de matéria orgânica. O máximo de remoção foi atingido para um pH de 7 e uma dose de Fe^{3+} de 122 mg L^{-1} .

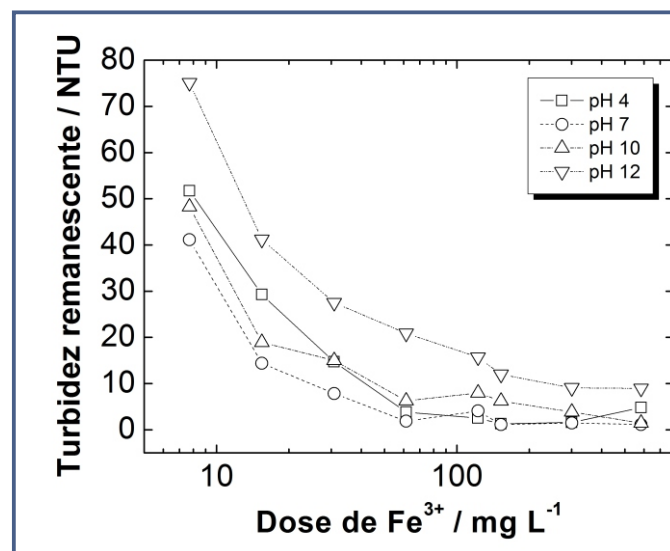


Figura 5a. Turbidez

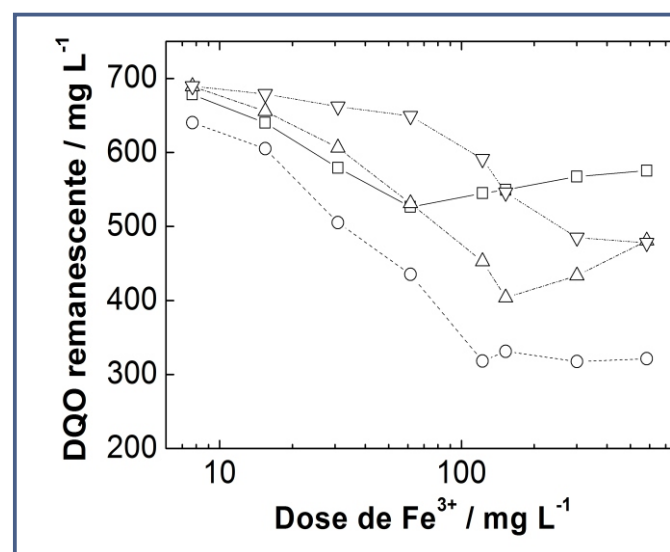


Figura 5b. DQO remanescentes após o processo de coagulação química a pH controlado com FeCl_3 .

Da mesma forma que no caso do ferro, foi realizado um estudo de coagulação química com o sulfato de alumínio (dose expressa como Al^{3+} , fator estequiométrico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} / \text{Al}^{3+}$ de aprox. 12,3), cujos resultados são apresentados na Figura 6. Como pode ser observado, existe um mínimo de turbidez remanescente no sobrenadante correspondente à operação a pH 7 e uma dose de Al^{3+} aproximada de $83,3 \text{ mg L}^{-1}$. Pela sequência das curvas aos diferentes pH, é possível observar uma maior influência do pH sobre a eficiência do processo de remoção de turbidez em comparação ao ferro. Isto se deve à maior dependência das espécies de alumínio em solução do pH (VAN BENSCHOTEN e EDZWALD, 1990). De fato, a maior eficácia na remoção de turbidez observada a pH 7 é devido ao mínimos de solubilidade das espécies de alumínio com formação massiva do precipitado de hidróxido de alumínio. Este no processo de formação e precipitação arrastará às partículas coloidais permitindo uma remoção eficiente. Desta forma, é nesse pH onde se elimina de forma mais eficiente a turbidez (Fig. 6a) e a DQO (Fig. 6b). Ao pH de 4, a remoção por neutralização das cargas na superfície dos coloides não se mostra tão efetiva, enquanto a pH alcalinos a aparição dos aluminatos resulta na estabilização dos coloides e remoção menos eficiente da turbidez e da DQO.

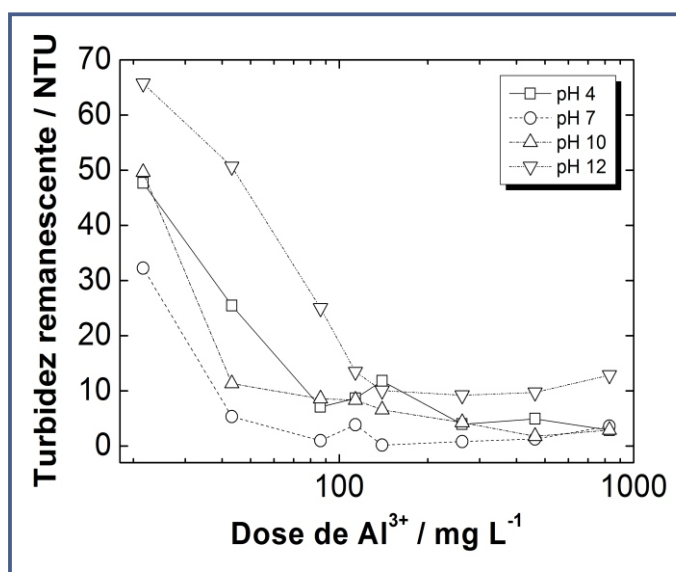


Figura 6a. Turbidez

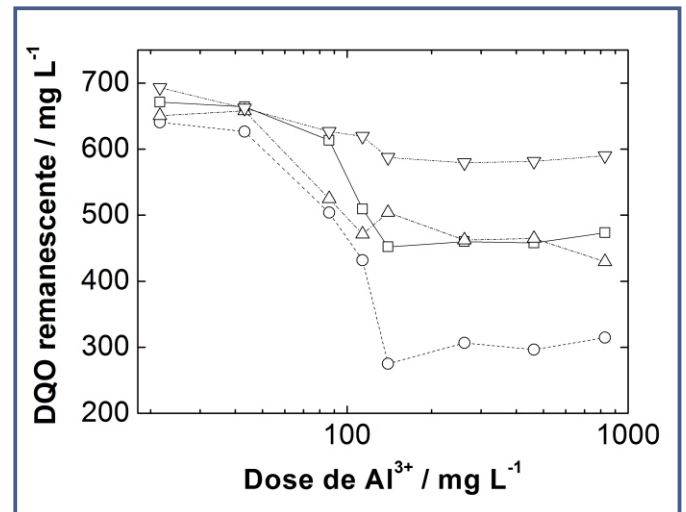


Figura 6b. DQO remanescentes após o processo de coagulação química a pH controlado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Para os experimentos de tratamento do efluente com alumínio (coagulante mais eficiente) foi realizada uma análise dos parâmetros físico-químicos da água, cujos valores são apresentados na Tabela 1 e comparados ao efluente bruto e filtrado. Como pode ser observado, além do abatimento significativo da turbidez e de uma fração significativa da DQO, é possível observar a remoção de outros compostos fundamentais para avaliar a qualidade das águas, como o nitrogênio nas diversas formas e o fósforo. Especialmente eficiente se mostra o tratamento para a redução do fósforo, o que é explicado pela formação do composto de baixa solubilidade fosfato de alumínio (EBELING *et al.*, 2003; DIAMADOPOULOS *et al.*, 2007; ZALESCHI *et al.*, 2012).

Tabela 1
Parâmetros finais do efluente bruto, o efluente filtrado e o efluente após o processo de coagulação com sulfato de alumínio

Parâmetros	Efluente bruto	Efluente filtrado	Efluente coagulado (Al)
Sólidos totais / mg L^{-1}	6436	708	-
DQO / mg L^{-1}	758	738	141
pH	4,2	4,07	7,2
Turbidez / NTU	265	107,57	1,1
Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$	965,2	1005	2380
$\text{N-NH}_4^+ / \text{mg L}^{-1}$	0,24	0,05	0,03
$\text{N-NO}_3^- / \text{mg L}^{-1}$	1,51	0,81	0,18
$\text{N-NO}_2^- / \text{mg L}^{-1}$	0,08	0,04	0,01
$\text{PO}_4^{3-} / \text{mg L}^{-1}$	153,75	135,32	1,5
Al / mg L^{-1}	2,4	0,2	0,2
Fe / mg L^{-1}	5,3	2,8	0,4

No caso dos compostos amoniacais, nitritos e nitratos, existe uma fração importante de eliminação associado à imersão destes compostos solúveis nos flocos formados durante o processo de coagulação/floculação (EBELING *et al.*, 2003; DIAMADOPOULOS *et al.*, 2007; ZALESCHI *et al.*, 2012).

b) Eletrocoagulação

Como técnica de tratamento alternativa à coagulação química foi utilizada a eletrocoagulação com alumínio. Os resultados obtidos durante o processo de tratamento, neste caso, do efluente bruto, são apresentados na Figura 7 para uma densidade de corrente típica de 2 mA cm^{-2} (CAÑIZARES *et al.*, 2009b; JIMÉNEZ *et al.*, 2010).

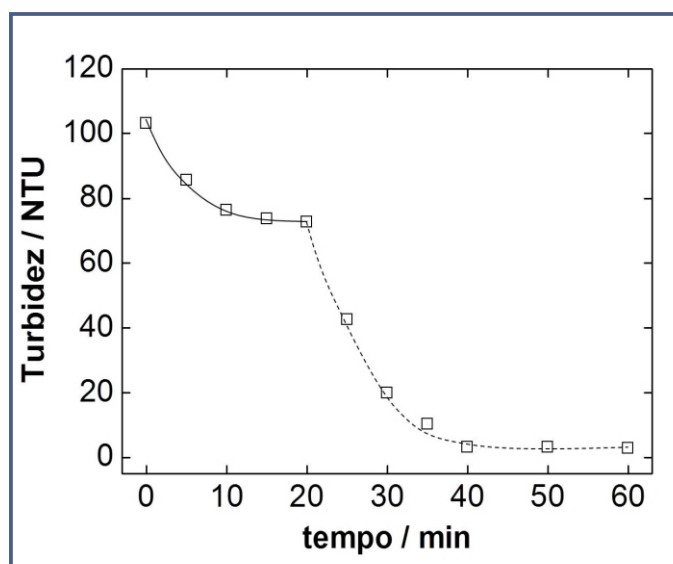


Figura 7. Evolução da turbidez durante o processo de eletrocoagulação com alumínio. Densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} , tempo de eletrólise de 60 minutos, temperatura ambiente e pH inicial natural do efluente.

Como pode ser observado, existe um decaimento significativo da turbidez nos primeiros 40 minutos de operação do processo de eletrocoagulação até um valor mínimo de aproximadamente 3 NTU, demonstrando que este tempo é suficiente para uma remoção da turbidez do efluente inicial, aplicando-se uma carga aplicada ao sistema de $0,067 \text{ Ah L}^{-1}$, com um consumo de energia (voltagem média de 1,5 V) de $0,1 \text{ Wh L}^{-1}$.

É interessante observar a tendência de remoção da turbidez com duas sequências diferentes de diminuição (em linha contínua a primeira região de queda da turbidez e em linha pontilhada a segunda região de remoção desta). Existe uma queda inicial amortecida no final dos primeiros 20 minutos, seguida de uma segunda queda mais intensa até o minuto 40 do tratamento. Este comportamento pode ser associado aos distintos mecanismos dominantes de remoção da turbidez. As primeiras quantidades de Al^{3+} em solução podem levar à eliminação da turbidez mediante o mecanismo de supressão das cargas na superfície dos colóides (neutralização) conduzindo à formação dos flocos e remoção da turbidez. No entanto, quando a quantidade de alumínio dosada é grande, o coloide pode resultar novamente estabilizado, neste caso pelo excesso de cargas positivas (Al^{3+}) na superfície, pelo que a adição de mais coagulante não resulta efetiva. A seguinte queda na turbidez é devida ao segundo mecanismo a imersão em precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o qual se forma para maiores doses de alumínio (tempo de operação mais longo). A formação do hidróxido se torna ainda mais favorável pela geração de ânions hidroxila, o que basicifica o meio reacional (pH no intervalo de 7-8) e favorece a formação do precipitado, terminando de eliminar praticamente a totalidade da turbidez.

A Figura 8 apresenta a evolução do pH e da condutividade durante o processo de eletrocoagulação. A análise destes dois parâmetros ajuda a um melhor entendimento dos resultados apresentados na figura anterior. Como pode ser observado na Fig. 8a, há uma queda significativa do pH nos primeiros 20 minutos do processo. Esta tendência não é comum nos processos de eletrocoagulação, onde é geralmente observado um aumento leve do pH pela geração de OH^- no cátodo frente aos H^+ (oxidação da água) e Al^{3+} (corrosão do eletrodo) gerados no ânodo. A formação do hidróxido de alumínio é, de fato, a responsável pelo

leve aumento do pH (CAÑIZARES et al., 2005). A queda observada no pH pode ser devida à remoção de alcalinidade, especialmente bicarbonatos e espécies de fósforo (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) presentes no efluente. No caso dos bicarbonatos, é possível que os ânions OH^- gerados no cátodo reajam com o HCO_3^- conduzindo à formação de carbonatos, os quais, com o alumínio formarão o carbonato, que se decompõe com facilidade para formar $\text{Al}(\text{OH})_3$ e CO_2 . Também na presença de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} podem formar-se os correspondentes carbonatos insolúveis. Da mesma forma, os ânions H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} podem transformar-se nas proximidades do cátodo a PO_4^{3-} que combinado com o alumínio dá lugar à formação de precipitado de fosfato de alumínio (LACASA et al., 2011). Ambos os processos consomem ânions OH^- com a correspondente queda no pH. Após 20 minutos de operação, é provável que toda a alcalinidade da água haja sido removida, a partir do qual os OH^- gerados no cátodo contribuirão à neutralização e posterior basificação em função da formação da espécie de baixa solubilidade $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 3 \cdot 10^{-34}$) até um pH final compreendido entre 7 e 8. O efeito tampão que apresenta a eletrocoagulação pelo OH^- gerados no cátodo é uma das suas vantagens frente à coagulação química, onde a adição de sais de alumínio provoca a queda no pH sendo necessária correção (o experimento de eletrocoagulação foi feito sem correção de pH).

A Figura 8b apresenta a evolução da condutividade durante o processo de eletrocoagulação. Como pode ser observado, a variação na condutividade é muito pequeno comparado à coagulação química. Nesta última, além da adição do Al^{3+} com a consequente acidificação, a coadição do SO_4^{2-} leva ao aumento da condutividade. No caso da eletrocoagulação, a formação de Al^{3+} é compensada pela formação de OH^- no cátodo procedente da redução da água, com a formação do hidróxido insolúvel, o que minimiza as variações na condutividade. Aliás, a remoção da

alcalinidade (ânions carbonato e fosfato) pela ação das espécies solúveis de Al também auxilia à constância observada na condutividade. O pequeno incremento observado pode ser atribuído à transição entre o mecanismo de remoção por neutralização de cargas e a formação do hidróxido de alumínio. Neste ponto, a concentração de íons em solução pode aumentar levemente pela presença dos oxoânions de alumínio, conduzindo ao incremento na condutividade.

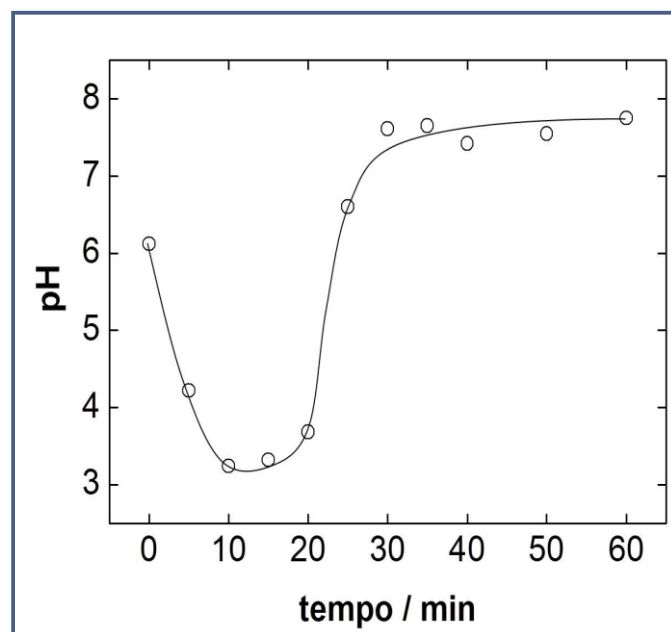


Figura 8a. Evolução do pH

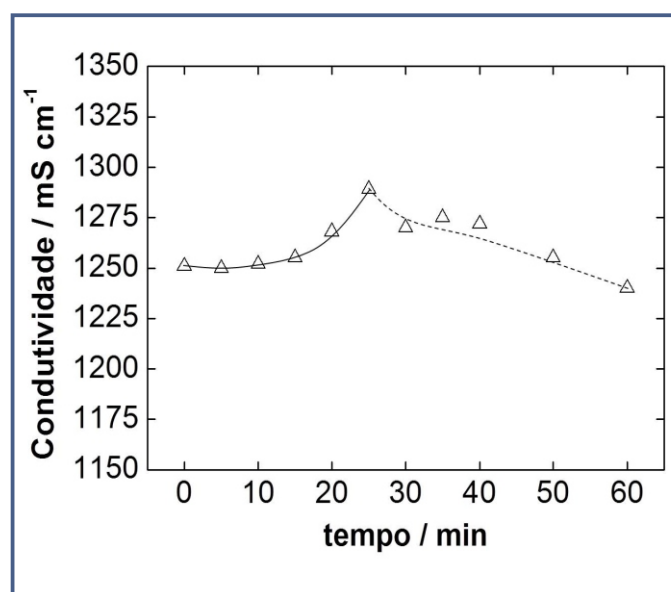


Figura 8b. Condutividade durante o processo de eletrocoagulação com alumínio. Densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} , tempo de eletrólise de 60 minutos, temperatura ambiente e pH inicial natural do efluente.

CONCLUSÕES

Tanto o processo de coagulação química com sais de ferro e alumínio, quanto a eletrocoagulação com alumínio dissolvido dos eletrodos, mostram-se eficientes para a remoção da turbidez de um efluente real de uma estação de tratamento de esgoto. No caso do primeiro, os resultados evidenciam a importância do controle do pH para obter uma remoção eficiente tanto da DQO quanto da turbidez, sendo as condições próximas à neutralidade as mais eficazes. Estas coincidem com a mínima solubilidade dos hidróxidos de ferro e alumínio, de forma que o mecanismo dominante de remoção é a imersão dos coloides e matéria orgânica nos flocos do precipitado formado. A comparação dos dois metais revela uma remoção levemente superior do alumínio, que se apresenta como o coagulante mais eficiente, ainda reduzindo significativamente o teor de nitrogênio e fósforo do efluente. A eletrocoagulação também se mostrou eficiente para a remoção dos coloides do efluente com apenas 40 minutos de tratamento a uma densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} . Além disto, esta técnica possui a vantagem da não necessidade de ajuste do pH e a quase inexistente variação da condutividade comparado à coagulação química, postulando-se como uma alternativa vantajosa para o tratamento de efluentes com alta carga coloidal. Análises técnicas e econômicas devem ser consideradas na avaliação das rotas estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração prestada pela Universidade Estadual do Goiás (Campus de Anápolis) pela gentil doação do efluente.

REFERÊNCIAS

ASTM D5907-13, R. **Standard Test Methods for Filterable Matter (Total Dissolved Solids) and**

Nonfilterable Matter (Total Suspended Solids) in Water. West Conshohocken: ASTM International. ASTM D5907-13, 2013.

BARROS, M. J. D.; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, v. 25, p. 736-740, 2002.

BERGAMASCO, R. *et al.* Application of Hybrid Process of Coagulation/Flocculation and Membrane Filtration to Water Treatment. **Ecological Water Quality Water Treatment and Reuse**, v. 14, p. 288, 2012.

CAÑIZARES, P. *et al.* Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4178-4185, 2005/06/01 2005.

CAÑIZARES, P. *et al.* The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 158-164, 2009a.

CAÑIZARES, P. *et al.* Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Colloids. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 2157-2175, 2007/07/01 2007.

CAÑIZARES, P. *et al.* Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation processes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 5, p. 702-710, 2009b.

COTILLAS, S. *et al.* Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation. **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1741-1750, 2013.

DIAMADOPOULOS, E. *et al.* Coagulation and Precipitation as Post-Treatment of Anaerobically Treated Primary Municipal Wastewater. **Water Environment Research**, v. 79, n. 2, p. 131-139 2007

EBELING, J. M. *et al.* Evaluation of chemical coagulation–flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. **Aquacultural Engineering**, v. 29, n. 1–2, p. 23-42, 2003.

HENDRICKS, D. **Fundamentals of water treatment unit processes: physical, chemical, and biological**. CRC Press, 2010. ISBN 1420061917.

HOWE, K. J. *et al.* **Principles of water treatment**. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 1118309707.

JIMÉNEZ, C. *et al.* Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electroflotation processes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 10, p. 1368-1373, 2010.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

LACASA, E. *et al.* Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 137-143, 2011.

LEE, W.; WESTERHOFF, P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3767-3774, 2006.

LÓPEZ-MALDONADO, E. A. *et al.* Coagulation–flocculation mechanisms in wastewater treatment plants through zeta potential measurements. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 1-10, 2014.

METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. New York, USA: McGraw-Hill, 2004. ISBN 007124140X.

NISHI, L. *et al.* Application of Hybrid Process of Coagulation/Flocculation and Membrane Filtration for the Removal of Protozoan Parasites from Water. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 148-160, 2012.

PAL, A. *et al.* Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010.

RANADE, V. V.; BHANDARI, V. M. Chapter 1 - Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview. In: BHANDARI, V. V. R. M. (Ed.). **Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014. p.1-80. ISBN 978-0-08-099968-5.

SEO, Y. H. *et al.* Ferric chloride based downstream process for microalgae based biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 181, p. 143-147, 2015.

VAN BENSCHOTEN, J. E.; EDZWALD, J. K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. **Water Research**, v. 24, n. 12, p. 1519-1526, 1990.

ZALESCHI, L. *et al.* A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 11, n. 8, p. 1517-1525, 2012

Determinação espectrofotométrica por absorção molecular UV vis de mercúrio em pilhas alcalinas clandestinas

Spectrophotometric determination by molecular absorption UV mercury vis in clandestine alkaline batteries

*¹ Paulo Roberto Barros Gomes, ¹Eduardo Fonseca Silva, ¹Helson Souza de Lima, ¹Dayvid Pires Carvalho, ¹Renan Rayone dos Santos Azevedo, ¹Leandro Lima Carvalho, ²Roberto Pereira da Silva, ²Raimundo Luiz Ferreira de Almeida, ²Railson da Cunha Ferreira

¹ Departamento de Química - Universidade Federal do Maranhão

² Centro de Ensino Superior de Caxias - Universidade Estadual do Maranhão

*prbgomes@yahoo.com.br

Submetido em 30/07/2015; Versão revisada em 23/09/2015; Aceito em 07/10/2015

Resumo

Neste trabalho é proposto um método para determinar por espectrofotometria de absorção molecular UV vis mercúrio em pilhas alcalinas clandestinas. A reação baseia-se na formação do complexo ditizonato de mercúrio a partir da técnica de extração líquido-líquido por fase única usando o solvente ternário água-etanol-clorofórmio, sendo esse complexo monitorado em 490 nm. A faixa linear de concentração é de 0,5-4,25 mg L⁻¹. O sistema proposto foi aplicado na determinação de mercúrio em três amostras de pilhas alcalinas clandestinas na qual estas apresentaram um teor de mercúrio além do especificado pela legislação vigente.

Palavras-chave: Mercúrio; extração líquido-líquido; pilhas clandestinas; Espectrofotometria.

Abstract

This paper proposes a method to determine by molecular absorption spectrophotometry UV vis mercury in clandestine alkaline batteries. The reaction is based on the formation of ditizonato mercury complex from the liquid-liquid extraction technique using a single-phase ternary solvent chloroform-ethanol-water, this complex being monitored at 490 nm. The linear range of concentration is 0.5 to 4.25 mg L⁻¹. The proposed system was applied to the determination of mercury in three samples of illegal alkaline batteries in which they had a mercury content than specified by law.

Keywords: mercury; liquid-liquid extraction; clandestine cells; Spectrophotometry.

INTRODUÇÃO

A pilha é um dispositivo que transforma energia química em energia elétrica, sendo utilizada no funcionamento de aparelhos eletrônicos, tais como: brinquedos, controle remoto, lanternas, rádios

etc. Por ser um dispositivo simples e de baixo custo, o crescimento de sua utilização durante as últimas décadas é explicado pela expansão na indústria de eletroeletrônicos, o que pode ser visto no estudo realizado por Reidler e Gunther (2000).

No entanto, devido aos avanços tecnológicos e a crescente expansão da indústria de eletroeletrônico, alguém poderia pensar que a história da pilha seja algo contemporâneo, mas na verdade sua história teve início no século XVIII pelo físico italiano Alessandro Volta. Martins (1999) afirma que Volta construiu esse dispositivo a partir da intercalação de dois discos metálicos diferentes (geralmente zinco e cobre ou zinco e prata) com discos de papel molhados com água salgada. Da forma como estava sendo organizada, esse dispositivo acabou sendo chamado de “pilha”, “pilha de Volta” ou “pilha voltaica”.

Apesar da grande descoberta realizada por Alessandro Volta e da utilização das pilhas pelo homem contemporâneo, observa-se atualmente a falta de cuidado quanto ao descarte desse dispositivo em local apropriado. Na maioria das vezes, elas são jogadas em lixo domiciliar, queimadas, guardadas em despensas junto aos alimentos e remédios, lançadas em rios, lixões ou em aterros sanitários, o que de alguma forma acaba gerando um problema ambiental devido à toxicidade e nocividade das substâncias que as compõem, tais como: chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e mercúrio (Hg), sendo este último o de maior destaque devido ao seu alto poder de volatilização e contaminação (GOMES e MELO, 2006).

Observando-se os efeitos e as reações fisiológicas no organismo humano, o mercúrio na forma de vapor é absorvido através do pulmão pelas membranas alveolares a uma proporção aproximada de 80%, quando inalado. No sangue, o mercúrio metálico (Hg^0) é oxidado a íon mercúrio (Hg^{+2}) pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue), que tão logo é distribuído pelo corpo, pode se ligar à albumina e à hemoglobina (CANELA, 1995). Uma vez acumulado no organismo, os principais sintomas da contaminação por mercúrio são: congestão, dermatite, diarreia (com sangramento), dores abdominais (especialmente epigástrico, vômitos, gosto metálico), elevação da

pressão arterial, estomatites, gengivite, insônia, delírio, convulsões, lesões cerebrais e neurológicas provocando desordens psicológicas.

Mesmo conhecendo os efeitos tóxicos do mercúrio no organismo humano, a atual resolução nº 401/2008, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu o limite máximo de 0,0005 e 2,0 % em massa de mercúrio em pilhas alcalinas. De acordo com essa resolução, todas as pilhas que são comercializadas, fabricadas em território nacional ou importadas devem respeitar esse limite. Logo, no sistema eletroquímico como a pilha, a adição provoca um aumento na durabilidade energética e armazenamento das impurezas contidas em sua matéria prima, as quais são geradoras de gases que podem comprometer seu desempenho e segurança (REIDLER e GUNTHER, 2000).

O artigo 23 da resolução nº 401/2008 do CONAMA atribui ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) fazer a solicitação do laudo físico-químico aos fabricantes de pilhas em laboratórios acreditados pelo Instituto quando julgar necessário. No entanto, nesse artigo não está claro o tipo de metodologia ou técnica que são utilizados para determinar e quantificar esse metal. O que deixa a entender que não há uma metodologia oficial que possa orientar os fabricantes para que estes possam fazer suas análises para controle de qualidade.

Além de uma carência na metodologia oficial para a determinação de mercúrio em pilhas que são fabricadas no Brasil, o órgão competente deve estar atento a dois problemas que estão cada vez mais comuns a respeito desse dispositivo; as pilhas clandestinas que chegam da Ásia e que são comercializadas ilegalmente no Brasil e o perigo de contaminação que elas oferecem aos seres vivos e ao ambiente por causa do vapor de mercúrio que vaza devido à blindagem de papelão, ao invés de metal como é especificado pelo CONAMA.

No entanto, um artigo de revisão publicado no ano 2000 pela Revista *Química Nova* volume 23,

realizado por Micaroni, Bueno e Jardim mostrou que os métodos seguintes são os mais utilizados para determinação de compostos de mercúrio : colorimétricos, espectrometria de absorção atômica (forno grafite e vapor frio), Espectrometria De Fluorescência Atômica Vapor Frio, Análise por Ativação com Nêutrons (Instrumental e Radioquímica), Cromatografia Gasosa (Detector de Captura eletrônica , detector de Emissão atômica e espectrometria de massa), Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (detector de ultravioleta), Plasma Acoplado Indutivamente (espectrometria de massa (ICP MS)), Espectrometria De Emissão Atômica (ICP AES), Espectrometria Foto-Acústica, Fluorescência de Raio X, Métodos Eletroquímicos e Analisador de Filme de Ouro frequentemente. Convém salientar que o artigo realizado por eles dá ênfase ao tratamento e eliminação de resíduos que contém esse metal em águas superficiais, assim como os métodos que foram desenvolvidos até à época da publicação do artigo.

Dentre os métodos mencionados na revisão de Micaroni, Bueno e Jardim e tratando-se da determinação de mercúrio em pilhas alcalinas, observa-se que a espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é o mais utilizado. Isso pode ser confirmado por meio dos recentes trabalhos realizados por Janine (2012) que aliou também à técnica de espectrometria de absorção atômica vapor frio (CV – AAS) e por Mombach (2010). Para esses autores a técnica de ICP OES é vantajosa por apresentar as seguintes características: equipamento multielementar, boa precisão, exatidão e rapidez nas análises. No entanto, apesar de ser vantajosa nos requisitos analíticos, esta deixa a desejar pelo elevado custo com equipamento e pelas interferências.

Em 2006, um estudo realizado por Soares permitiu o tratamento e recuperação de alguns metais em resíduos gerados no Laboratório de Separação e Pré-concentração do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

utilizando a técnica de extração líquido-líquido por fase única. Esta técnica que foi proposta por Martins em 1974 e baseia-se na formação de uma mistura líquida ternária formada por uma solução aquosa contendo a(s) espécie(s) metálica(s) de interesse e uma solução extratora imiscível na solução aquosa formada por um solvente orgânico contendo a espécie ligante capaz de coordenar com a(s) espécie(s) metálica(s). Estes dois solventes são levados a um estado de miscibilidade total por meio da adição de uma quantidade de um terceiro solvente miscível (consoluto), em qualquer proporção com os dois solventes anteriores. A solução resultante é denominada de solução fase única e é onde ocorre a reação química desejada, facilitada pelo contato mais efetivo dos reagentes que estavam originalmente em solventes imiscíveis. Ao final pode-se acrescentar novamente certa quantidade de solvente orgânico ou inorgânico a fim de separar novamente as duas fases, quando uma delas – a fase orgânica – conterá o metal que se deseja determinar (STARY; MARTINS, 1974).

Ainda a respeito do estudo realizado por Soares, o mesmo cita a possibilidade de se analisar o metal de interesse por meio de absorção atômica ou absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), logo após a extração para fase orgânica do composto de coordenação.

Contudo, diversos estudos sobre a avaliação da técnica de extração por fase única para compostos de coordenação foram apresentados em diferentes sistemas ternários de solventes, tais como: água-acetona-benzeno, água-etanol-metilisobutilcetona, água-acetona-etanol, N, N-dimetilformamida-água-etanol, água-acetona-diclorometano e água-etanol-clorofórmio (SOARES, 2006).

Diante do exposto, pretende-se, com este trabalho, determinar a concentração de mercúrio em pilhas alcalinas clandestinas por meio da espectrofotometria de absorção molecular UV – VIS, a partir da técnica de extração líquido-líquido por

fase única usando o solvente ternário água-etanol-clorofórmio.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Coleta das amostras

Amostras de pilhas clandestinas foram coletadas e recolhidas no comércio local da zona urbana da cidade de Caxias/MA. Em seguida, as amostras foram levadas ao Laboratório de Química da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), onde estas foram identificadas, catalogadas, listadas e condicionadas em embalagens plásticas à temperatura ambiente para evitar a umidade até a realização das análises químicas. No total foram 18 amostras de três diferentes marcas de pilhas alcalinas de origem clandestina (o que dá um total de seis pilhas para cada marca).

Preparo das soluções

Para a solução estoque de Hg^{+2} , inicialmente retirou-se uma alíquota de cloreto de mercúrio II dihidratado ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e colocou-se em uma placa de petri. Em seguida, aqueceu-se em estufa a uma temperatura média de 100°C por 3 horas. Logo após, resfriou-se a mesma em dessecador até temperatura ambiente. Posteriormente, pesou-se 0,1357 g desse sal em vidro de relógio tarado com o auxílio de uma balança analítica de precisão e transferiu-se para um balão volumétrico com o auxílio de funil de vidro. Em sequência, adicionaram-se 100 mL de água destilada, 5 mL de ácido clorídrico concentrado e diluiu-se até 1000 mL.

Para a solução estoque de ditizonato de Hg, utilizou-se 50 mL da solução estoque de mercúrio II (o que é equivalente a 5 mg de Hg^{+2}). Em seguida o pH dessa solução foi ajustado à aproximadamente 1,5. Na sequência transferiu-se a solução para um funil de decantação de 500 mL. Em seguida extraiu-se o mercúrio na forma de ditizonato de mercúrio por duas vezes com 6 mL da solução 0,0025% de ditizona em clorofórmio, quando a solução de Hg^{2+} foi fortemente agitada um minuto em contato com a

solução de ditizona em clorofórmio até a mudança da cor de verde para alaranjado. Logo a seguir adicionou-se clorofórmio à solução para romper o equilíbrio de fases. Repetiu-se o processo até não haver mais mudança de cor. O metal foi extraído da fase orgânica da mistura de fases resultante por decantação, em um funil de separação. Na etapa seguinte, o volume da solução estoque de ditizonato de mercúrio foi completado para 50 mL, resultando em uma solução de concentração correspondente a 100 mg L^{-1} em termos de Hg^{+2} .

Para a solução de EDTA 0,1 M foram dissolvidos 9,3063g do sal em aproximadamente 120 mL de água destilada e completou-se o volume para 250 mL em um balão volumétrico. No preparo da solução padrão de difeniltiocarbazona (ditizona) 0,0025% m/v, foram dissolvidos 0,063g desse composto em 75 mL de clorofórmio e completou-se o volume com álcool para 250 mL em um balão volumétrico, formando assim uma solução (fase única).

Construção da curva de calibração e Estudo da varredura espectral

Prepararam-se 06 soluções padrão a partir da solução estoque de ditizonato de mercúrio (100 mg L^{-1}) nas seguintes concentrações: $0,5\text{ mg L}^{-1}$, $1,25\text{ mg L}^{-1}$, $2,0\text{ mg L}^{-1}$, $2,75\text{ mg L}^{-1}$, $3,5\text{ mg L}^{-1}$ e $4,25\text{ mg L}^{-1}$. No preparo dessas soluções padrão, a solução estoque de ditizonato de mercúrio - $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foi diluída com uma mistura de água e etanol 1:6, respectivamente. Nestas soluções, adicionaram-se 4,0 mL de solução de EDTA 0,1 M para mascarar os possíveis elementos interferentes, como zinco, cádmio e chumbo e diluiu-se até 50 mL em balão volumétrico, homogeneizou-se e deixou-se em repouso por 5 minutos para a total homogeneização, bem como a ação do EDTA. Foi preparado o branco, em um balão volumétrico de 50 mL, colocando todas as soluções já citadas, exceto as soluções padrão.

Em seguida, a solução padrão de $4,25\text{ mg L}^{-1}$

foi utilizada para a realização da varredura espectral na faixa de 320 – 590 nanômetros (nm), a fim de encontrar o λ (comprimento de onda) máximo. Ao término da varredura, efetuou-se as medidas de absorvância das demais soluções padrão.

Com a ajuda do software OriginPro 8, a curva de calibração foi construída a partir da concentração das soluções padrão em função das respostas obtidas do sinal analítico (Absorvância). A partir da curva obteve-se a equação da reta.

Separação do Hg(II) das amostras de seus elementos interferentes por extração com ditizona

Na preparação das soluções de concentrações desconhecidas, foram utilizadas três amostras de pilhas alcalinas de cada marca coletada, perfazendo um total de 9 pilhas. Retirou-se todo o material contido no interior do invólucro das amostras e colocou-se em uma placa de petri.

Em seguida esse material foi aquecido em estufa a aproximadamente 100°C durante 01 hora. Posteriormente o material foi tratado com água destilada a pH ~ 1,5 ajustado mediante adição de ácido clorídrico e sob constante agitação em agitador magnético. Em seguida, já com as amostras secas e devidamente homogeneizadas, foi realizada a extração de todo o mercúrio contido nas amostras mediante reação de complexação com o agente complexante difeniltiocarbazona. Esse procedimento ocorreu da mesma maneira que para extração do mercúrio utilizado no preparo da solução empregada na construção da curva de calibração. Após a extração, à solução orgânica contendo o ditizonato de mercúrio, foram adicionados 5ml da solução de EDTA 0,1M (agente sequestrante dos interferentes Cd e Zn), e logo depois foi diluída para 100 mL com solução composta de água e álcool, composição 1:6 respectivamente, em um balão volumétrico. Também se preparou um branco, em um balão volumétrico de 50 mL, colocando todas as soluções

já citadas, exceto as soluções de trabalho.

Análises das amostras

As análises das amostras e a determinação da concentração de Hg^{2+} nas amostras foram realizadas conforme as metodologias de Barbosa (2001) e Soares (2006). Esta metodologia consiste no emprego de um sistema ternário homogêneo de solventes água-etanol-clorofórmio, denominado solução fase única.

Com o emprego de um sistema ternário homogêneo de solventes água-etanol-clorofórmio, denominado de solução fase única, desenvolveram-se os procedimentos para determinação espectrofotométrica de íon Hg^{2+} com o agente complexante ditizona. No procedimento adotado, a porção água foi substituída por solução de íon Hg^{2+} a pH 1,5 (ou amostra) e a porção clorofórmio substituída por solução de ditizona em clorofórmio. No procedimento, que denominamos determinação direta em solução fase-única, empregou-se solução de fase única de composição 1:6:3 v/v, respectivamente, para os solventes água-etanol-clorofórmio e concentração de ditizona em clorofórmio a 0,0025 % m/v, ocorrendo a formação do complexo $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ na solução fase-única. O íon Hg^{2+} foi determinado comparando o sinal analítico com a curva analítica de calibração.

As soluções das amostras contendo o ditizonato de mercúrio foram colocadas em uma cubeta de 1,0 centímetro de caminho óptico, sendo realizadas três medidas (triplicata) para cada amostra. Posteriormente foram colocadas no aparelho espectrofotômetro de absorção molecular Biosystem, modelo SP-1105 para a leitura das absorvância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo da varredura espectral e curva de Calibração

De acordo com o procedimento realizado no

item 2.3 um estudo da varredura espectral foi realizado para verificar a máxima absorção do complexo ditizonato de mercúrio – $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Os resultados desse estudo são mostrados na figura 1.

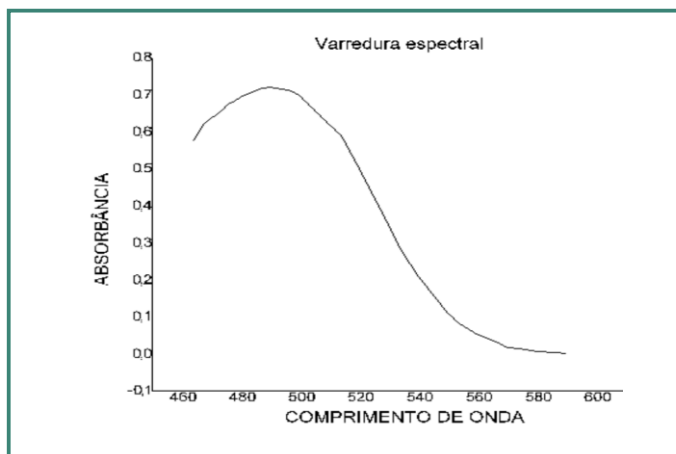


Figura 1. Varredura espectral Espectro do complexo $\text{Hg}(\text{HDz})_2$

De acordo com a figura foi observado na varredura espectral que o complexo formado apresentou uma absorção máxima em 490 nanômetros. Um composto que absorve nessa banda está na faixa espectral da região do visível (HARRIS, 2008). No espectro eletromagnético, esta faixa compreende de 380 a 780 nanômetros.

Observou-se também a partir do estudo da banda de absorção da solução do complexo um breve alargamento de banda. Esse alargamento pode ser explicado por meio das colisões e interações do complexo $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ com as moléculas de água, o que provocou uma modificação energética irregular nos níveis vibracionais.

A partir desse estudo a curva analítica ou de calibração foi construída, como mostrado na figura 2.

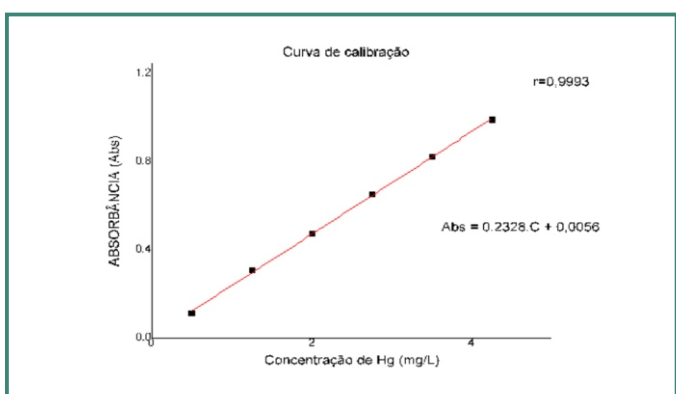


Figura 2- Curva de calibração da concentração de mercúrio.

Baseado nessa figura, observou-se uma boa linearidade desse método na faixa de 0,5 a 4,25 mg/L, com equação da reta $Y = 0,2328.C + 0,0056$ e valor de correlação em 0,9993. De acordo com Filho e Júnior (2009) o grau de dependência estatística linear entre as variáveis é maior quanto mais próximo de 1 está o valor de correlação. Ou seja, de acordo com estes autores, dos resultados obtidos a partir da análise do gráfico da figura 2 e do fator de correlação, pode-se concluir que há uma concordância perfeita entre os pontos de dados e não há diferenças entre essas variáveis.

Mercúrio nas amostras de pilhas alcalinas clandestinas

Nas análises realizadas utilizaram-se as metodologias de Barbosa (2001) e Soares (2006). O método mostrou ser bastante eficaz no processo, pois foi possível avaliar a presença, em diversas concentrações, de mercúrio total presente nas amostras coletadas.

As análises tiveram início com o recolhimento das amostras, que ao total foram 18 amostras de três diferentes marcas de pilhas alcalinas de origem clandestina (o que dá um total de seis pilhas para cada marca). Utilizaram-se para as análises químicas três pilhas de cada marca, sendo estas rotuladas aleatoriamente como MARCA A, MARCA B e MARCA C. Notou-se que todos os produtos traziam consigo as informações necessárias sobre a concentração de metais pesados em sua composição. E todas essas amostras diziam não apresentar nenhum vestígio de mercúrio no material que as compõem. A partir daí passou-se, de fato, aos procedimentos analíticos a fim de verificar se são ou não verdadeiras as informações apresentadas pelos fabricantes no que diz respeito à quantidade de mercúrio.

A tabela 1 mostra o peso médio das amostras e o limite máximo de mercúrio estabelecido pela resolução 401/2008 CONAMA para pilhas comercializadas, fabricadas no território nacional ou importadas.

Tabela 1
Peso médio e o limite máximo de Hg permitido por lei nas amostras analisadas

Medida 1 (g)	0,59	0,65	0,64
Medida 3 (g)	0,72	0,67	0,72
Desvio padrão	0,007	0,350	0,014
Limite máximo de Hg permitido por Lei* (%)	0,066	0,067	0,070
•Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008 Publicada no DOU nº 215, de 5 de novembro de 2008, Seção 1, página 108-109			

Nota-se, a partir dessa tabela que houve variação nas medidas de peso das amostras analisadas e que todas excediam à quantidade máxima de mercúrio estabelecido no artigo 7º, incisos I e III da resolução nº.401/2008 do CONAMA.

Ao realizar as leituras de absorvância para cada uma das amostras notou-se uma correlação

entre os dados dos pesos das amostras (tabela 1) e os dados de absorvância (tabela 2). Nesta tabela estão os dados referentes às medidas de absorvância para cada marca de pilha coletada. Nota-se que as medidas foram sempre realizadas em triplicata, pois dessa maneira minimiza-se os erros nos processos de medida.

Tabela 2
Medidas de absorvância e absorvância média para as soluções das amostras estudadas.

	MARCA A	MARCA B	MARCA C
Medida de Abs. 1	0,398	0,438	0,409
Medida de Abs. 3	0,408	0,442	0,413
Desvio padrão	$7,07 \times 10^{-10}$	$7,07 \times 10^{-10}$	$1,41 \times 10^{-9}$

É possível observar que os valores de absorvância aumentam ou diminuem de acordo com o peso da pilha em questão, e nesse caso pode-se dizer que a absorvância é diretamente proporcional ao peso da amostra analisada, uma vez que, para

uma mesma amostra, quanto maior a quantidade de material da pilha dissolvido, maior será a concentração dos materiais que a constituem em solução.

A partir dos valores médios de absorvância

pôde-se determinar a concentração de mercúrio nas amostras analisadas utilizando a equação da reta de calibração para esse procedimento, já mostrada anteriormente.

Nota-se, na tabela 3, que a amostra da marca B é a que apresentou o maior teor de Hg em

sua composição, logo seguida das amostras C e A, respectivamente.

A concentração média de mercúrio nas pilhas alcalinas clandestinas analisadas só é menor que a concentração encontrada para a amostra de marca C. O que sugere um valor bem alto.

Tabela 3
Peso médio, absorbância e concentração de Hg nas amostras analisadas

	Peso médio (g)	Abs.	Concentração de Hg por amostra (massa/volume)
MARCA A	0,660	0,402	1,751
MARCA C	0,700	0,413	1,798
DESVIO PADRÃO	$7,071 \times 10^{-4}$	0,021	$7,071 \times 10^{-4}$

Os resultados encontrados para a tabela 2 é melhor compreendido se avaliarmos a Figura 3.

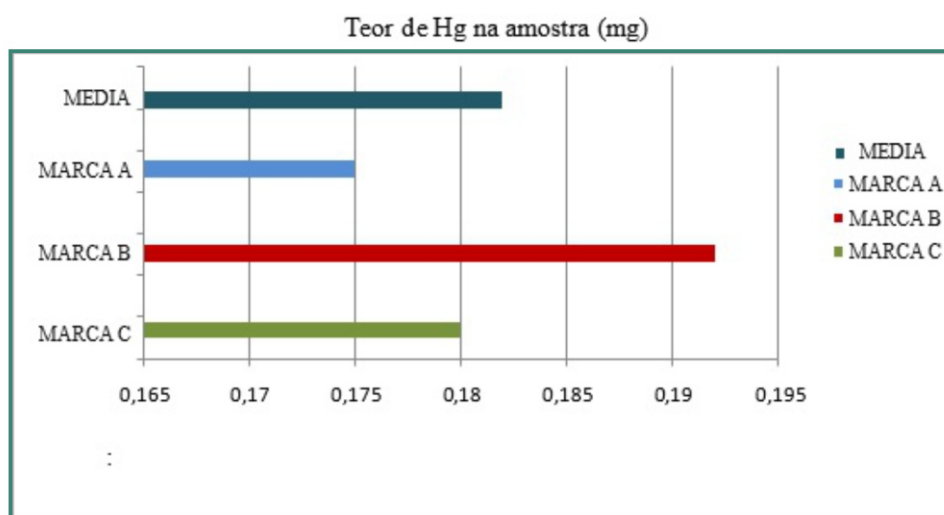


Figura 3. Quantidade e média das quantidades de mercúrio das amostras analisadas

Sabendo dos valores da concentração do metal pesado mercúrio em cada uma das três diferentes marcas de pilhas coletadas, fez-se um comparativo entre esses valores encontrados e o limite máximo especificado pelo CONAMA, órgão que normatiza a fabricação deste produto no Brasil.

Os resultados não fugiram dos já mencionados na bibliografia utilizada para esse estudo que já apontavam para valores acima dos permitidos em lei. Esses resultados, bem como todas as medidas realizadas durante esse estudo, estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4
Resultados obtidos após as análises químicas.

	Peso médio (g)	Abs.	Conc. de Hg em sol. por amostra (m/v)	Peso de Hg na amostra (mg)	Peso permitido em lei, por amostra (mg)
MARCA A	0,660	0,402	1,751	0,175	0,066
MARCA C	0,700	0,413	1,798	0,180	0,070
DESVIO PADRÃO	$7,071 \times 10^{-4}$	0,021	$7,071 \times 10^{-4}$	$7,071 \times 10^{-4}$	$7,071 \times 10^{-4}$

Evidencia-se que o maior valor para o índice de mercúrio dentre todos os valores medidos, pertence à amostra B, e esse valor é de 0,192 mg. Para as amostras A o valor encontrado foi de 0,175 mg e para a amostra C esse valor foi de 0,180 mg.

Enquanto que os valores de Hg permitidos nessas amostras são bem menores que os encontrados. Esses valores são de 0,066, 0,067 e 0,070 mg para as amostras A, B e C, respectivamente. Nota-se melhor essa relação observando a Figura 4 a seguir:

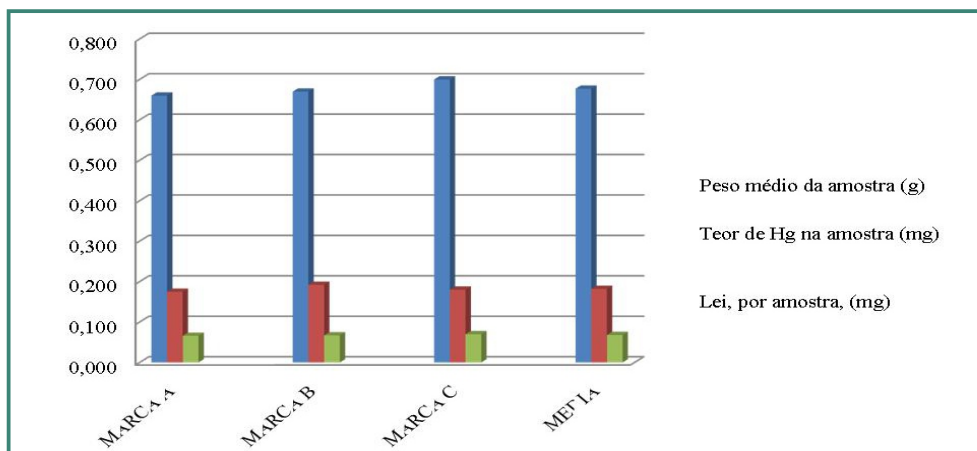


Figura 4. Relação entre o peso médio das amostras, teor de mercúrio encontrado e quantidade de mercúrio previsto em lei.

Diante dos resultados obtidos observou-se que as pilhas clandestinas analisadas nessa pesquisa não estão em conformidade com os limites máximos de mercúrio estabelecidos em Lei. Diante dos resultados obtidos observou-se que as pilhas clandestinas analisadas nessa pesquisa não estão em conformidade com os limites máximos de mercúrio estabelecidos em Lei. Os incisos I, II e III do artigo 3º da resolução 401/2008 CONAMA exige dos fabricantes nacionais e importadores que façam

respectivamente: inscrição no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras dos Recursos Ambientais-CTF; apresentar, anualmente, ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA laudo físico-químico de composição, emitido por laboratório acreditado junto ao Instituto Nacional de Metrologia e de Normatização-INMETRO; apresentar o plano de gerenciamento de pilhas e baterias, que contemple

a destinação ambientalmente adequada ao órgão competente (CONAMA, 2008). De acordo com essa resolução cabe aos fabricantes e aos importadores a realização de análises aos laboratórios acreditados junto ao INMETRO. Os laboratórios utilizam a norma EPBA/1998- *Battery Industry-Standard Analytical Methods for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and CV-AAS* para realizar essas análises.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados nessa pesquisa, conclui-se que a metodologia empregada mostrou-se útil para determinar o teor de mercúrio em pilhas alcalinas apresentando uma boa linearidade e sendo de baixo custo.

Observa-se também que as amostras analisadas não estão em conformidade com a legislação pertinente, o que permite afirmar que essas pilhas são inseguras tanto para usuários quanto ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

As bolsas e auxílios concedidos pelo CNPq e FAPEMA.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, A. B. Pré-concentração e determinação de Hg(II) com ditizona empregando sistema ternário homogêneo de solventes. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2001.

CANELA, M. C.; Determinação de Mercúrio. Campinas: UNICAMP, 1995.

CONAMA. Conselho Nacional de meio ambiente. Resolução Conama n°. 401 de 4 de novembro de 2008: Disponível em www.mma.gov.br/port/conama. Acesso em: 10/09/2015.

FILHO, D.B.F; JÚNIOR, J.A.S. Desvendando o coeficiente de correlação de Pearson. Rev. Pol. Hoje, 2009, 1.

GOMES, A. C. L; MELO, S. R. Pilhas e Efeitos Nocivos. ArqMudi. Paraná, v. 10, n. 3, p. 10-15. Dez. 2006.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 7. ed. Rio de

Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

MARTINS, J.W. Extração líquido-líquido por fase única: estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona em água/etanol/ciclohexeno. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, São Paulo, 1974.

MARTINS, R. A. Alessandro Volta e a invenção da pilha: dificuldade no estabelecimento da identidade entre o galvanismo e a eletricidade. Acta Scient. São Paulo, v. 21, n. 4, p. 823-835, 1999.

MICARONI, R.C.C.M; BUENO, M.I.M.S; JARDIM, W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. Quim Nova . 2000, 23,4.

MOMBACH, Adriana. Proposta de tratamento e disposição adequada de resíduos químicos gerados no laboratório de separação e pré concentração do IQ –UFU. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

REIDLER, N. M. V. L; GUNTHER, W. M. R. e baterias usadas. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, I. 2000, Porto Alegre. *Anais*. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, 10. P. SCHUH, Alexandra Janine. *Validação de um método analítico para determinação de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas alcalinas*. Dissertação (mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SKOOG, D.A; WEST, D.M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SOARES, D.F. *Proposta de tratamento e disposição adequada de resíduos químicos gerados no laboratório de separação e pré concentração do IQ –UFU*. Dissertação (mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006.

SOUZA, F.V.C. *Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos*. Tese (Doutorado em Ciência do Alimentos). Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007.

STARY, J. *The solvente extraction of metals chelates*, Pergamon Press, LTDA, Oxford, 1974.

Processamento de pigmentos multimetálicos de tubos de raios catódicos

Processing of multi-metal pigments from cathode ray tubes

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira e Júlio Carlos Afonso*

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
julio@iq.ufrj.br*

Submetido em 03/08/2015; Versão revisada em 08/09/2015; Aceito em 15/09/2015

Resumo

Este trabalho descreve um processo de recuperação de zinco, európio e ítrio de pigmentos multimetálicos responsáveis pela geração de imagem em tubos de raios catódicos. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. Foram realizados procedimentos de separação por diferença de densidade em 1,1,2,2-tetrabromoetano e lixiviação em meio de ácido sulfúrico. No lixiviado, tentou-se a cristalização de sulfatos por evaporação controlada e a extração de elementos com PC88A em n-heptano. As amostras contêm ao menos 5 fases cristalinas e 17 elementos com teores acima de 0,1 % m/m. Os elementos majoritários são zinco e ítrio. A separação por densidade não foi seletiva para quaisquer dos componentes. A lixiviação apresentou boas recuperações para ítrio, európio e zinco. Sulfato de zinco foi cristalizado com alta pureza e moderado rendimento. A extração de ítrio e európio com PC88A foi quantitativa.

Palavras-chave: pó de fósforo; tubos de raios catódicos; recuperação de elementos.

Abstract

This paper describes a recovery process for zinc europium and yttrium from multi-metal pigments responsible for imaging in cathode ray tubes. Samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma. Separation procedures were performed by density difference using 1,1,2,2-tetrabromoethane and leaching with sulfuric acid. Crystallization of sulfates by slow evaporation and elements extraction using PC88A in n-heptane were tried in the leachate. Samples contain at least 5 crystalline phases and 17 elements with amounts above 0.1 wt%. The major elements are zinc and yttrium. Separation by density was not selective for any of the components. Leaching showed good recoveries for yttrium, europium and zinc. Zinc sulphate was crystallized in high purity and moderate yield. Yttrium and europium were quantitatively extracted with PC88A.

Keywords: phosphor; cathode-ray tube; recovery of elements

INTRODUÇÃO

O “pó de fósforo” ou simplesmente “fósforo” (do grego, *phosphor*, portador de luz) consiste em um pigmento multimetálico capaz de emitir luz ao ser

submetido a uma fonte de energia não térmica. Este processo de emissão, conhecido como luminescência, está relacionado a transições eletrônicas do estado fundamental atômico ou

molecular para estados excitados através da absorção de energia “fria” (luz, feixe de elétrons) e posterior emissão de um espectro eletromagnético quando ocorre o retorno dos elétrons ao estado fundamental ou de menor energia. Este fenômeno de regressão pode ser de dois tipos: fluorescência ou fosforescência. O primeiro processo ocorre em intervalos de tempo muito curtos, aproximadamente de 10^{-5} a 10^{-8} s e, portanto, só pode ser observado pelo olho humano enquanto a fonte de energia está ativa. Esta emissão instantânea é resultante de uma transição eletrônica com alta probabilidade, visto que ocorre entre dois estados singletes (S) sem alteração de spin eletrônico. Já o segundo fenômeno, consiste em uma transição eletrônica cuja probabilidade é relativamente menor em comparação à anterior, pois ocorre de um estado singlete (S) para um estado tripleto (T) ou vice versa, com mudança de spin eletrônico. Como a probabilidade da transição é pequena, a fosforescência ocorre em intervalos de tempo que variam de 10^{-4} a 10^2 ou mais segundos e pode ser percebida muitas vezes mesmo quando a fonte de energia foi interrompida. Outros mecanismos de perda de energia não radiativos possíveis são: relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema (SKOOG, 2002).

Em 1866 o sulfeto de zinco (ZnS) foi sintetizado por Sidot, aquecendo óxido de zinco com uma corrente gasosa de sulfeto de hidrogênio. Este foi o primeiro pó de fósforo estável ao ar sintetizado pelo homem (KAZAN, 1985). No final do século XIX, Auguste Verneuil e Philipp Lenard descobriram que os sulfetos de bário, cálcio e sulfeto de zinco quando puros não exibiam propriedades luminescentes. Esta propriedade existia devido à presença de contaminantes metálicos em quantidades-traço (dopantes) que funcionavam como ativadores da luminescência no material (KAZAN, 1985).

Na mesma época da descoberta do elétron por Joseph John Thompson (1897), minerais como willemita (Zn_2SiO_4) e scheelita (CaWO_4) foram

identificados como luminescentes quando excitados por radiação ultravioleta ou por elétrons acelerados em um tubo de raios catódicos (Cathode Ray Tube - CRT). Em 1925, Kenjiro Takayanagi reconheceu a importância dos tubos CRT no processo de geração da imagem, e assim, inventou a primeira televisão completamente eletrônica. Nesta primeira tecnologia de televisores e monitores, uma descarga elétrica é gerada em um catodo e atraída na direção do anodo devido a uma diferença de potencial elétrico. Em seguida, o feixe de elétrons é submetido a um campo magnético e defletido em direção à parte interna da tela do televisor, recoberta com o pó luminescente (THE NEW YORK TIMES, 1990). Ao receber a radiação, o material fluoresce, emitindo radiação e gerando a imagem. A Figura 1 exibe os principais componentes de um televisor CRT.

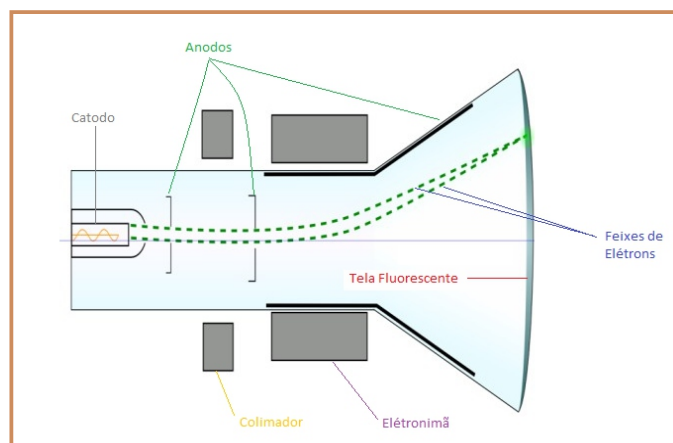


Figura 1. Funcionamento de um televisor CRT e seus principais constituintes (hardware.com.br).

Nas televisões em preto e branco, o pó luminescente era composto por uma mistura de sulfetos mistos de cádmio e zinco e sulfeto de zinco, ambos dopados com prata, $\text{ZnS}:\text{Ag}_2\text{S}$ e $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}_2\text{S}$, capazes de emitir luz branca quando excitados por feixes de elétrons (YEN, 2006b). Para o desenvolvimento da TV em cores, foi utilizado o modelo RGB (do inglês Red, Green and Blue) onde as cores eram geradas a partir da mistura de pós que emitiam as cores vermelho, verde e azul. Para tal, desenvolveu-se um pigmento cujos componentes emitissem luz nessas três regiões espectrais. O primeiro componente vermelho desenvolvido

era $\text{YVO}_4:\text{EuVO}_4$ mas logo foi substituído por $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ devido ao brilho mais intenso deste último (BREDOL, KYNAST e RONDA, 1994). Já os componentes verde e azul são produzidos por $\text{ZnS}:\text{CuS}$ e $\text{ZnS}:\text{Ag}_2\text{S}$, respectivamente (LIU et al., 2013). A Figura 2 apresenta o espectro de emissão de um pó de fósforo.

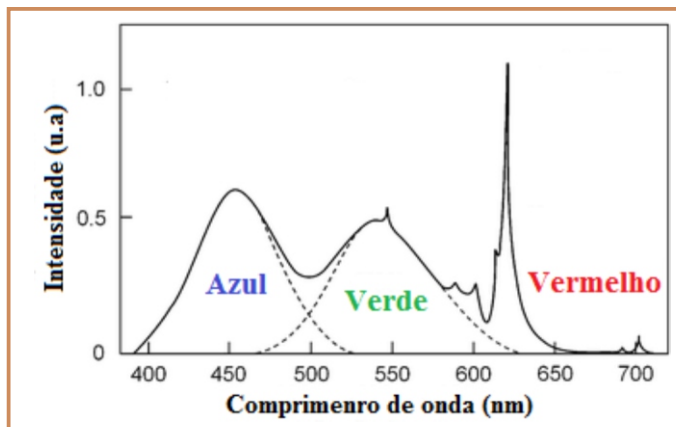


Figura 2. Espectro de emissão de um pó de fósforo (traduzido e adaptado de ITOH e OZAWA, 2006).

O pó de fósforo também é hoje empregado em lâmpadas fluorescentes comuns e compactas com a finalidade de gerar luz visível, cujo princípio é semelhante ao de um televisor CRT.

Os monitores e televisores de tubos de raios catódicos são tidos como uma tecnologia obsoleta e vêm sendo gradualmente substituídos pelas tecnologias mais modernas LCD e LED (HISCHIER e BAUDIN, 2010). De acordo com algumas pesquisas, somente em 2010 foram descartados 56 milhões de televisores na China, o que representa 81,53 % do lixo eletrônico coletado por empresas especializadas naquele país (YANG, LU e XU, 2008; MÉAR et al, 2006; SONG et al, 2012). Segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) em 2010, o Brasil produziu da ordem de 366 milhões de toneladas de lixo por ano, dos quais 137 mil toneladas são de televisores e 96,8 mil toneladas de computadores. Com o fim do sinal analógico no Brasil previsto para 2018 **(no Rio de Janeiro o fim do sinal analógico será em 2016 mas o fim no resto do Brasil será apenas em 2018)**, nada menos do que 150 milhões de

televisores com tubos de imagem deverão ser aposentados em todo o território nacional. Como cada aparelho de TV possui em média 4 kg de chumbo, serão 600 mil toneladas do metal contidas nestes produtos (UDESC, 2015). A indústria de reciclagem de eletroeletrônicos ainda é muito incipiente no Brasil (Figura 3). O grande problema reside no fato de que o pó de fósforo contém elementos que causam riscos à saúde humana, tais como bário, chumbo e cádmio. Enquanto o bário e cádmio fazem parte da composição do material, o chumbo pode ser incorporado ao mesmo pela raspagem do vidro plumbífero quando da separação do pó da parte interna da tela do televisor ou monitor CRT.

Outra questão é a presença de elementos de terras raras (ETR), tais como ítrio e európio, que possuem muitas aplicações tecnológicas e alto valor agregado (RESENDE, 2011). Cerca de 95 % dos elementos de terras raras são extraídos a partir de 3 fontes minerais: monazita, $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$, xenotímio, YPO_4 , e bastnasita, $(\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3\text{F}$. O xenotímio é a principal fonte de ítrio, contendo aproximadamente 60 % em massa deste metal e 0,01 % de európio. Já a bastnasita contém európio e ítrio em um teor de cerca de 0,1 %. Finalmente, a monazita apresenta aproximadamente 2 % de ítrio e 0,1 % de európio (VIEIRA e LINS, 1997).

O pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes contém em média 31,9 % de ítrio e 2,2 % de európio, enquanto o mesmo material utilizado na tecnologia CRT apresenta em média 13,4 % de ítrio e 0,73 % de európio (RESENDE, 2011). Portanto, a reciclagem desse pó luminescente pode constituir em uma fonte secundária dos ETR supracitados com o objetivo de diminuir os impactos ambientais causados pela sua disposição inadequada e evitar a exaustão dos recursos minerais.

Na literatura, existem muitos estudos sobre a recuperação de ETR provenientes do pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes, basicamente empregando lixiviações ácidas: ácido sulfúrico,

(TAKAHASI et al., 1994, 2001a, 2001b, 2013; RABAH, 2008), nítrico (RABAH, 2008; DE MICHELIS et al, 2011) e clorídrico (DE MICHELIS et al, 2011). Rendimentos em solubilização superiores a 90% são reportados. O método mais simples de isolamento de ETR dos lixiviados com alto rendimento é a precipitação como oxalatos ($\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$). A lixiviação com ácido sulfúrico é vantajosa na medida em que inibe a dissolução de bário, cálcio e chumbo, devido à formação de sulfatos insolúveis.



Figura 3: É cada vez mais frequente encontrar televisões e monitores de tubos CRT descartados em ruas, terrenos baldios e outros locais inadequados: riscos ao ambiente e à saúde e desperdício de elementos estratégicos contidos neles (Fonte: Ciclopak.com.br).

Comparada à reciclagem do material fluorescente presente em lâmpadas, poucos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de recuperar os ETR do pó de fósforo presentes em televisores e monitores CRT. Um pré-tratamento comum é a calcinação do pó (TOMA e KOJIMA, 1995; WANG et al, 2011), para converter os sulfetos em óxidos, facilitando a lixiviação da massa calcinada em ácido (HCl) e precipitação dos ETR como oxalatos sob elevados rendimentos (> 99%). Outro estudo investigou a utilização de ácido sulfúrico em temperatura ambiente para lixiviação do pó de fósforo de monitores de computador (RESENDE e MORAIS, 2010). 96 % em massa de

ítrio e európio foram extraídos do material fluorescente sob essas condições. Em outras aberturas ácidas, adiciona-se sulfato de sódio no lixiviado para remover Ca^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} como sulfatos insolúveis (SIPO, 2011).

A literatura contém patentes que descrevem o processo de separação dos diferentes constituintes do CRT, por lixiviação ácida (USTAV, 2007; DMPA, 2000; WIPO et al., 2007; USPTO, 2010) ou solução de carbonato alcalino (DMPA, 2000). Os ETR são normalmente recuperados por extração líquido-líquido (extrantes dissolvidos em solventes orgânicos – os diluentes), ou mediante precipitação seletiva como fluoretos ou oxalatos.

De fato, graças à baixa seletividade das lixiviações ácidas, métodos de separação são necessários a fim de fracionar os elementos presentes no lixiviado, destacando-se a extração líquido-líquido (ELL). Extratantes como mono-2-etilhexil éster do ácido 2-etilhexil fosfônico (PC88A) e ácido bis-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA) estão entre os mais comuns utilizados para extração de ETR devido ao elevado rendimento de extração e alta seletividade para eles (YANG et al., 2013). Estudos mostram que em pH abaixo de 3, os ETR são extraídos de lixívia sulfúrica enquanto o zinco permanece na fase aquosa.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma nova rota para recuperação de ítrio e európio do pó de fósforo de televisores CRT através de procedimento de separação física e processos hidrometalúrgicos. A partir de uma caracterização química detalhada, ensaios físicos de separação por densidade e lixiviação ácida foram empregados e suas potencialidades como métodos de fracionamento/solubilização foram investigadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

A amostra (5 g) de pó de fósforo (Figura 4) foi coletada de televisores CRT, cuja marca, modelo e

ano de fabricação são desconhecidos. A amostra foi preservada em atmosfera inerte de argônio a fim de evitar a oxidação dos sulfetos metálicos.



Figura 4. Amostra de pó de fósforo utilizada neste estudo.

Separação dos componentes por diferença de densidade

Em uma balança analítica, foram pesados 0,9997 g da amostra de pó de fósforo e transferidos quantitativamente para um tubo de centrifuga. Em seguida, adicionou-se 5 ml do líquido denso 1,1,2,2-tetrabromoetano com o objetivo de flutuar a fração de alumínio metálico e/ou sílica presentes na amostra. Esta separação é possível, pois as densidades do alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$) e da sílica ($2,67 \text{ g/cm}^3$) são menores em comparação com a densidade do líquido denso ($2,96 \text{ g/cm}^3$). Logo, se a amostra contiver alumínio metálico e/ou sílica, estes flutuarão no líquido denso, enquanto os demais componentes decantarão. Em seguida, a amostra foi centrifugada e as frações decantada e flutuada foram separadas por filtração a vácuo e secas em estufa por 3 h a 110°C . A separação por diferença de densidade não é citada na literatura para este tipo de amostra.

Abertura das amostras para análise por ICP-OES

Após o processo de separação por densidade, a amostra original e as frações decantada e flutuada foram digeridas em meio ácido

para análise por ICP-OES. Todas as três amostras foram abertas em micro-ondas e em chapa elétrica. Para abertura em chapa, foram pesados cerca de 10 mg das amostras em um bquer de teflon. Em seguida, adicionou-se 3 mL de ácido clorídrico, 1 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido fluorídrico concentrados. Os bqueres de teflon foram então cobertos com tampa plástica e levados para a chapa elétrica onde permaneceram sob aquecimento até ebulição por aproximadamente 30 min. Após este período, os vidros de relógio foram removidos para completa evaporação dos ácidos. A massa residual de cada amostra foi então redissolvida com solução de ácido nítrico 5 % (v/v), transferida quantitativamente para balão volumétrico e avolumada até 30 mL com a mesma solução ácida.

A abertura das amostras por micro-ondas foi realizada em equipamento de marca Anton Paar e modelo Multiwave 3000 com a utilização de um rotor modelo XF-100. Foram pesados 20 mg de amostra no tubo de teflon do equipamento onde foram adicionados 1 mL de ácido clorídrico, 1 mL de ácido nítrico e 4 mL de ácido fluorídrico concentrado. O programa utilizado no aquecimento é mostrado na Tabela 1. Após a digestão, foram adicionados 24 mL de solução saturada de ácido bórico (aproximadamente 5,7 % m/v) para complexar o ácido fluorídrico residual. Em seguida, uma nova etapa de aquecimento no micro-ondas foi realizada. A Tabela 2 exibe os parâmetros desta nova etapa. Após a complexação, as amostras foram transferidas para balões volumétricos e tiveram o volume ajustado para 35 mL com água deionizada.

Tabela 1
Programa de aquecimento para digestão das amostras por micro-ondas

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	800	15	20
2	0	0	20

Tabela 2
Programa de aquecimento para complexação
do HF residual

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	800	0	20
2	0	0	20

Caracterização química em fase líquida por ICP-OES

A amostra de pó de fósforo e as frações decantada e fluçada foram analisadas em um ICP-OES de marca Horiba Jobin Yvon modelo Ultima 2. Os elementos analisados na fase de caracterização foram: Al, Ba, Eu, Si, Pb, Y e Zn. Estes elementos foram selecionados para análise, pois são os majoritariamente encontrados em amostras de pó de fósforo de televisores e monitores CRT, segundo a literatura. Nas etapas subsequentes, analisou-se apenas os elementos de interesse (Y e Eu) e o zinco por ser o constituinte principal da amostra. Cada analito foi quantificado em duas, três ou até quatro linhas de emissão e os resultados a serem apresentados adiante correspondem à média das linhas utilizadas. O limite de detecção dos elementos analisados para esta técnica é inferior a 0,1 mg/L em solução.

Ensaio de lixiviação do pó de fósforo

O ensaio de lixiviação foi desenvolvido pesando-se exatamente 12,0 mg de amostra de pó de fósforo em um tubo de ensaio e adicionando 2 mL de solução de ácido sulfúrico 4,5 mol/L e 1 mL de peróxido de hidrogênio comercial (30 %). Em seguida, o tubo foi aquecido em banho-maria e a temperatura controlada entre 60-70 °C. Após 2 h de aquecimento, o lixiviado e o resíduo foram centrifugados por 10 min a uma velocidade de 3200 rpm. O lixiviado foi então transferido para outro tubo e o resíduo foi lavado 3 vezes com porções de 5 mL de água e centrifugado nas mesmas condições. Finalmente, todas as águas de lavagem foram

transferidas para o tubo contendo o lixiviado onde o volume ajustado para 20 mL. A amostra foi então enviada para análise de ítrio, európio e zinco por ICP-OES.

Ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio

O ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio está baseado nas suas peculiares curvas de solubilidade em função da temperatura. Ao contrário da maioria dos sais, que possuem sua solubilidade em água aumentada à medida que a temperatura do solvente aumenta, os sulfatos de ítrio e európio e demais sulfatos de elementos das terras raras possuem sua solubilidade reduzida com o aumento da temperatura, de modo que em elevadas temperaturas são cristalizados na forma $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, onde ETR corresponde a um elemento de terra rara (Sc, Y, La-Lu) no estado trivalente¹⁸. Portanto, através do aquecimento e evaporação da solução lixiviada no experimento anterior, seria possível cocristalizar os sulfatos de ítrio e európio como $(\text{Eu}, \text{Y})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (LIDE, 2006; PERRY, 2011).

Para a realização deste ensaio, pesou-se exatamente 12,2 mg de amostra de pó de fósforo em um tubo de ensaio e adicionou-se 2 mL de solução de ácido sulfúrico 4,5 mol/L e 1 mL de peróxido de hidrogênio comercial (30 % v/v). Em seguida, o tubo foi aquecido em banho maria com a temperatura controlada entre 60-70 °C. Após 2 h de aquecimento, filtrou-se a amostra a fim de separar o lixiviado do resíduo insolúvel. O lixiviado foi então coletado em outro tubo de ensaio e submetido ao aquecimento em banho de areia até redução do volume para 0,7 mL a fim de cristalizar sulfato de ítrio e európio. Um segundo ensaio de cristalização foi realizado utilizando uma massa de 105,1 mg de amostra e quantidades proporcionais dos reagentes utilizados no experimento anterior (20 ml de ácido sulfúrico 4,5 mol/L e 10 mL de peróxido de hidrogênio (30 % v/v) sob as mesmas condições precedentes. Tanto o

resíduo líquido quanto o resíduo cristalizado nos dois experimentos foram analisadas por ICP-OES para quantificação de Zn, Y e Eu.

Extração dos ETR

Um ensaio preliminar de extração foi realizado com o extratante PC88A a fim de estudar a recuperação de ítrio e európio da massa cristalizada do item anterior. Para tal, pesou-se 34,3 mg de sólido e dissolveu-se em 20 mL de água deionizada, ajustando-se o pH para 1 com HCl concentrado. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 5 mL da solução anterior e procedeu-se com a extração com 5 mL de solução de PC88A 20 % v/v (1 mL do extratante diluído com 4 mL de n-heptano). A extração foi realizada em um tubo de vidro fechado agitando vigorosamente a fase orgânica junto com a fase aquosa por 30 segundos a 25 °C. As condições experimentais foram baseadas naquelas encontradas na literatura (FERNANDES, AFONSO e DUTRA, 2013). O refinado foi então analisado por ICP-OES a fim de quantificar ítrio, európio e zinco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia eletrônica de varredura

As imagens da amostra de pó de fósforo obtidas por microscopia eletrônica são mostradas nas Figuras 5 a 7. As partículas numeradas foram analisadas quantitativamente e seus resultados são mostrados na Tabela 3. A escolha das partículas foi realizada visualmente através das imagens geradas pelo MEV levando em consideração as diferenças de cores e formatos, com o objetivo de analisar o maior número possível de partículas.

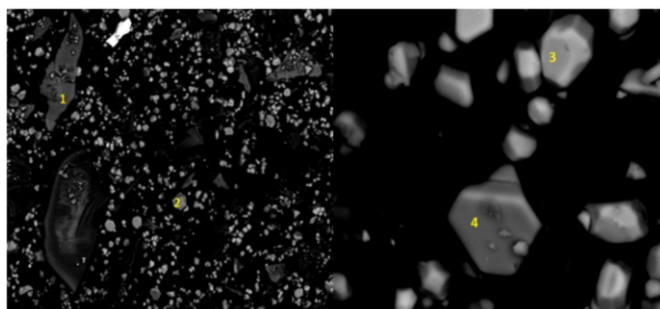


Figura 5. Imagens obtidas por MEV das partículas 1 e 2 (esquerda) e das partículas 3 e 4 (direita).

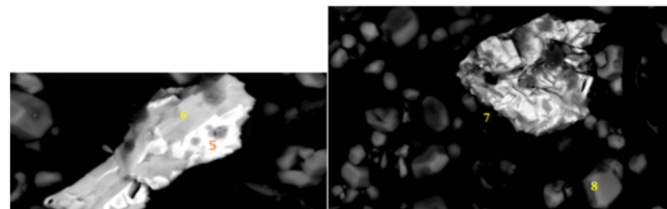


Figura 6. Imagens obtidas por MEV das partículas 5 e 6 (esquerda) e das partículas 7 e 8 (direita).

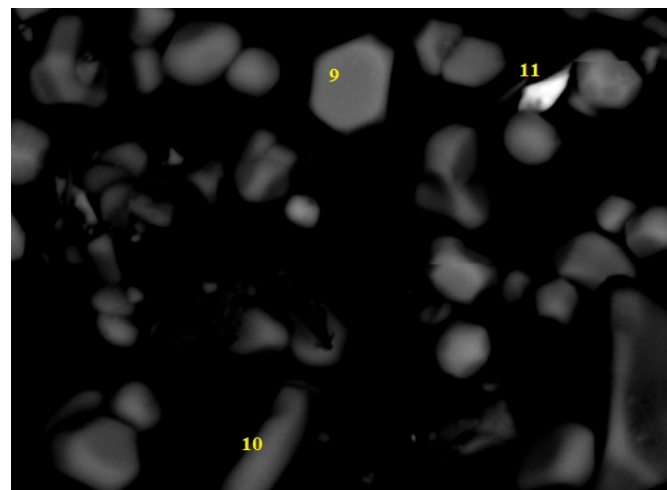


Figura 7. Imagens obtidas por MEV das partículas 9, 10 e 11.

Tabela 3
Resultados quantitativos das partículas por MEV (% m/m).

Elemento	PARTÍCULAS										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al	1,5	1,2	0,4	1,7	0,3	0,9	1,1	2,4	0,1	0,6	0,8
Ba	8,1	-	-	0,3	-	2,5	0,5	-	-	-	-
Ca	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,3	-	-	-	0,8
Eu	-	-	4,0	-	-	-	-	5,3	3,7	-	-
Fe	-	0,7	0,9	1,1	-	-	-	-	-	-	-
K	5,1	-	-	0,2	-	-	-	0,3	-	0,3	0,2
Mg	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O	43,9	5,6	14,4	9,2	16,9	18,2	14,6	14,1	13,1	3,9	17,7
Pb	-	-	-	-	74,9	58,2	67,1	-	-	-	70,0
S	-	25,8	8,4	24,8	-	-	-	11,8	9,8	25,6	1,3
Si	30,3	0,5	0,3	1,0	0,5	1,2	0,8	0,5	0,2	0,5	-
Y	-	1,7	64,5	1,1	-	-	0,7	58,1	64,2	0,9	0,3
Zn	-	54,7	0,6	53,4	2,3	15,8	10,1	2,2	1,3	56,9	4,0
Zr	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Foram detectados 17 elementos nas 11 frações analisadas. Porém, isto não indica que apenas estes elementos estejam presentes na composição do pó de fósforo, pois aqueles cujos teores eram inferiores a 0,1 % m/m não foram detectados por estarem abaixo do limite de detecção do método. Da mesma forma, podem existir

outras partículas que não foram encontradas visualmente pelas imagens do MEV, e que podem conter outros elementos. Porém, pode-se concluir que a distribuição dos elementos em cada fase cristalina é bastante heterogênea, ou seja, a amostra de pó de fósforo apesar de ser homogênea em termos macroscópicos, é heterogênea em escala microscópica. A distribuição e os formatos particulares e diferentes de cada grão visualizado ao microscópio corroboram com esta afirmação, conforme pode ser visto nas Figuras 5 a 7. A partir da análise de MEV, pode-se observar também que alguns elementos estão concentrados em apenas uma fase cristalina. Estes elementos são cálcio, cério, magnésio, sódio e zircônio. Por outro lado, alumínio e oxigênio foram encontrados em todas as partículas analisadas.

Difratometria de raios X

O difratograma da amostra de pó de fósforo (Figura 8) indica que a amostra de pó de fósforo é

composta ao menos por cinco fases cristalinas distintas: sulfeto de zinco (wurzita e esfalerita), ZnS , oxissulfeto de ítrio, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, sílica, SiO_2 e óxido misto de európio e ferro, EuFeO_3 . Este resultado está de acordo com a literatura (BREDOL, KYNAST e RONDA, 1994; LIU et al, 2013), pois como mencionado, o pó de fósforo de televisores CRT é composto por sulfeto de zinco dopado com cobre e prata, responsáveis pelas colorações verde e azul, respectivamente, e oxissulfeto de ítrio dopado com európio, responsável pela coloração vermelha. Porém, como pode ser observado, nem prata nem cobre foram encontrados na análise de difração de raios X, apesar do cobre ter sido detectado pelo MEV. Estes elementos e demais elementos não detectados pela difração, podem estar contidos em partículas amorfas, que não são possíveis de detecção por esta técnica. A presença de quartzo (SiO_2) provavelmente está relacionada com a raspagem de fragmentos de vidro no momento da coleta da amostra de pó.

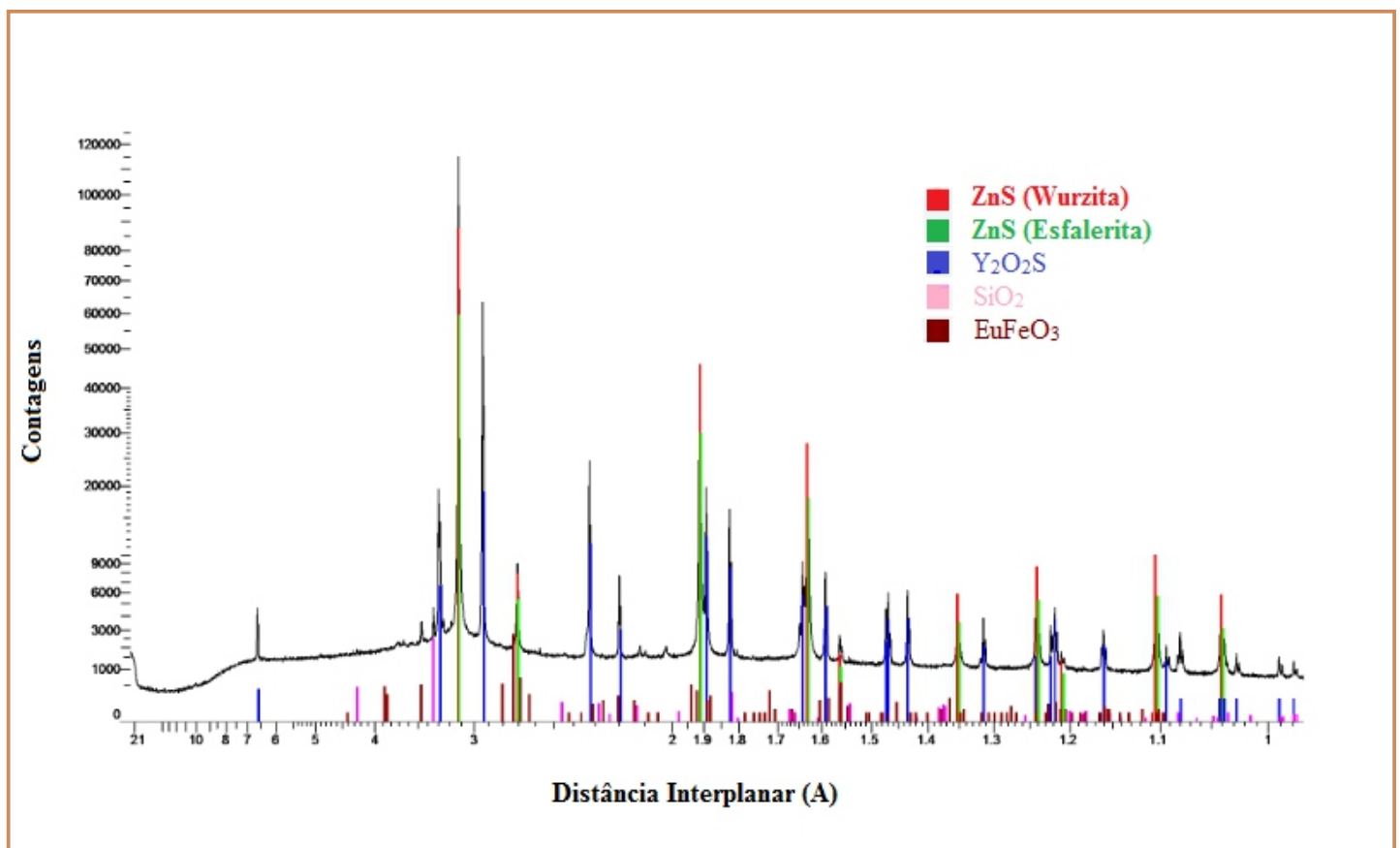


Figura 8. Difratograma da amostra de pó de fósforo.

Separação dos componentes por diferença de densidade

A amostra de pó de fósforo após a adição do líquido denso 1,1,2,2-tetrabromoetano e posterior centrifugação foi separada em duas frações, como era esperado (Figura 9). A primeira, com densidade menor que 2,96 g/cm³ flutuou no líquido, enquanto a outra fração, com densidade maior que este valor decantou. Em seguida, as duas frações foram separadas por filtração a vácuo, secas em estufa e pesadas. A massa obtida para fração flutuada foi de 150 mg, correspondendo a 15 % da massa total da amostra. A massa da fração decantada foi obtida por diferença entre a massa total e a massa flutuada, sendo, portanto, 850 mg ou 85 % da massa total.

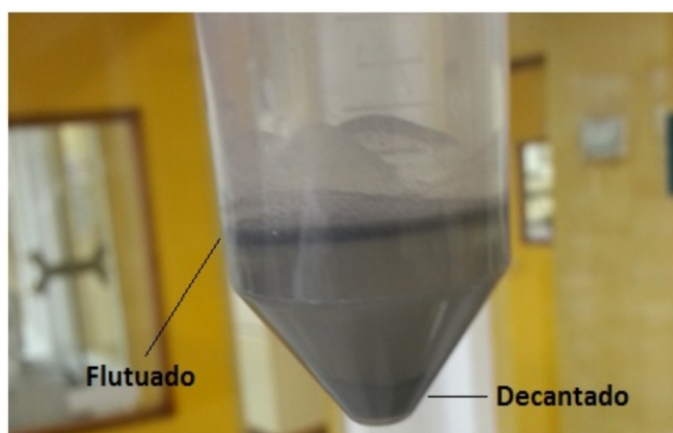
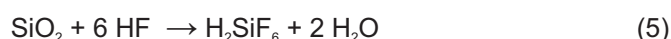
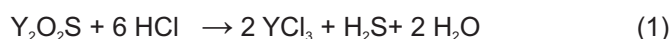


Figura 9. Separação por flutuação em 1,1,2,2-tetrabromoetano

Em relação à composição de cada fração, pode-se esperar que a fração flutuada seja composta principalmente por quartzo, tendo em vista que das fases cristalinas presentes na amostra (ver difratograma), apenas o quartzo possui densidade inferior a 2,96 g/cm³. Sua densidade, 2,65 g/cm³, possibilitaria a sua flutuação. Por outro lado, o alumínio metálico, que possui densidade relativa igual a 2,7 g/cm³ também deveria flutuar. Porém, a difratometria de raios X não detectou esta fase cristalina, sugerindo que seu teor na amostra deve ser menor do que a sensibilidade do equipamento e que a fração majoritária ou mesmo total de alumínio na amostra esteja na forma de compostos contendo Al³⁺.

Abertura das amostras para análise por ICP-OES

A abertura das amostras realizada em chapa elétrica foi satisfatória para o pó de fósforo e para a fração decantada, pois toda a massa de cada uma das amostras foi completamente solubilizada na mistura ácida. Em relação às amostras digeridas por micro-ondas, apenas a fração flutuada apresentou bom resultado. Durante as aberturas por micro-ondas, a pressão e a temperatura no interior do vaso de reação atingiram 50 bar e 240 °C, respectivamente. Obteve-se uma solução final incolor. As reações genéricas ocorridas na abertura das amostras são mostradas a seguir:



A reação (6) ocorreu somente nas aberturas por chapa elétrica, pois ao evaporar completamente a mistura ácida, ocorre formação de tetrafluoreto de silício, que é um gás. Logo, esta abertura não possibilita a análise de silício. A reação (7) ocorreu apenas nas aberturas por micro-ondas, pois nas aberturas em chapa elétrica o ácido fluorídrico foi completamente evaporado e, portanto, não houve necessidade de complexá-lo com ácido bórico para realizar as determinações por ICP-OES.

Caracterização química em fase líquida por ICP-OES

Os resultados das análises por ICP-OES da amostra de pó de fósforo e das frações flutuada e decantada são apresentados na Tabela 4, juntamente com o balanço de massa para cada elemento. Vale ressaltar que os resultados reportados nessa tabela para a amostra de pó de fósforo e a fração decantada foram obtidos da

digestão total por micro-ondas. A única exceção foi em relação à análise de silício, cujo resultado reportado da fração decantada e flutuada foi obtido pela abertura parcial por micro-ondas, pois, como explicado anteriormente, a abertura destas amostras em chapa eliminou o silício como SiF_4 ao evaporar completamente a mistura ácida.

Os sete elementos caracterizados correspondem a aproximadamente 63% em massa da amostra. Todos os elementos majoritários foram analisados, com exceção do enxofre, presente na amostra como sulfeto. Este não foi quantificado, pois parte de sua massa é perdida como H_2S gasoso durante a abertura ácida (reações 1 e 2). Pode-se concluir também que os elementos de interesse, ítrio e európio, possuem teores superiores aos teores médios encontrados em fósforos de CRT²¹. ($Y_{\text{médio}} = 13,74\%$ e $\text{Eu}_{\text{médio}} = 0,73\%$).

Para os elementos európio, chumbo, ítrio e zinco mais de 90% da massa inicial decantou durante o processo de separação. Este resultado pode ser explicado considerando que tais elementos estão presentes em estruturas cristalinas cuja densidade é maior que a densidade do líquido denso ($2,96 \text{ g/cm}^3$). Como exemplo, pode-se citar o zinco, que compõe a amostra na forma de esfalerita e wurzita (ZnS) com densidades aproximadamente iguais a 4 g/cm^3 . Por outro lado, os elementos alumínio, bário e silício tiveram uma quantidade maior que 15 % em massa flutuando no líquido denso. Em relação ao silício, a fração flutuada provavelmente corresponde ao silício na forma de quartzo, cuja densidade de $2,65 \text{ g/cm}^3$ é menor em comparação com a densidade do líquido denso. Já os outros dois elementos, bário e alumínio, não foram detectados na análise de difração de raios X. Portanto, como suas formas cristalinas são desconhecidas, pode-se supor que o alumínio flutuado esteja na forma metálica, com densidade igual a $2,7 \text{ g/cm}^3$ ou na forma de algum aluminossilicato tal como feldspato, com densidade aproximada de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Em relação ao bário,

provavelmente sua forma cristalina possui densidade aparente menor do que a do líquido denso. Pode-se concluir que o processo de separação por densidade não foi eficiente tendo em vista que não foi capaz de separar de forma seletiva nenhum componente da amostra.

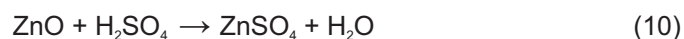
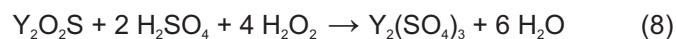
Tabela 4
Resultados das análises por ICP-OES das frações decantada, flutuada e pó de fósforo

Elemento	Pó de Fósforo %	Total* (mg)	Flutuado (mg)	Flutuado %	Decantado (mg)	Decantado %	Erro %
Al	2,51	25,09	4,99	19,89	19,43	77,43	-2,7
Ba	2,86	28,59	11,29	39,49	14,56	50,92	-9,6
Eu	1,14	11,40	0,06	0,53	11,42	100,21	0,7
Pb	2,35	23,49	0,25	1,06	22,13	94,20	-4,7
Si	9,06	90,57	32,52	35,90	67,80	74,86	10,8
Y	17,97	179,65	0,91	0,51	174,08	96,90	-2,6
Zn	27,54	275,32	2,65	0,96	256,34	93,11	-5,9

*Massa total de cada elemento presente nos 999,7 mg de pó de fósforo utilizados no ensaio de separação por densidade.

Lixiviação do pó de fósforo

As reações principais observadas durante a lixiviação são exibidas a seguir.



Em média, 90,4 % do európio e 86,3% do ítrio foram lixiviados pela mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio nas condições experimentais. Esses valores são um pouco inferiores aos reportados na literatura (TAKAHASHI et al., 2001a, 2013; RABAH, 2008), tendo em vista que vários pesquisadores obtiveram recuperações superiores a 90 % em meio sulfúrico. Este procedimento de lixiviação adotado não é seletivo para ETR, pois foi capaz de extrair, em média, 84 %

de zinco, sendo necessárias etapas subsequentes de purificação.

Cristalização de sulfatos de ítrio e európio

No primeiro experimento de cristalização, realizado com 12,2 mg de pó de fósforo e um volume total de 3 mL da mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, observou-se a formação de um sólido branco cristalino quando o volume da mistura foi reduzido para aproximadamente 0,7 mL (25% do volume inicial) pelo aquecimento em banho de areia a uma temperatura na faixa 150-200 °C. Nestas condições, todo peróxido de hidrogênio já havia sido eliminado através da decomposição térmica (reação 12), por meio da ausência de desprendimento gasoso quando o volume atingiu cerca de 2 mL. Além disso, como os 2 mL adicionados de ácido sulfúrico 4,5 mol/L contêm 0,5 mL do ácido concentrado, 18 mol/L, pode-se concluir que os 0,7 mL remanescentes correspondiam a uma solução de ácido sulfúrico aproximadamente 13 mol/L. A cristalização (Figura 10) só foi verificada quando o sistema já havia resfriado à temperatura ambiente. Isto levava a crer que o sal formado não era sulfato de ítrio e európio, pois a solubilidade deles aumenta à medida que a temperatura diminui. Partindo do princípio que o zinco corresponde a quase 30 % em massa da amostra, seria provável que o sal formado fosse sulfato de zinco.

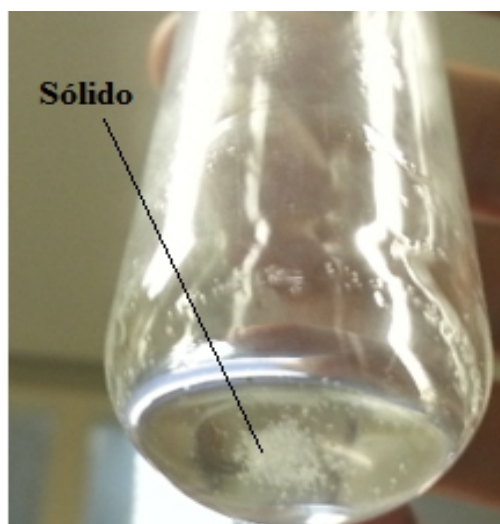


Figura 10. Tubo de ensaio contendo o sólido cristalizado e sobrenadante.

O sal cristalizado foi então lavado com isopropanol gelado e seco em estufa a 110 °C por 1 h. Em seguida, 3,1 mg do sal foram pesados e dissolvidos em ácido nítrico 3 % (v/v) de modo que o volume final fosse igual a 10 mL. Esta solução foi enviada para análise de zinco, ítrio e európio por ICP-OES (Solução 1). Além dessa solução, também analisou-se o sobrenadante. 0,1 mL foram pipetados para um tubo e diluídos até 4 mL com ácido nítrico 3 % (Solução 2). Esta solução foi analisada a fim de determinar o percentual destes elementos que não cristalizaram e permaneceram em solução. No sólido cristalizado (Solução 1) somente havia zinco, correspondendo a 39,8% de sua massa (40,5% para o ZnSO_4 anidro), o que dá uma pureza de 98,3% do sólido como ZnSO_4 . A Tabela 5 exibe o resultado da análise do líquido sobrenadante (Solução 2).

Tabela 5
Resultado da análise do líquido sobrenadante do primeiro experimento de cristalização (solução 2) por ICP-OES

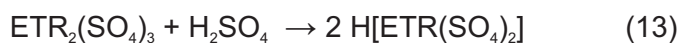
Elementos	Concentração na solução 2 (mg/L)	Massa na solução 2(mg)*	Massa Inicial (mg)**	% Sobrenadante
Y	67,42	1,89	1,89	100
Eu	4,92	0,14	0,13	110
Zn	23,04	0,64	2,81	22,9

*Massa do elemento remanescente no volume total de sobrenadante (0,7 mL) após a cristalização. **Massa do elemento após a lixiviação dos 12,2 mg de amostra considerando os percentuais de lixiviação da tabela 6 e os teores totais de cada elemento.

Em relação à solução 1, a análise de Y e Eu também foi realizada, mas a concentração desses elementos era menor que o limite de detecção do ICP-OES (cerca de 0,005 mg/L para ambos os elementos). O fato de ZnSO_4 compor 98,3 % do sólido cristalizado confirmou as expectativas iniciais. Todo o ítrio e európio lixiviados permaneceram em solução após a cristalização desse sólido, ao passo que aproximadamente 77,1 % do zinco foi removido na forma do sal cristalizado, conforme pode ser visto na Tabela 8 ($100-22,9 = 77,1 \%$).

O objetivo inicial do procedimento de cristalização era cristalizar sulfato de ítrio e európio

devido às suas menores solubilidades em altas temperaturas, mas observou-se a cristalização de sulfato de zinco. Este resultado pode ser explicado se considerarmos que em soluções sulfúricas concentradas os ETR formam sulfatos complexos solúveis, que impedem sua cristalização. Além do mais, os dados de solubilidade da literatura foram obtidos em água e não em solução de ácido sulfúrico. Portanto, é compreensível que estes elementos tenham permanecido em solução pela formação de sulfatos complexos, considerando o excesso de íons sulfato na solução ácida. As reações de formação destes complexos são resumidas na equação a seguir:



Um segundo ensaio de cristalização foi realizado com uma massa maior de amostra (105,1 mg). O objetivo era avaliar melhor o rendimento da cristalização de sulfato de zinco, separando-o do ítrio e európio. Para tal, realizou-se o mesmo procedimento de lixiviação anterior utilizando quantidades proporcionais da mistura lixiviante. A cristalização foi realizada evaporando-se a solução até um volume final de 1,5 mL (5% do volume inicial). O sólido cristalizado foi então separado por centrifugação, lavado com isopropanol (10 °C) e seco a 110 °C por 1 h. 12,4 mg desse sólido foram dissolvidos em ácido nítrico 3 % e o volume final foi ajustado para 20 mL com a solução nítrica (Solução 3). Por outro lado, todo o volume de sobrenadante foi diluído até um volume final de 15 mL com ácido nítrico 3 % (Solução 4). Ambas as soluções foram analisadas por ICP-OES. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

A partir da análise dessas tabelas, observa-se que este segundo experimento não foi satisfatório, pois ocorreu cocristalização de sulfatos de ítrio, európio zinco. Este resultado pode ser compreendido considerando que neste segundo experimento a redução de volume foi quase 5 vezes

maior em comparação com o primeiro, considerando as massas utilizadas e os volumes finais. Portanto, era possível que esta cristalização forçada sob evaporação quase completa da solução resultasse em uma mistura de sólidos. O rendimento de cristalização do zinco neste experimento (80,64 %) não foi significativamente maior do que o obtido no primeiro (77,1 %), indicando que a maior redução de volume não é vantajosa nem em termos de rendimento nem em termos de pureza do sólido obtido.

Tabela 6
Resultados da análise do sólido cristalizado no segundo experimento de cristalização (solução 3) por ICP-OES

Elemento	Concentração na solução 3 (mg/L)	% elemento	% sulfato do elemento
Y	43,9	7,08	18,6
Eu	2,30	0,37	0,72
Zn	109,2	17,61	43,5

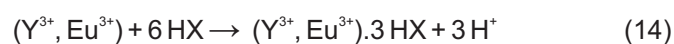
Tabela 7
Resultados da análise do sobrenadante do segundo experimento de cristalização diluído 10x (solução 4) por ICP-OES

Elementos	Concentração na solução 4 (mg/L)	Massa solução 4 (mg)*	Massa inicial (mg)**	% cristalizado
Y	406,8	6,10	16,30	62,6
Eu	35,49	0,53	1,08	50,85
Zn	312,5	4,69	24,23	80,64

*Massa do elemento remanescente no sobrenadante após a cristalização. **Massa do elemento após a lixiviação dos 105,1 mg de amostra considerando os percentuais de lixiviação da tabela 6 e os teores totais de cada elemento.

Extração dos elementos de terras raras

Os resultados da extração de ítrio e európio apresentados na Tabela 8 estão de acordo com o esperado, pois se sabe que, nas condições experimentais (pH aproximadamente igual a 1), os ETR são facilmente extraídos pelo extratante PC88A de forma quantitativa (FERNANDES, AFONSO e DUTRA, 2013). A reação de formação de par iônico para estes elementos é descrita como (MORAIS e CIMINELLI, 2004):



O experimento revelou que mais de 80 % do zinco também foi extraído juntamente com ítrio e európio. Se o procedimento de extração tivesse sido realizado com uma concentração menor de PC88A, muito provavelmente melhores resultados seriam obtidos, visto que nestas condições, o extratante interagiria preferencialmente com os cátions trivalentes em detrimento do zinco (divalente). Outra opção seria realizar o estudo das quantidades extraídas em função do pH visando encontrar uma condição de seletividade para os metais de interesse. Uma terceira alternativa seria o uso do extratante TBP (fosfato de tributila) para extrair seletivamente o zinco (BARANDAS et al, 2007), seguida de uma segunda extração com PC88A para remover ítrio e európio.

Tabela 8
Análise do refinado do procedimento de extração por ICP-OES

Elemento	Conc. inicial (mg/L)*	Conc. final (mg/L)**	% Extraído
Eu	5,59	<0,1	>98,2
Y	99,54	<0,1	>99,9
Zn	355,04	62,58	82,4

*Concentração na amostra que foi preparada dissolvendo-se 34,3 mg do sólido cristalizado no segundo experimento de cristalização em 20 mL de água. **Concentração no refinado.

CONCLUSÕES

O pó de fósforo se mostrou um material efetivamente complexo. Sua caracterização em fase sólida por microscopia eletrônica mostrou que o material é composto por 17 elementos majoritários (teores acima de 0,1 % m/m), distribuídos de forma heterogênea por várias partículas. A difratometria revelou a presença de pelo menos 5 fases cristalinas: wurzita e esfalerita (ZnS), sílica (SiO₂), oxissulfeto de ítrio (Y₂O₂S) e óxido misto de európio e ferro (Eu_xFe_(2-x)O₃). Dentre estas fases, tanto as duas formas de sulfeto de zinco, como o oxissulfeto de ítrio são largamente encontrados em fósforos de televisões CRT, enquanto que a sílica provavelmente foi agregada à amostra durante a raspagem do vidro para sua coleta. Em relação ao európio, é possível que esteja associado ao ítrio e

não como óxido misto de ferro, pois o pigmento vermelho mais utilizado em fósforos é o Y₂O₂S:Eu₂O₃.

O ensaio de separação por densidade em 1,1,2,2-tetrabromoetano não permitiu a separação de um componente com alta pureza. A abertura química total das amostras comprovou que sete elementos são responsáveis por mais de 60 % em massa do pó de fósforo, sendo que ítrio e zinco correspondem sozinhos a quase 45,5 % em massa do material estudado. A lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio apresentou bons resultados, tendo em vista que 86,3 % de ítrio e 90,4 % de európio foram lixiviados, além de 83% do zinco. Nos ensaios de cristalização a 1/4 do volume inicial, obteve-se sulfato de zinco com pureza superior a 98%, e 77,1% de rendimento. A tentativa de aumentar esse rendimento por cristalização mais avançada levou à cocristalização dos sulfatos de ítrio e európio. Novos estudos são necessários para uma cristalização mais efetiva do sulfato de zinco. Ítrio e európio foram extraídos em mais de 98% por PC88A em um único estágio, mas grande parte do zinco foi coextraído. A redução da concentração do extratante no diluente permitirá aumentar a seletividade da separação de ítrio e európio de zinco.

AGRADECIMENTOS

À empresa NV Sustentabilidade pela cessão das amostras de pó de fósforo.

REFERÊNCIAS

- BARANDAS, A. P. M. G.; VALVERDE JR., I. M.; AFONSO, J. C.; MANTOVANO, J. L.; CUNHA, J. W. S. D. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 712-717, 2007.
- BREDOL, M.; KYNAST, U.; RONDA, C. Leuchtstoffe für Kathodenstrahlröhren. **Chemie in unserer Zeit**, v. 28, n. 1, p. 36-43, 1994.

DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VARELLI, E. F.; VEGLIO, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. **Waste Management**, v. 31. n. 12, 2559–2568, 2011.

DMPA (Berlin). GÖCK EBERHARD; JOERG KAEHLER; ULRICH WALDEK; BRIGITTE SCHIMROSCZYK. Three-band phosphor, from scrap discharge lamps, is recycled by oxidative mineral acid leaching for impurity removal and carbonate leaching for selective yttrium-europium oxide dissolution. DE 19918793A1, 26 Apr. 1999, 2 Nov. 2000.

FERNANDES, A.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy*, v. 133, n.1, p. 37-43, 2013.

HISCHIER, R.; BAUDIN, I. LCA study of a plasma television device. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 15, p. 428-438, 2010.

<http://www.hardware.com.br/livros/hardware/monitores-lcd-crt-plasma-oled.html> acessado em 30-06-2015

<http://www.ciclopak.com.br/2012/lixo-hightech> (NÃO SEI A DATA QUE VC ACESSOU)

ITO, H.; OZAWA, L. Cathodoluminescent phosphors. *Annual Reports Section C. Physical Chemistry*, v. 102, p. 12-42, 2006.

KAZAN, B. Luminescent materials for displays: comments on evolution and present status. *Displays*, v. 6, n. 2, p. 85-94, 1985.

LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

LIU, H.; ZHANG, S.; PAN, D.; TIAN, J.; LIN, B.; LIU, B. Regional or global WEEE recycling. Where to go? *Waste Management*, v. 33. n. 4, p. 923-934, 2013.

MÉAR, F.; YOT, P. CAMBON, M.; RIBES, M. The characterization of waste cathode-ray tube glass. *Waste Management*, v. 26. n. 12, p. 1468-1476, 2006.

MORAIS, C.A.; CIMINELLI, V.S.T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v. 73, n. 3-4, p. 237-244, 2004.

PERRY, D. L. *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

RABAH, M. A. Recyclable recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. *Waste Management*, v. 28, n. 2, 318–325, 2008.

RESENDE, L.V.; MORAIS, C. A. Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps – Leaching experiments. *Minerals Engineering*, v. 23, n. 3, 277–280, 2010.

RESENDE, L. V. *Recuperação de Európio e Ítrio de Monitores de Computadores Sucateados por Meio de Técnicas Hidrometalúrgicas*. 2011, 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2011.

SIPO (Pequim). Q. WANG; L. MA; X. D. HE, H. CHEN; C. L. TAN; T. G. SU. CRT (cathode ray tube) fluorescent powder processing method. CN102312095A, 24 May 2011, 12 Jan, 2012.

SKOOG, D. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5. ed. Porto Alegre: Bookmann, 2002.

SONG, Q.; WANG, Z.; LI, J.; ZENG, X. Life cycle assessment of TV sets in China: A case study of the impacts of CRT monitors. *Waste Management*, v. 32, n. 10, p. 1926–1936, 2012.

TAKAHASHI, T.; TOMITA, K.; SAKUTA, Y.; TAKANO, A. Separation and recovery of rare earth elements from phosphors in waste fluorescent lamp (Part I). *Reports of the Hokkaido Industrial Research Institute*, Tóquio, v. 293, p. 7–13, 1994.

TAKAHASHI, T.; TAKANO, A.; SAITOH, T.; NAGANO, N.; HIRAI, S.; SHIMAKAGE, K. Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching. *Journal of the Mining and*

Materials Processing Institute of Japan, Tóquio, v. 117, p. 579–585, 2001a.

TAKAHASHI, T.; TAKANO, A.; SAITOH, T.; NAGANO, N.; HIRAI, S.; SHIMAKAGE, K. Proceedings of the 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2001). The Korean Institute of Resources Recycling, Seoul, p. 421–426, 2001b.

TAKAHASHI, T.; OKI, T.; KOYAMA, K.; NARITA, H.; OISHI, T. Recycling of Rare Earths from Scrap. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Amsterdam, v. 43, pp. 159–211, 2013.

THE NEW YORK TIMES. KENJIRO TAKAYANAGI, Electrical Engineer, 91. Obituary, The New York Times, July 25, 1990.

TOMA, K.; KOJIMA, Y. Recycling of rare-earth metals from spent cathode ray tubes. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, Tóquio, v. 111, p. 9–12, 1995.

UDESC. LIXO ELETRÔNICO. Disponível em:

< http://nti.ceavi.udesc.br/e-lixo/index.php?makepage=o_que_e>. Acesso em: 25 mar. 2015.

USPTO (Washington). FAROUK TEDJAR; JEASN CLAUDE FODRAZ; ISABELLE DESMUEE; CHRISTELLE PASQUIER; SAVERIO MARTORANA. Method for integral recycling for cathode ray tubes. US20100062673, 4 Jul. 2005, 11 Mar. 2010.

USTAV CHEMICKYCH PROCESU AKADEMIE VED

CESKE REPUBLIKY (Praga). GRUBER VACLAV, Method of Extracting Europium (III) and yttrium (III) from concentrate of luminophore dust or sludge. EP 1817437, 24 Nov. 2005, 15 Aug. 2007.

VIEIRA, E. V.; LINS, F. F. Concentração de Minérios de Terras-Raras: Uma Revisão, Série Tecnologia Mineral n. 73. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 1997.

WANG, Q.; MA, L.; HE, X. D.; CHEN, Y. H.; TAN, C. L.; SU, T. G. A method of disposing waste CRT fluorescent powder. China Patent: CN 102312095 A, 2011.

WIPO (Domene). FAROUK TEDJAR; JEASN CLAUDE FODRAZ; ISABELLE DESMUEE; CHRISTELLE PASQUIER; SAVERIO MARTORANA. Integral recycling method for cathodic tubes. WO/2007/003722, 04 Jul. 2005, 11 Jan. 2007.

YANG, F.; KUBOTA, F.; BABA, Y.; KAMIYA, N.; GOTO, M. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. Journal of Hazardous Materials, v. 254-255, p. 79-88, 2013.

YANG, J.; LU, B.; XU, C. WEEE flow and mitigating measures in China. Waste Management, v. 28, n. 9, p. 1589–1597, 2008.

YEN, W. M. Phosphor Handbook, 2. ed. CRC Press, 2006.

Tratamento de corantes têxteis por degradação redutiva, reação de fenton, coagulação/floculação e filtração lenta

Treatment of textile dyes by reductive degradation, fenton reaction, coagulation/flocculation e slow filtration

Felipe Chaves Malheiros, Victor Marques Campos, Raniere Rodrigues de Carvalho, Rodolpho Souza Amado de Carvalho, Victor Hugo Nascimento Neves e Núbia Natália de Brito*

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás

** nubiabrito@ufg.br*

Submetido em 03/09/2015; Versão revisada em 14/10/2015; Aceito em 21/10/2015

Resumo

Neste trabalho foi estudada a degradação do corante têxtil direto Optisal Amarelo 2RL, via tratamento redutivo seguido da reação de Fenton e coagulação/floculação. Os ensaios foram realizados em um reator de vidro com capacidade volumétrica de 2,0 L. Posteriormente foi estudada a filtração lenta para resíduos de mistura de corantes têxteis, o filtro lento consistiu-se de um tubo cilíndrico de policloreto de vinila com altura útil de 65,0 cm e diâmetro de 14,5 cm. Para a degradação redutiva e reação de Fenton seguidos de coagulação/floculação os principais resultados foram: Remoções de 75,26% da matéria orgânica (DQO) e 90,63% de cor. No estudo da tecnologia filtração lenta os principais resultados encontrados para o tratamento da mistura de corantes têxteis, foram: Remoções de 72,00% de DQO e 91,00% de cor. Foi possível concluir que os tratamentos propostos demonstraram-se eficientes na degradação da matéria orgânica sendo acessíveis e de baixo custo.

Palavras-Chave: mistura de corantes, indústria têxtil, tratamento.

Abstract

In this work it was studied the degradation of the direct dye Optisal Yellow 2RL, through treatment reductive followed by Fenton reaction and coagulation/flocculation. The analytical tests were accomplished in a glass reactor with 2.0L volumetric capacity. Subsequently it was studied the slow filtration for mixture of textile dyes, the slow filter consisted of a cylindrical tube of polyvinyl chloride with height of 65.0 cm and diameter of 14.5 cm. For the reductive degradation and Fenton reaction followed by coagulation/flocculation the main results were: Removals of 75.26% of the organic matter (COD) and 90.63% of color. In the study of the technology slow filtration the main results found for the treatment of mixture of textile dyes, they were: Removals of 72,00% of COD and 91,00% of color. It was possible to conclude that the proposed treatments were demonstrated efficient in the degradation of the organic matter being accessible and of low cost.

Keywords: mixture of textile dyes, textile industry, treatment.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (ELMORSI et al., 2010). Neste seguimento, as indústrias têxteis possuem grande destaque, pois geram efluentes com alta carga orgânica, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, forte coloração e pouca biodegradabilidade (KARTHIKEYAN et al., 2011).

A remoção de poluentes tóxicos, bem como de compostos recalcitrantes, muitas vezes só é possível por meio de técnicas não biológicas ou integração de tecnologia biológica com outras, tais como: coagulação/floculação, precipitação, adsorção em carvão ativado granular, arraste (stripping) com ar, osmose reversa e processos oxidativos avançados (NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

Os POA envolvem a geração de radicais hidroxilas (OH), altamente reativos ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando a sua oxidação completa, com potencial para produzir CO_2 e H_2O . Quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011; CAMPOS e BRITO, 2014a).

Apesar dos POA mostrarem-se muito eficientes para a degradação de uma gama bastante grande de substâncias, eles enfrentam dificuldades quando os compostos apresentam centros deficientes de elétrons, já que a reação do radical hidroxila com estes ocorre de maneira bem mais lenta. Um exemplo seria que a reação de eliminação para espécies que contêm a estrutura azo $\text{N}=\text{N}$, muito comum em corantes têxteis, é muito mais

rápida quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas em vez de oxidativas (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Nesta abordagem alternativa, o ferro de valência zero surge como uma ferramenta promissora para a remediação dessas importantes classes de compostos poluentes, já que, se trata de um agente de elevado potencial redutivo ($E^\circ \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} -0,440\text{V}$), de baixo custo e fácil aquisição. Além disso, como fator colaborador, o sistema atua como fonte constante de íons ferrosos, os quais fundamentam as reações posteriores do tipo Fenton, conhecido como sistema homogêneo sem irradiação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (CRANE e SCOTT, 2012).

Outro fator importante é a coagulação/floculação química recomendada após a oxidação de Fenton, a fim de manter a concentração de ferro em solução sob a forma de íon ferroso dentro dos limites exigidos pela legislação CONAMA 430/2011 para descarte do efluente ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Com relação à filtração lenta esta representa uma tecnologia de tratamento que apresenta capacidade de remoção de micro-organismos, toxinas produzidas por cianobactérias, agroquímicos e matéria orgânica, além de se apresentar como uma tecnologia de tratamento de baixo custo de construção, manutenção e simplicidade operacional (NASCIMENTO et al., 2012).

Esta capacidade de remediação que a tecnologia via filtração lenta apresenta deve-se principalmente porque no sistema existe a formação de uma camada biológica no topo do meio filtrante denominada de Schmutzdecke constituída fundamentalmente de partículas inertes, matéria orgânica e uma grande variedade de micro-organismos, tais como: bactérias, protozoários, algas e outros (BRITO et al., 2010).

Essa camada biológica contribui significativamente para degradação de diversos compostos poluentes, sendo que a atividade

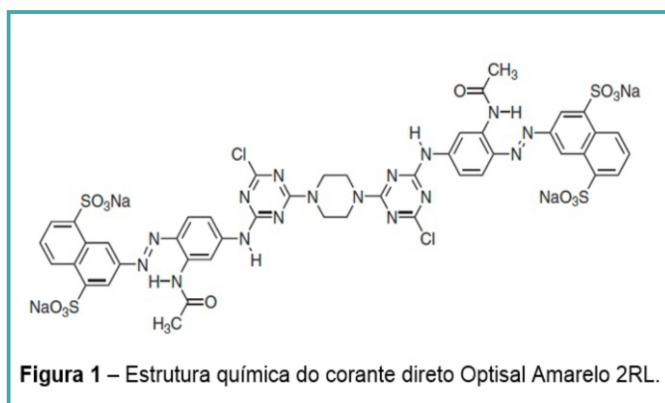
biológica é uma das características importantes do filtro lento para o tratamento de águas residuárias, funcionando como um reator aeróbio e anaeróbio simultaneamente (BRITO et al., 2010).

Diante do exposto, este trabalho teve como objeto de estudo a utilização de tecnologias de tratamento tais como: Redução degradativa seguido de oxidação via reação de Fenton e coagulação/floculação para o tratamento de um corante têxtil direto Optisal Amarelo 2RL e posteriormente, em outro momento, foi realizado um tratamento com resíduos de mistura de corantes têxteis por filtração lenta. Todo o trabalho teve como objetivo avaliar a máxima eficiência dos tratamentos através das principais análises e parâmetros de controle ambiental.

MATERIAL E MÉTODOS

Degradação redutiva seguido de oxidação via reação de Fenton e coagulação/floculação

O corante têxtil direto Optisal Amarelo 2RL foi fornecido pela empresa Daneto (São Paulo). Sua solução foi preparada com água destilada na concentração de 30 mg L^{-1} em pH 6,19 e à temperatura ambiente (25°C) (Figura 1).

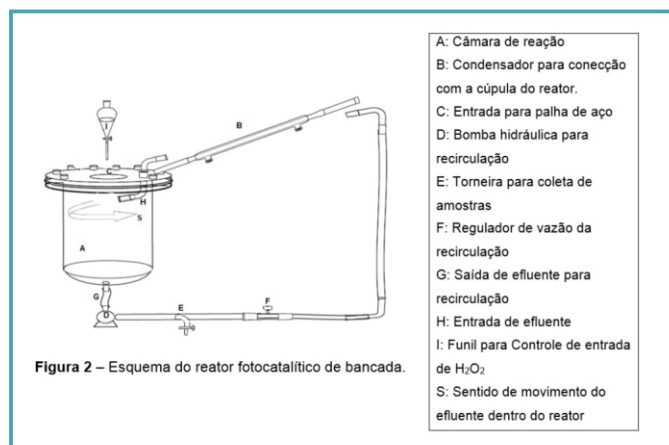


No processo redutivo foi utilizado como fonte de ferro metálico, palha de aço média e grossa (nº 1 e 2, respectivamente) da marca Assolan. No processo oxidativo avançado, utilizou-se peróxido de hidrogênio 5% padronizado por titulação permanganométrica. E em correções de pH utilizou-

se soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio ambas na concentração de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os ensaios de degradação redutiva/oxidativa foram realizados em reator de bancada (Figura 2), apresentando volume de 2,0 L. A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação da solução do corante através de uma bomba hidráulica (Invensys Ba1115-02U 220 V 60 Hz 34 W), sob vazão constante de $108,0 \text{ mLmin}^{-1}$.

O procedimento de tratamento da solução do corante em estudo foi realizado da seguinte forma: uma hora de recirculação redutiva com ferro metálico, posteriormente, uma hora de recirculação oxidativa com peróxido de hidrogênio 5% e 4 horas de repouso para sedimentação dos possíveis flocos formados na etapa de coagulação/floculação.



Filtração lenta

Ensaio preliminares

Inicialmente para operação do filtro lento foi testado uma filtração de água residuária simulada (água de torneira e solo, para desenvolvimento de micro-organismos) apresentando turbidez em torno de 100 NTU. O filtro construído foi constituído por um tanque cilíndrico de PVC (policloreto de vinila) com altura útil de 65,0 cm, diâmetro de 14,5 cm.

A espessura do material filtrante foi constituída de uma camada de aproximadamente, 15 cm de areia fina de construção civil e 8 cm de brita, sendo utilizados no topo do filtro e entre as camadas de areia e brita uma manta sintética não tecida com granulometria 400 gm^{-3} e manta sintética

com geocomposto bentonítico. Bentonita é uma argila natural contendo uma elevada percentagem de montemorilonite um silicato de alumínio hidratado natural que é caracterizado pela alta superfície específica, alta capacidade de troca catiônica e potencial de adsorção (RODRÍGUEZ et al., 2008).

O sistema de drenagem foi realizado na parte inferior do filtro e seguia por um tubo externo que se estendia até 10 cm acima da camada de areia, evitando assim a ocorrência de pressão negativa e consequentemente, acúmulo de ar no interior do meio filtrante garantindo a presença constante de água residuária no interior do filtro. Neste ponto foi realizado também coleta de amostras (figura 3).

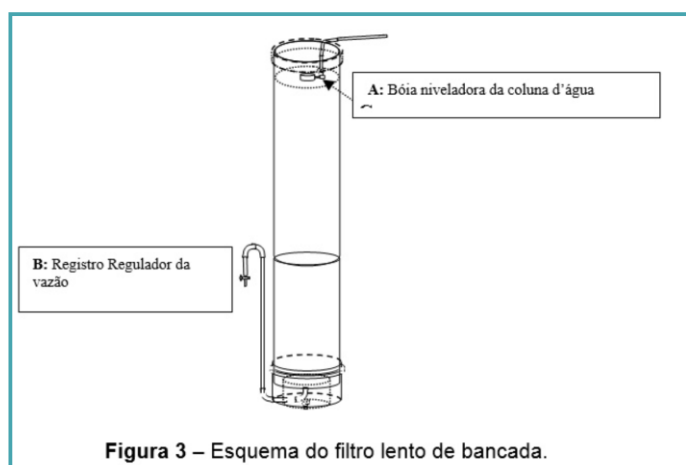


Figura 3 – Esquema do filtro lento de bancada.

Durante os ensaios manteve-se o filtro lento com nível constante mediante utilização de uma bóia hidráulica fixa na parte superior e taxa de filtração constante por meio de registro regulador de vazão na parte inferior (após sistema de drenagem). A taxa adotada foi de $3\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{dia}$, sendo monitorada durante a filtração pelo método volumétrico. O tempo de detenção hidráulica (TDH) da água residuária dentro do filtro lento foi de 4 horas em média.

Análises

Na avaliação da eficiência do tratamento da solução de corante direto e da mistura de corantes têxteis foram empregados os seguintes parâmetros analíticos: pH, cor real, turbidez, ferro total, condutividade, peróxido de hidrogênio residual e

Demanda Química de Oxigênio (DQO); conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

A cor real foi determinada pela absorvância no comprimento de onda de máxima absorção na região do visível (400-800 nm) utilizando espectrofotômetro Femto 700 Plus.

O peróxido de hidrogênio residual foi baseado na reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido. A reação leva a formação de íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm (OLIVEIRA et al., 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do corante têxtil direto Optisal Amarelo 2RL.

O espectro de absorvância da solução do corante têxtil direto Optisal Amarelo 2RL preparado na concentração de $30,0\text{ mg L}^{-1}$ em pH 6,19 e à temperatura ambiente apresentou um pico de máxima absorção na região do visível em 400 nm. A solução do corante “in natura” apresentou 1,70 NTU de turbidez e $0,33\text{ mS.cm}^{-1}$ a $25,1^\circ\text{C}$ de condutividade. A DQO medida foi de $57,51\text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$.

Processo de otimização de degradação redutiva/oxidativa/ coagulação floculação do corante têxtil direto Optisal Amarelo 2RL.

Neste estudo foi construído um planejamento fatorial variando o tipo (número) da palha de aço utilizada, sua massa e o pH inicial da solução do corante analisado, conforme a Tabela 1.

Para avaliação da eficiência do tratamento em estudo foi utilizado o parâmetro analítico absorvância no máximo comprimento de onda na faixa do visível 400 nm, como indicativo da redução da cor.

O resultado mais expressivo referiu-se ao experimento 3: tipo de palha de aço 1, massa 3,0 g e pH 3,0 apresentando 19,0% de redução de cor.

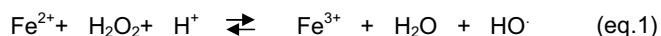
Tabela 1 – Planejamento Fatorial 2³ variáveis: tipo de palha de aço Pa, massa da palha de aço Mpa e pH inicial da solução pH_i, para otimização da degradação redutiva do corante direto Optisal Amarelo 2RL, absorbâncias finais Absf (λ = 400 nm) e % de redução de cor

Experimento	Pa	MPa (g)	pH _i	Absf	% Redução de cor
1	1	1,0	3	0,560	7,9%
2	2	1,0	3	0,570	6,3%
3	1	3,0	3	0,492	19,0%
4	2	3,0	3	0,542	10,9%
5	1	1,0	7	0,608	0,0%
6	2	1,0	7	0,608	0,0%
7	1	3,0	7	0,606	0,0%
8	2	3,0	7	0,607	0,0%

Wang e colaboradores (2010), constataram que a degradação do corante têxtil ocorre preferencialmente através da clivagem do grupo azo, tornando essas espécies químicas mais suscetíveis a subseqüentes tratamentos oxidativos.

Estipulado então, o melhor tipo de palha de aço, a massa “ótima” e o pH prosseguiu-se para a 2ª etapa degradativa, o tratamento oxidativo via Fenton, com o objetivo de aumentar a eficiência na remediação do corante têxtil.

A escolha por um tratamento subseqüente via reação de Fenton deve-se principalmente pela geração do radical hidroxila que envolve a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisado por íons ferrosos em meio ácido, equação 1. Como tais íons ferrosos já foram gerados durante a oxidação do ferro metálico na etapa anterior e o meio já se encontra ácido (pH 3,0), apenas peróxido de hidrogênio foi necessário para iniciar tal processo (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011; CAMPOS e BRITO, 2014b).



Iniciou-se o tratamento sob condições ácidas pH 3,0 e com palha de aço tipo 1 este sistema de

degradação redutiva foi mantido no reator durante 1 hora, seguido, subseqüentemente do tratamento oxidativo via reação de Fenton durante também 1 hora.

Para o tratamento via reação de Fenton foi construído um planejamento fatorial variando agora o volume de H₂O₂ a 5% e, novamente, variou-se a massa “ótima” de palha de aço.

Ao término deste, a solução foi transferida para um béquer que permaneceu em repouso para sedimentação do lodo formado durante 4 horas, os resultados encontram-se na Tabela 2.

Nos experimentos 2 e 4, onde foram adicionados a maior massa da palha de aço, ou seja, com maior disponibilidade de ferro metálico Fe⁰, houve aumento do pH final na etapa de redução, este foi acidificado novamente para iniciar o processo Fenton. O aumento do pH com a maior quantidade de ferro no sistema é aceitável pois em condições aeróbias, o oxigênio atua como acceptor de elétrons, principalmente no excesso deste metal não reagido com as moléculas orgânicas, segundo a equação 2 (FU, DIONYSIOU e LIU, 2014)

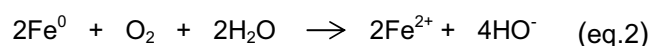
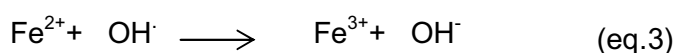


Tabela 2 – Planejamento Fatorial 2³ variáveis: massa da palha de aço MPa e volume de peróxido de hidrogênio para otimização da degradação redutiva/oxidativa, e dados da redução da absorbância %RA e pH ao final de cada etapa do processo dos respectivos experimentos (MPa, H₂O₂).

Variável	Nível (-)		Nível (0)		Nível (+)	
MPa / g	2,0		3,0		6,0	
H ₂ O ₂ / mL	2,0		5,0		8,0	
Experimento	Redução 1 h		Fenton 1h		Pós- Fenton 4h	
	% RA	pH	% RA	pH	% RA	pH
1 (-, -)	- 32,4%	2,9	- 41,8 %	2,9	- 78,0%	3,0
2 (+, -)	- 32,0%	5,3	+ 148,4%	2,9	- 64,0%	2,9
3 (-, +)	- 25,0%	2,7	- 43,3%	3,0	- 81,8%	3,5
4 (+, +)	- 36,5%	4,7	+ 68,0%	2,7	- 80,9%	2,9
5 (0, 0)	- 24,8%	3,6	- 34,2 %	3,1	- 72,5%	3,0

Outro detalhe interessante foi o aumento da absorvância nesses mesmos experimentos (2 e 4), isto deve-se ao fato de que o excesso do ferro metálico pode gerar excesso do íon ferroso, o que causa o aumento na captura de radicais hidroxila, minimizando o potencial oxidativo na degradação e aumentando a formação do íon férrico, conforme a equação 3. Este por sua vez, forma oxihidróxidos férricos solúveis de coloração laranja-avermelhado, sendo possivelmente a causa do aumento da absorvância no comprimento de onda característico do corante têxtil (GUO et al., 2010)



Com moléculas mais suscetíveis a ataque oxidativo, pós-redução inicial, os radicais hidroxila formados segundo a equação 1, extremamente reativos, iniciarão um processo em cadeia de degradação destas moléculas orgânicas, equação 4. Além disso, espécies intermediárias competem por radicais ou outras espécies oxidantes formadas no processo, tornando a degradação um processo global (MA e XIA, 2009).



O experimento 1 foi escolhido como o melhor no planejamento fatorial (Tabela 2), pois utiliza-se a menor massa de ferro metálico (2,0 g) e menor volume de H₂O₂ (2mL). Com estes dados foi possível alcançar 78% de redução da cor. Como não somente degradar a molécula, mas reduzir a concentração de reagentes químicos utilizados para tal fim é importante, isto também foi levado em consideração durante a escolha dos melhores experimentos no tratamento do corante têxtil.

O resultado do corante tratado após: etapa redutiva com ferro metálico (1h), etapa oxidativa via reação de Fenton (1h) e etapa de coagulação/floculação em pH 8,0 (4h) foi comparado com o corante têxtil “in natura”, em uma varredura espectral (200 nm-800 nm) conforme a Figura 4.

Um fato importante diz respeito aos 30 minutos iniciais do processo Fenton que gera uma queda da absorvância isto evidencia a fase inicial curta e ativado processo Fenton, onde a maior parte das moléculas orgânicas são oxidadas e seus

subprodutos gerados (MA e XIA, 2009).

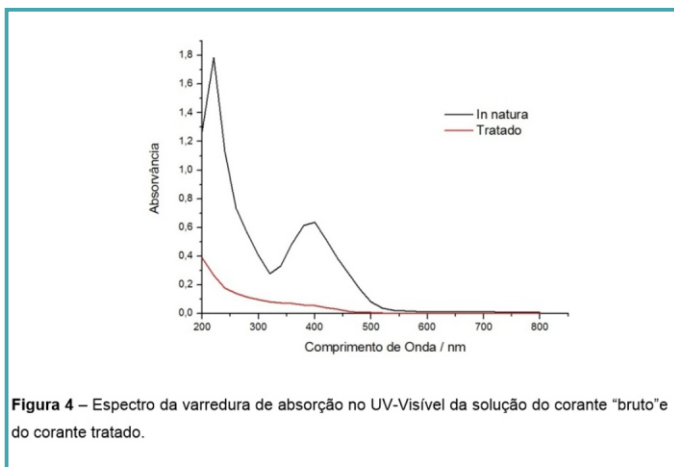
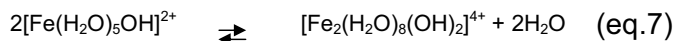
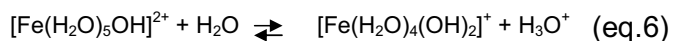
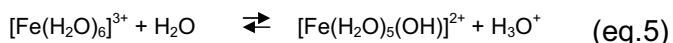


Figura 4 – Espectro da varredura de absorção no UV-Visível da solução do corante "bruto" e do corante tratado.

Ao final do processo Fenton, as partículas dissolvidas formaram um sistema coloidal. Tanto íons ferrosos quanto íons férricos gerados no processo, formam complexos hidroxí de ferro, levando o processo de tratamento a coagulação/floculação conforme equações 5-7 (MA e XIA, 2009).



A fim de diminuir a quantidade de íons ferrosos descartados ao final do processo e, principalmente, acelerar o tratamento via coagulação/ floculação, o sistema foi basificado para pH 8,0.

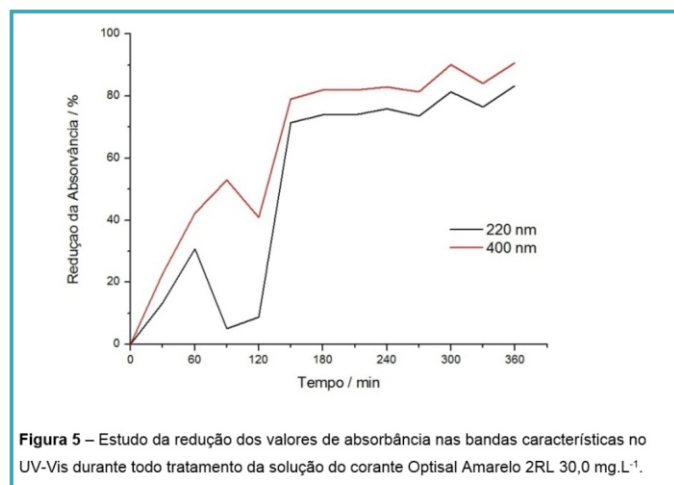


Figura 5 – Estudo da redução dos valores de absorvância nas bandas características no UV-Vis durante todo tratamento da solução do corante Optisal Amarelo 2RL 30,0 mg.L⁻¹.

Na Figura 5 pode ser observada a redução da absorvância nestes picos de máxima absorção do corante têxtil (220 nm e 400 nm). Evidenciando a eficiência do tratamento com remoção de 90,63% da cor na banda característica do visível (400 nm) e 83,22% de remoção na banda característica do ultravioleta (220 nm).

Demais parâmetros utilizados na avaliação da eficiência do tratamento

O pH final, de 8,08, apresentou valor dentro dos parâmetros exigidos pela Resolução 430/2011 do CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e estipula pH entre 5 e 9. Além deste, a resolução estipula um limite de 15,0 mg L⁻¹ de lançamento de ferro dissolvido, neste parâmetro foi possível obter leitura nula de ferro dissolvido no corante tratado.

Alcançou-se uma eficiência de 75,26% na remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO), principal parâmetro usado neste estudo na quantificação indireta do teor de matéria orgânica.

A condutividade apresentou valor de 0,58 mS cm⁻¹ a 26,8°C observa-se um aumento na condutividade, o que pode ser justificado pelo uso de íons ferrosos e a acidificação natural ocasionada pelo reagente de Fenton. Um aumento na condutividade representa um aumento de compostos iônicos solúveis, o que pode influenciar na morte de determinados organismos. No entanto, este aumento da condutividade ainda mantém a solução de corantes com características de águas superficiais (Faixa de condutividade para águas superficiais 100 µS cm⁻¹ a 1 mS cm⁻¹) (ARANTES et al., 2013).

A turbidez apresentou valor final de 2,35 NTU que, mesmo sendo maior que a turbidez "in natura", ainda permaneceu baixa, não sendo motivo de preocupação, já que, a turbidez para águas doces classe 1 deve ter um valor máximo de 40 NTU, o valor conseguido com o tratamento proposto está bem abaixo do recomendado pela

RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água.

E para finalizar o monitoramento do corante têxtil tratado, foi possível observar $0,057 \text{ mg L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio residual, uma concentração relativamente baixa de H_2O_2 e que não terá potencial para gerar impacto ambiental, visto que, esse reagente químico decompõe espontaneamente em água e oxigênio molecular.

Filtração Lenta

Caracterização da água residuária para testes com o filtro lento

A água residuária simulada foi preparada utilizando água de torneira com solo seco, sem partículas ou pedras que apresentou turbidez de 100 NTU, pH 7,5, ferro total $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e cor de 100 Pt Co L^{-1} .

Durante os ensaios preliminares utilizando água residuária simulada foi possível observar reduções dos valores de turbidez em média de 92,00%, ferro total 63,00% e 86,00% de cor. Os valores de pH após o processo de filtração se mantiveram em torno de 7,5. Neste estudo foi possível realizar 9 carreiras de filtração sem que o filtro colmatasse e, conseqüentemente, diminuísse sua eficiência de tratamento.

Após dar a partida no filtro lento iniciou-se o tratamento com resíduos líquidos contendo uma mistura de corantes têxteis. Para isto foi realizado uma varredura espectral da mistura de corantes têxteis "bruto", os resultados referentes a remoção da absorvância durante as 9 carreiras de filtração, podem ser visualizados na Figura 6.

Pode-se observar que o pico máximo de absorção na faixa do visível foi em 580 nm alcançando uma remoção da cor de 99,00%.

Nascimento e colaboradores (2012), no tratamento de água de uma lagoa através de um filtro lento em escala piloto utilizando 400 mm de areia, seguido de 100 mm de brita e mantas sintéticas não tecidas alcançaram 50,00% de remoção de cor..

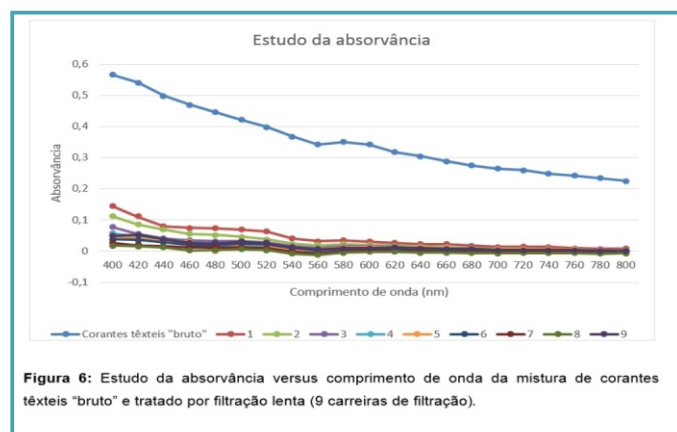


Figura 6: Estudo da absorvância versus comprimento de onda da mistura de corantes têxteis "bruto" e tratado por filtração lenta (9 carreiras de filtração).

Brito e colaboradores (2010), no tratamento de percolado de aterro utilizando filtração lenta seguido de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) alcançaram 76,42% de remoção da coloração. O filtro utilizado pelos autores apresenta as seguintes características: Altura útil 1000 mm, diâmetro de 580 mm e seção circular de $0,26 \text{ m}^2$, o material filtrante usado foi areia comum utilizada em construção civil e mantas sintéticas não tecidas.

Lopes e colaboradores (2014), investigaram a eficiência da remoção de corante artificial FD&C azul nº 2 Indigotina, com uso do fungo de degradação branca *Trametes versicolor* em combinação com a filtração lenta e obtiveram uma remoção máxima de descoloração de 44,74% com uma taxa de filtração de $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}$.

Quanto ao parâmetro turbidez, pode ser visualizado na Figura 7 uma máxima remoção da turbidez de 99,00% apresentando uma entrada de 163 NTU e saída de 0,17 NTU a partir da quinta carreira de filtração, com tempo de detenção hidráulica em torno de 240 minutos.

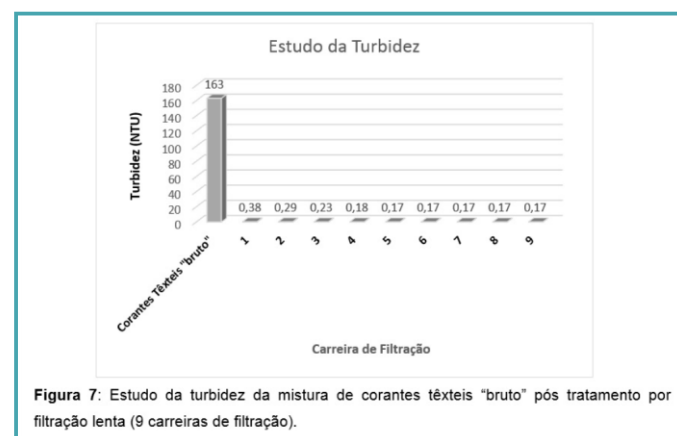
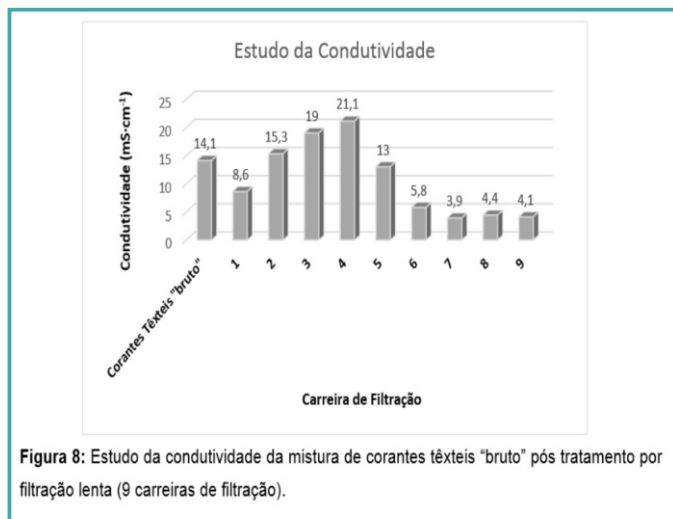


Figura 7: Estudo da turbidez da mistura de corantes têxteis "bruto" pós tratamento por filtração lenta (9 carreiras de filtração).

Ahmammed e Davra (2011), utilizando biofiltro lento de areia no tratamento de água para abastecimento humano na Índia apresentou turbidez inicial de 14.7 NTU e turbidez final em torno de 1.0 NTU alcançando assim uma remoção da turbidez de 93,00% com tempo de detenção hidráulica entre 25 minutos a 120 minutos.

Langenbach e colaboradores (2009), utilizando o filtro lento como tratamento terciário contendo uma camada de areia de 50 cm suportada em 5 cm de pedregulho (tamanho 2-4 mm) e no topo 5 cm de pedregulho (tamanho 4-8 mm) obtiveram níveis de turbidez final de 0,5 a 0,8 NTU.

A condutividade apresentou variações entre $3,9 \text{ mS cm}^{-1}$ a $21,1 \text{ mS cm}^{-1}$ durante o período estudado (Figura 8). De acordo com os dados obtidos foi possível observar que no início da carreira de filtração ocorre liberação de íons do meio filtrante, quando o filtro “amadurece” (6ª carreira) ocorre a diminuição dos valores de condutividade pós filtração lenta.

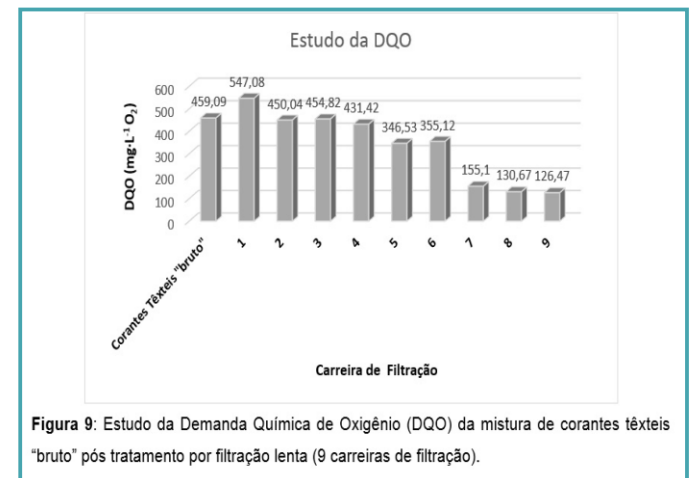


O valor de condutividade da mistura de corantes têxteis “bruto” que entram no processo de filtração lenta correspondem a valores de águas residuárias têxteis (10 mS cm^{-1} a 100 mS cm^{-1}) e ao final do tratamento os valores de condutividade alcançaram características de água de superfície ($100 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 10 mS cm^{-1}) (Santos et al., 2013).

Segundo Brito e colaboradores (2007), os

valores elevados de condutividade podem influenciar na morte dos organismos em função do excesso de concentração de sais e do aumento da capacidade de troca iônica dos compostos. Este fato representa um fator desfavorável que aumenta a toxicidade de águas residuárias.

Para matéria orgânica a concentração da mistura de corantes têxteis “bruto” apresentou valor de $459,09 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ a melhor carreira de filtração (carreira 9) apresentou DQO de saída de $126,47 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ apresentando uma remoção de 72,00% (Figura 9).



Segundo Rodríguez et al. (2008), no tratamento de água residuária proveniente da indústria de vinho alcançou-se 90-100% da remoção de turbidez e 14,10% de remoção de Demanda Química de Oxigênio, utilizando-se uma dosagem de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de bentonita em ensaios de jarros.

Langenbach e colaboradores (2009), utilizando filtração lenta como polimento de esgoto sanitário alcançou uma remoção de DQO na faixa de 14,00 a 43,00%

Importante ressaltar o mecanismo de sorção proporcionado pela sílica e alumínio proveniente da areia também poderá influenciar na eficiência do tratamento. Além disso, o mecanismo biológico contribui diretamente para o tratamento, processos de nitrificação e desnitrificação podem ocorrer ao longo do filtro desde o topo do meio filtrante onde é desenvolvido a camada biológica denominada de *schmutzdecke* a outras comunidades biológicas que

cohabitam as profundidades do filtro (ELLIOTT, DIGIANO e SOBSEY, 2011).

Melhores remoções são alcançadas com o amadurecimento do filtro lento e posteriormente um declínio da eficiência nas remoções podem ser observado isto ocorre devido a colmatação e saturação dos poros do meio filtrante (ELLIOTT, DIGIANO e SOBSEY, 2011).

A elevada eficiência encontrada no tratamento por filtração lenta deve-se principalmente ao mecanismo biológico governado pelo consórcio de micro-organismos - schumutzdecke, no entanto, cabe ressaltar, o potencial adsorvente da manta composto por bentonita utilizada no topo do meio filtrante. As bentonitas, assim como outros minerais de argila, vêm despertando interesses crescentes para sua utilização como materiais adsorventes alternativos (TITO et al., 2008).

Estudos já foram realizados testando a capacidade de adsorção e retenção de hidrocarbonetos presentes na gasolina pelas argilas bentonita, os resultados para remoção e retenção dos contaminantes foram satisfatórios, concluindo que tais materiais podem ser utilizados para conter vazamentos em tanques contendo hidrocarbonetos (CAVALCANTI et al., 2009).

Diante dos resultados, pode-se concluir que o tratamento proposto tanto por degradação redutiva, oxidação por Fenton, coagulação/floculação e filtração lenta demonstraram eficiência na degradação da matéria orgânica; sendo todos acessíveis e de baixo custo com potencial para se apresentar como uma nova diretriz de remediação de corantes têxteis, garantindo a redução do impacto poluidor deste tipo de água residuária.

CONCLUSÃO

Este trabalho propôs desenvolver uma nova metodologia no aperfeiçoamento do tratamento do corante direto Optisal Amarelo 2RL, utilizando um

reator de bancada que combinava redução com ferro metálico (palha de aço nº 1), oxidação com H_2O_2 reação de Fenton e coagulação/floculação.

Foi possível alcançar reduções dos valores de absorvância nas bandas características do corante têxtil estudado em 220 nm e 400 nm, 83,22% e 90,63%, respectivamente, e redução de 75,26% da matéria orgânica (DQO).

Além disso, os parâmetros finais de descarte estipulados pelas Resoluções 430/2011 e 357/2005 do CONAMA foram devidamente atendidos no que se refere a ferro total dissolvido, pH e turbidez.

Quanto ao tratamento da mistura de corantes têxteis por filtração lenta obteve-se remoções altas de cor 99,00%, turbidez 99,00% e matéria orgânica 72,00%, além disso, os valores finais dos parâmetros em estudo alcançaram os níveis exigidos para descarte conforme legislação federal. Cabe ressaltar que a interação do mecanismo biológico e o processo de adsorção realizado pela manta sintética com bentonita permitiram a remediação desta matriz poluente estudada neste trabalho.

As tendências de pesquisas em tratamento de águas residuárias atualmente, visam o desenvolvimento de tecnologias que busquem a remediação mais limpa possível, simples, de baixo custo e com potencial de reuso das águas. Portanto a integração de tecnologias de tratamentos tanto no primeiro estudo (degradação redutiva, oxidação por fenton, coagulação/floculação) quanto no segundo estudo (Filtração lenta: tratamento biológico e físico químico-adsorção) tem potencial para fazer parte de uma rotina de tratamento de compostos altamente recalcitrantes como é o caso de efluentes têxteis, unindo as vantagens de cada processo em estudo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro através do Programa de Iniciação Científica (PIBIC).

REFERÊNCIAS

AHMAMMED, M.M.; DAVRA, K. Performance evaluation of biosand filter modified with iron oxide-coated sand for household treatment of drinking water. **Desalination**, Qatar, v.276, p.287-293, 2011.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION-APHA. Standard Methods for the Water and Wastewater. 20 ed. New York: **APHA**, United States, 1998.

ARANTES, A. G. S.; MENDES, A. M.; AZEREDO, W. A.; BRITO, N. N. Environmental and Statistical Analysis on Water Quality of João Leite Creek in Goiânia-GO, Brazil. **International Journal of Lakes and Rivers**, India, v. 6, n. 1, p. 69-83, 2013.

BRITO, N. N.; BROTA, G.A.; SANTOS, E.M.R.; SILVA, N.B.; PELEGRINI R. T.; PATERNIANI, J. E. S.. Ensaios Toxicológicos com Sementes para Avaliação de Tratamento do Chorume por Filtração Lenta e Fotocatálise. **Holos Environment**, Rio Claro-SP, v. 10, p. 139-152, 2010.

BRITO, N.N.; PELEGRINI, R.; PATERNIANI, J.E.S. Ecotoxicological evaluation of leachate from the Limeira sanitary landfill with a view to identifying acute toxicity. **Revista Ambiente e Água**, Taubaté-SP, v.2, n.3, p.1-10, 2007.

CAMPOS, V.M.; BRITO, N.N. Photochemical Treatment with H₂O₂/UV Applied to the Remediation of Dispersive Textile Dye. **Oxidation Communications**, Bulgaria, v. 37, p. 583-595, 2014a.

CAMPOS, V.M.; BRITO, N.N. Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando Coagulação/Floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro-RJ, v. 82, p. 11-17, 2014b.

CAVALCANTI, J.V.F.L.; DE ABREU, C.A.M.; SOBRINHO, M.A.M.; BARAÚNA, O.S.; PORTELA, L.A.P. **Química Nova**. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol, São Paulo-SP, v.32, n.8, p.2051-2057, 2009.

CRANE, R.A.; SCOTT, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal Hazardous Materials**, United States, v.211-212, p.112-115, 2012.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução **CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011. Publicada no Diário Oficial da União de 16 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em 20 de junho de 2014.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução **CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Publicada no Diário Oficial da União de 18 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 09 de agosto de 2014.

ELLIOTT, M.A.; DIGIANO, F.A.; SOBSEY, M.D. Virus attenuation by microbial mechanisms during the idle time of a household slow sand filter. **Water Research**, Netherlands, v.45, n.4092-4102, 2011

ELMORSI, T.M.; RIYAD, Y.M.; MOHAMED, Z.H.; BARY, H.M.H.M.H.A. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, United States, v.174, p.352-358, 2010.

FU, F.; DIONYSIOU, D.D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, United States, v.267, p.194-205, 2014.

GUO, J.S.; ABBAS, A.A.; CHEN, Y.P.; LIU, Z.P.; FANG, F.; CHEN, P. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, United States, v. 178, p.699-705, 2010.

KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A.B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, Qatar, v. 281, p.438-445, 2011.

LANGENBACH, K.; KUSCHK, P.; HORN, H.; KASTNER, M. Slow sand filtration of secondary clarifier effluent for wastewater reuse. **Environmental Science Technology**, United States, v.43, n.5896-5901, 2009.

LOPES, M.M.G.; SALES, P.T.F.; CAMPOS, L.C.; SCHIMIDT, F.; SANTIAGO, M.F. Estudo da descoloração do corante FD&C azul no 2 Indigotina pelo tratamento combinado do fungo *Trametes versicolor* e processo de filtração lenta. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro-RJ, v. 19, n.2, p. 113-120, 2014.

MA, X.J.; XIA, H.L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, United States, v.162, p.386-390, 2009. MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação do processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; DE AMORIM, M. T. S. P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

2005. NASCIMENTO, A. P.; PELEGRINI, R.T.;

BRITO, N.N. Filtração lenta para o tratamento de águas para pequenas comunidades. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia-GO, v.2, n.4, p.54-58, 2012.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro zero: Uma abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo-SP, v.28, n.1, p.130-136, 2005.

RODRÍGUEZ, E.; MÁRQUEZ, G.; CARPINTERO, J. C.; BELTR, F.J.; ALVAREZ, P. Sequential use of bentonites and solar photocatalysis to treat winery wastewater. **Journal of agricultural and food chemistry**, Germany, v.56, p.11956-11961, 2008.

TITO, G.A.; CHAVES, L.H.G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R.S. Isotermas de adsorção de cobre por bentonita, **Revista Caatinga**, Mossoró-RN, v.21, n.3, p. 16-21, 2008.

WANG, K.S.; LIN, C.L.; WEI, M.C.; LIANG, H.H.; LI, H.C.; CHANG, C.H.; FANG, Y.T.; CHANG, S.H. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, United States, v.182, p.886-895, 2010.

Estudo comparativo da adsorção de cálcio(II) em dois tipos de resíduos agroindustriais tratados

Comparative study of calcium adsorption onto two kinds of chemically treated agroindustrial waste materials

**Lislene Daphine Lara de Lima; Luiz Fernando Aires Rocca; Wandir Castedo de Oliveira;
Cláudia Roberta Gonçalves; Danilo Moraes Itokagi***

*Instituto Federal do Mato Grosso, Cáceres, MT, Brasil
danilo.itokagi@cas.ifmt.edu.br

Submetido em 14/10/2015; Versão revisada em 23/11/2015; Aceito em 23/11/2015

Resumo

Neste trabalho estudou-se a adsorção de 18 adsorventes obtidos através de tratamentos de dois resíduos lignocelulósicos: bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco verde. Estes materiais foram submetidos a testes de adsorção com solução de Ca(II). Os experimentos mostraram que os adsorventes obtidos a partir da casca de coco verde apresentaram maiores valores de quantidade de Ca(II) adsorvido em cada grama de material adsorvente. Com o tratamento alcalino obteve-se os melhores resultados de retenção. Os tratamentos com água deionizada e com ácido clorídrico não foram tão eficientes quanto o alcalino para obtenção de bons adsorventes. Através da análise dos espectros de infravermelho observou-se que o tratamento ácido não provocou significativas mudanças no material lignocelulósico inicial tanto quanto o tratamento alcalino. A partir dos espectros pôde-se inferir também que os carboxilatos, formados através de reações de saponificação, têm papel importante na remoção de íons Ca(II).

Palavras chaves: Adsorção de cálcio(II), Material lignocelulósico, Trocadores catiônicos.

Abstract

In this work we studied the adsorption of 18 adsorbents obtained through chemical treatments of two lignocellulosic waste materials: sugar cane bagasse and coconut shells. These materials were subjected to adsorption tests with Ca(II) solution. The experiments showed that the adsorbents produced from coconut shells presented the greatest amount of adsorbed Ca(II) per gram of adsorbent material. With the alkaline treatment we obtained the best retention results. The treatments with deionised water and with hydrochloric acid weren't so effective as the alkaline in producing good adsorbents. It was noticed by the IR spectrum analysis that the acid treatment didn't bring great changes to the raw lignocellulosic material as did the alkaline treatment. It was also possible to infer from the spectrums that the carboxylates, formed through saponification reaction, played an important role in calcium retention.

Key words: Calcium(II) adsorption, Lignocellulosic material, Cationic exchangers

INTRODUÇÃO

No Brasil, visto ser um país tropical, há dois tipos de materiais lignocelulósicos residuais abundantes, casca de coco verde e bagaço de cana. Na cidade de Cáceres-MT, estes resíduos são gerados em locais onde se vende água de coco e caldo de cana. A disposição inadequada destes rejeitos orgânicos pode produzir chorume, um líquido tóxico e mal-cheiroso que percola através do solo contaminando águas subterrâneas. Porém, ao invés de causarem problemas ambientais, estes resíduos podem ser reaproveitados na aplicação de uma função mais nobre. Há na literatura científica vários trabalhos que buscam desenvolver trocadores iônicos a partir de resíduos agroindustriais lignocelulósicos, pois estes são mais baratos do que as resinas obtidas de derivados de petróleo. A maioria destes envolvem remoção de metais pesados de meios aquosos (MIN et al., 2004; SHIN e ROWELL, 2005; DE SOUSA, 2007; DOS SANTOS et al., 2012 e SHEN et al., 2010). Por exemplo, Min et al. (2004) estudaram a adsorção de Cd(II) em fibras de Juniper modificada por meio de tratamento alcalino, planta encontrada em abundância no Estado de New Mexico, nos Estados Unidos. Shin e Rowell (2005) também analisaram a adsorção de Cd(II) em material lignocelulósico obtido a partir da planta Juniper, onde realizou-se tratamento por sulfonação para melhorar a interação com aquele metal. De Sousa (2007), em sua dissertação de mestrado, trabalhou com casca de coco (parte do endocarpo) visando remoção de metais pesados como Cd(II), Ni(II) e Zn(II) de efluentes aquosos. Além de estudos de adsorção de metais pesados encontram-se também trabalhos envolvendo remoção de fósforo dissolvido e sulfato através de resíduos lignocelulósicos (WAHAB; HASSINE e JELLALI, 2011 e CAO et al., 2011).

Em várias regiões da cidade de Cáceres-MT, a água é dura. No campus do IFMT (Instituto Federal do Mato Grosso), perto do setor da agroindústria há um poço cuja água apresenta altos teores de

minerais, que é verificado pelos danos causados nas válvulas do sistema de gotejamento que supre a granja. Estes danos são causados pela deposição de sais. A característica de dureza de algumas águas é devido a dissolução de sais, principalmente, de cálcio e magnésio, que estão na forma de carbonatos, bicarbonatos, nitratos, cloretos e sulfatos. Nas indústrias a água dura precisa sofrer abrandamento para torná-la mole (água com baixo teor de sais de cálcio e magnésio), visto que sua deposição em tubulações ou caldeiras de troca de calor podem trazer prejuízos econômicos. Embora a água dura não represente um problema sanitário, visto que o limite de potabilidade é alto, 500 mg.L⁻¹ expresso em termos de carbonato de cálcio (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Portaria 518), seu gosto não é agradável. Além disso, cátions de cálcio e magnésio reagem com sabões e detergentes não permitindo sua solubilização em meio aquoso, assim qualquer lavagem em água dura requer a utilização de quantidades extras daqueles materiais. Em água dura, o cabelo fica duro devido a deposição de sabão. Tem-se a sensação de que não se tomou banho.

O abrandamento envolve a remoção de cátions de cálcio e magnésio e para isso, realiza-se a precipitação química gerando enorme volume de lodo químico a ser disposto. Outro sistema de remoção envolve o uso de adsorventes ou resinas de troca catiônica obtidas a partir de derivados de petróleo (SHREVE e BRINCK, 1997). Este sistema é utilizado para abrandar águas menos concentradas daqueles cátions, em que o processo de recuperação das resinas geram efluentes ácidos. Há na literatura alguns trabalhos que buscam obter trocadores catiônicos a partir de materiais alternativos para remoção da dureza da água (BEKRI-ABBES, BAYOUDH e BAKLOUT, 2008; CRISPIM, 2009; ALTUNDOGAN et al., 2015 e WERKNEH et al., 2015). Bekri-Abbes et al. (2007) produziram adsorventes a partir de resíduos de copo

de café de poliestireno realizando tratamento por sulfonação. CRISPIM (2009), em sua tese de doutorado, estudou a adsorção de cálcio(II) em carvões ativados. Altundogan, Abay e Senbeta (2015) estudaram a remoção da dureza da água através de adsorvente obtido a partir de cone de pinho. Embora haja muitos trabalhos na literatura utilizando materiais lignocelulósicos, como alternativa para remoção de metais pesados, não foram encontrados muitos trabalhos envolvendo remoção de cátions de cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza da água.

Este trabalho visou utilizar dois tipos de resíduos lignocelulósicos, casca de coco verde (parte do mesocarpo) e bagaço de cana, coletados como descartes nos pontos de venda da cidade de Cáceres, para obtenção de adsorventes capazes de remover cátions de cálcio de soluções aquosas. O objetivo final desta pesquisa, que está sendo executada no campus IFMT campus Cáceres é o estabelecimento de um sistema que visa a remoção de dureza da água utilizando adsorventes não perenes provenientes de resíduos agroindustriais. O termo não perene é utilizado, pois neste sistema, após a saturação dos adsorventes, estes não são regenerados através de soluções ácidas, mas sim aproveitados como substratos para cultivo de plantas.

Os materiais coletados foram levados ao laboratório de solos do IFMT-Campus Cáceres, foram secos e triturados. Passaram então por diferentes tratamentos químicos envolvendo as seguintes soluções: água deionizada, HCl 0,10 mol.L⁻¹ e NaOH 0,10 mol.L⁻¹. Após o tratamento os materiais foram separados por tamanhos de partículas: 0,106-0,250mm, 0,250-0,50mm e 0,50-1,00mm. Neste processo foram obtidos 18 tipos de adsorventes, classificados de acordo com o material original (casca de coco ou bagaço de cana), tipo de tratamento (água deionizada, HCl 0,10 mol.L⁻¹ ou NaOH 0,10 mol.L⁻¹) e tamanho de partículas (0,106-0,250mm, 0,250-0,50mm e 0,50-1,00mm).

Todos os 18 adsorventes foram testados para adsorção de cálcio e caracterizados através da análise espectrofotométrica de absorção na região do infravermelho (FTIR). Todos os experimentos foram realizados com soluções de cálcio e não se monitorou o pH das misturas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta do material lignocelulósico

O bagaço de cana-de-açúcar e os cocos verdes foram fornecidos por estabelecimentos comerciais do município de Cáceres-MT. Os materiais coletados foram levados para o laboratório de solo do IFMT (Instituto Federal do Mato Grosso), *campus* Cáceres, e transferidos para uma estufa de secagem a 105°C durante 24 horas. Após a secagem os materiais foram triturados em um Moinho Tipo Willye (Tecnal TE-650). A porção de bagaço de cana foi chamada B e a de casca de coco, C.

Tratamento químico e separação de partículas

Com a trituração dos materiais secos, estes ficaram na forma pulverizada. Nos dois tipos de resíduos secos e triturados, B e C, foram realizados três tratamentos químicos, que consistiam em deixar 60g de cada material obtido em contato com 1L de solução. Três porções de 60g de B foram deixadas em contato por 24h com 1 L das seguintes soluções de tratamento: água deionizada, HCl 0,10 mol.L⁻¹ e NaOH 0,10 mol.L⁻¹. Repetiu-se o mesmo tratamento com as outras três porções de C. Após este tempo, cada porção foi filtrada e lavada por 5 vezes ou até atingir pH próximo de 7 no caso das porções que estavam em contato com NaOH e HCl. Posteriormente, os materiais foram enviados para secagem em estufa a 105°C durante 24h. As porções de bagaço de cana tratadas com água deionizada, HCl 0,10 mol.L⁻¹ e NaOH 0,10 mol.L⁻¹ foram chamadas de BD, BA e BB, respectivamente. As porções de casca de coco verde tratadas com aqueles reagentes foram chamadas de CD, CA e

CB, respectivamente.

Estas porções ainda foram separadas em três tamanhos de partículas: 0,106-0,250mm; 0,250-0,50mm e 0,50-1,00mm. As partículas de tamanho menores foram chamadas de P, as de tamanho médio M e as de tamanho maiores G. Assim, foram obtidos 18 diferentes materiais adsorventes, de acordo com o material lignocelulósico inicial (bagaço de cana ou casca de coco), com o tratamento (água deionizada, HCl 0,10 mol.L⁻¹ e NaOH 0,10 mol.L⁻¹) e com o tamanho de partículas (0,106-0,250mm, 0,250-0,50mm e 0,50-1,00mm).

Por exemplo, o material adsorvente obtido da casca de coco tratada com NaOH e de tamanho de

partícula 0,250-0,50mm recebeu a seguinte identificação CBM. A Tabela 1 mostra todos os materiais adsorventes obtidos.

Caracterização dos materiais adsorventes

Para todos os adsorventes da Tabela 1 realizou-se análise espectrofotométrica na região do infravermelho com transformada de Fourier FTIR em pastilha de KBr. Utilizou-se o espectrômetro Varian 660. A região de coleta dos dados foi de 4000-400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros IV foram obtidos no Laboratório Multiusuários do Instituto de Física da Universidade Federal do Mato Grosso, UFMT.

Tabela 1
Materiais adsorventes obtidos após tratamento químico e separação por tamanho de partículas de diferentes materiais lignocelulósicos.

Identificação	Material Lignocelulósico	Tratamento	Tamanho de Partícula
BDP	Bagaço de cana	Água deionizada	0,106-0,250mm
BDM	Bagaço de cana	Água deionizada	0,250-0,50mm
BDG	Bagaço de cana	Água deionizada	0,50-1,00mm
BAP	Bagaço de cana	HCl 0,10 mol.L ⁻¹	0,106-0,250mm
BAM	Bagaço de cana	HCl 0,10 mol.L ⁻¹	0,250-0,50mm
BAG	Bagaço de cana	HCl 0,10 mol.L ⁻¹	0,50-1,00mm
BBP	Bagaço de cana	NaOH 0,10 mol.L ⁻¹	0,106-0,250mm
BBM	Bagaço de cana	NaOH 0,10 mol.L ⁻¹	0,250-0,50mm
BBG	Bagaço de cana	NaOH 0,10 mol.L ⁻¹	0,50-1,00mm
CDP	Casca de coco	Água deionizada	0,106-0,250mm
CDM	Casca de coco	Água deionizada	0,250-0,50mm
CDG	Casca de coco	Água deionizada	0,50-1,00mm
CAP	Casca de coco	HCl 0,10 mol.L ⁻¹	0,106-0,250mm
CAM	Casca de coco	HCl 0,10 mol.L ⁻¹	0,250-0,50mm
CAG	Casca de coco	HCl 0,10 mol.L ⁻¹	0,50-1,00mm
CBP	Casca de coco	NaOH 0,10 mol.L ⁻¹	0,106-0,250mm
CBM	Casca de coco	NaOH 0,10 mol.L ⁻¹	0,250-0,50mm
CBG	Casca de coco	NaOH 0,10 mol.L ⁻¹	0,50-1,00mm

Experimentos de adsorção

Foram realizados experimentos de adsorção para cada um dos materiais adsorventes obtidos. Os ensaios realizados em duplicatas envolveram os seguintes adsorventes: BDP, BDM, BDG, BAP, BAM, BAG, BBP, BBM e BBG, ou seja, todos obtidos a partir do bagaço de cana. Os ensaios envolvendo casca de coco - para os adsorventes CAP, CAM, CAG, CBP, CBM e CBG - foram realizados em triplicata, com exceção dos experimentos relativos a

CDP, CDM e CDG que foram realizados somente uma vez. Em um erlenmeyer de 125 mL pesou-se 0,60g de adsorvente e adicionou-se 40mL de solução de Ca(II) de concentração igual a 200mg/L. Esta mistura foi colocada em uma mesa agitadora orbital (Tecnal TE-141) e agitou-se durante 1h e 30 minutos a 150 rpm. Encerrado este tempo, realizou-se a filtragem em papel de filtro de poro 0,45µm. No filtrado coletado, determinou-se a concentração de cálcio(II) por titulometria de complexação

com EDTA. A partir da diferença entre a concentração inicial (200 mg.L⁻¹) e a concentração determinada no filtrado, calculou-se a quantidade de cálcio(II) retida em cada grama de adsorvente através da equação (1):

$$q = \frac{(C_i - C_f) 0,04}{0,60} \quad (1)$$

onde:

C_i - concentração inicial de Ca(II) em mg/L;

C_f - concentração de Ca(II) após adsorção em mg/L;

q: quantidade em mg de cálcio adsorvida em cada grama de adsorvente. Além da quantidade q, calculou-se também a remoção de cálcio em %, através de (2):

$$\text{Remoção em \%} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] 100 \quad (2)$$

Os resultados apresentados são valores médios obtidos através de (1) e (2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos de adsorção

De acordo com a Tabela 2, verificou-se que os adsorventes obtidos a partir da casca de coco apresentaram os maiores valores de retenção q. O adsorvente CBP removeu 46,29% de cálcio presente em solução aquosa e cada grama deste material adsorveu 6,17mg de cálcio(II).

Observou-se que o tratamento com NaOH 0,10 mol.L⁻¹ melhorou a capacidade de retenção dos materiais lignocelulósicos, visto que os adsorventes obtidos a partir deste tratamento apresentaram maiores valores de q e remoção de cálcio(II) em %. BBP, BBM, BBG, CBP, CBM e CBG, que são os adsorventes obtidos com o tratamento alcalino, apresentam valores de q iguais a 2,89 mg/g, 3,12 mg/g, 3,27 mg/g, 6,17 mg/g, 4,55 mg/g e 5,27mg/g. Onde, dentre estes, os melhores são para os Cs (adsorventes obtidos a partir da casa de coco).

Tabela2
Capacidade de adsorção de cada material adsorvente obtido.

Adsorvente	q (mg/g)	Remoção em %	Adsorvente	q (mg/g)	Remoção em %
BDP	0,57	4,24	CDP	1,20	9,04
BDM	0,49	3,68	CDM	1,20	9,04
BDG	0,57	4,24	CDG	1,37	10,30
BAP	0,87	6,50	CAP	1,29	9,67
BAM	0,72	5,37	CAM	1,22	9,18
BAG	1,24	9,31	CAG	1,41	10,59
BBP	2,89	21,70	CBP	6,17	46,29
BBM	3,12	23,39	CBM	4,55	34,15
BBG	3,27	24,52	CBG	5,27	39,54

q – quantidade de cálcio em mg adsorvida em cada grama de adsorvente.

O tratamento com ácido clorídrico não apresentou efeito significativo em relação ao tratamento com água destilada, que consistia apenas em lavagens do material lignocelulósico. BDs, BAs, CDs e CAs apresentaram valores baixos de q e redução de Ca(II) em %.

Para melhor visualizar estes resultados pode-se analisar a representação gráfica da Tabela 2 através da Figura 1. Neste, o eixo

das ordenadas representa a quantidade q e o das abscissas, os tamanhos de partículas, em que cada linha representa um material lignocelulósico diferente, submetido a diferentes tratamentos. As linhas sólidas representam os resultados dos adsorventes obtidos a partir da casca de coco e as linhas tracejadas, os resultados dos adsorventes obtidos a partir do bagaço de cana.

Fica evidente que o tratamento básico melhorou a adsorção de cálcio(II) dos materiais lignocelulósicos (CBs e BBs elevados) e que o tratamento ácido não apresentou melhoras tão significativas quanto o tratamento básico (BAs e CAs, com valores similares aos dos adsorventes BDs e CDs) em relação ao tratamento com água deionizada.

Os adsorventes obtidos a partir da casca de coco foram mais eficientes, pois apresentaram os melhores resultados para todos os tratamentos e tamanhos de partículas.

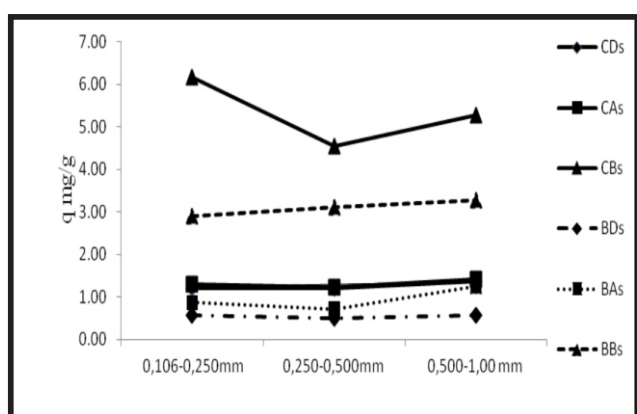


Figura 1: Capacidade de adsorção de cada material expressa através de q . CDs, CAs e CBs, que são adsorventes de casca de coco obtidos através do tratamento com água deionizada, ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente; BDs, BAs e BBs, que são adsorventes de bagaço de cana obtidos através do tratamento com água deionizada, ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente

Fica evidente que o tratamento básico melhorou a adsorção de cálcio(II) dos materiais lignocelulósicos (CBs e BBs elevados) e que o tratamento ácido não apresentou melhoras tão significativas quanto o tratamento básico (BAs e CAs, com valores similares aos dos adsorventes BDs e CDs) em relação ao tratamento com água deionizada. Os adsorventes obtidos a partir da casca de coco foram mais eficientes, pois apresentaram os melhores resultados para todos os tratamentos e tamanhos de partículas.

Espectros de Infravermelho

Em seguida estão os espectros IV de cada

adsorvente, separados de acordo com o tratamento químico, Figuras 2, 3, e 4. De maneira geral, a região do espectro abaixo de 1550 cm^{-1} é conhecida como região *fingerprint* (impressão digital) onde não é possível fazer atribuições das bandas, pois corresponde a um complexo conjunto de vibrações. A região entre 1800 e 3600 cm^{-1} apresenta duas bandas importantes, uma em 3420 cm^{-1} , devido a vibrações de estiramento O-H e outra em 2920 cm^{-1} , devido a vibrações de estiramento C-H de grupos CH_2 , respectivamente. As pequenas bandas em 2364 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C=O de gás carbônico. As bandas presentes entre 1500 e 1800 cm^{-1} são importantes para avaliar o grau de saponificação dos materiais visto que esta região abrange bandas vibracionais do estiramento C=O de carbonilas (MIN et al., 2004; ALTUNDOGAN et al., 2015 e WERKNEH, ABAY e SENBETA, 2015).

Espectros IV: Tratamento com água deionizada

A Figura 2 representa os espectros IV para os adsorventes obtidos através do tratamento com água deionizada. Os espectros dos adsorventes BDs são muito similares, indicando que não há diferenças devido ao tamanho de partículas.

O mesmo se observa para os espectros CDs. Com este resultado pode-se inferir que os diferentes tamanhos de partículas apresentam a mesma composição química. Porém, há diferenças entre os conjuntos de espectros BDs e CDs. Os materiais provenientes de coco verde (CDs) apresentam banda maior em 1635 cm^{-1} em relação a banda em 1734 cm^{-1} . Esta é atribuída ao estiramento de ligações C=O de grupos ésteres e a anterior a ligações C=O de carboxilatos. Assim os espectros sugerem que os adsorventes BDs apresentam mais grupos ésteres e os CDs apresentam mais grupos carboxilatos, que são ânions que interagem fortemente com cátions metálicos, o que explica os melhores resultados de adsorção para os materiais de casca de coco (CDs).

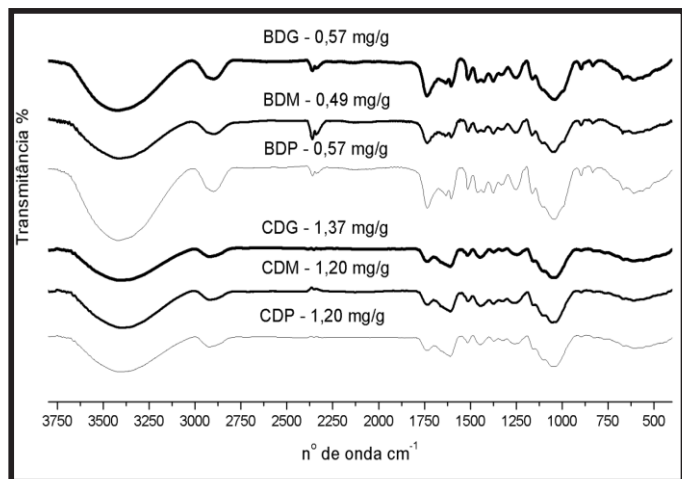


Figura 2: Espectros de IV dos adsorventes obtidos através do tratamento com água deionizada

Espectros IV: Tratamento com HCl 0,10 mol.L⁻¹

Os espectros dos adsorventes obtidos através do tratamento com ácido clorídrico 0,10 mol.L⁻¹ são apresentados na Figura 3.

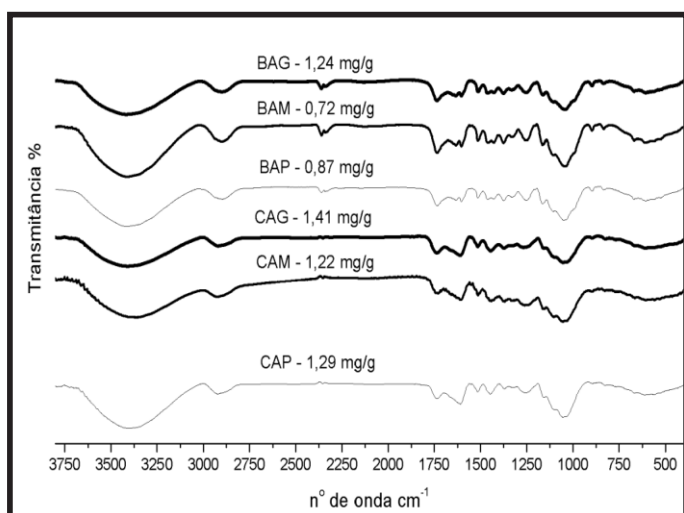
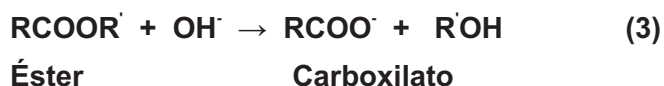


Figura 3: Espectros de IV dos adsorventes obtidos através do tratamento com HCl 0,10 mol.L⁻¹

Comparando-se os espectros presentes na Figura 3 com os da Figura 2, observou-se que não houve alteração significativa devido ao tratamento ácido. Os espectros BAs sofreram maiores alterações (comparando o conjunto BA da Figura 3 com o BD da Figura 2), onde houve sutil diminuição das bandas em 1734 cm⁻¹ em relação as bandas em 1635 cm⁻¹, podendo-se inferir que a solução ácida causou hidrólise das ligações ésteres gerando grupos carboxílicos que interagem mais fortemente com cátions metálicos.

Espectros IV: Tratamento com NaOH 0,10 mol.L⁻¹

Neste conjunto de espectros da Figura 4, comparando-se com os conjuntos anteriores (Figuras 2 e 3), fica evidente a transformação ocorrida no material lignocelulósico devido ao tratamento com NaOH 0,10 mol.L⁻¹. Sabe-se que uma solução básica provoca reações de saponificação nos grupos ésteres gerando carboxilatos segundo a reação representada pela equação (3).



Por isso as bandas em 1734 cm⁻¹ (atribuídas a grupos ésteres) foram substancialmente reduzidas em relação as bandas em 1635 cm⁻¹ (atribuídas aos carboxilatos).

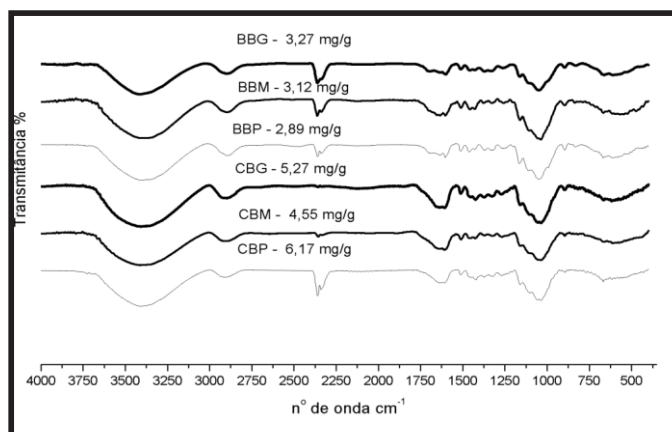


Figura 4. Espectros de IV dos adsorventes obtidos através do tratamento com NaOH 0,10 mol.L⁻¹

Cada espectro deste conjunto da Figura 4 apresenta maior razão entre a absorção em 1635 cm⁻¹ e a absorção em 1734 cm⁻¹ (A1635/A1734) - tomando-se como linha base a absorção em 1961 cm⁻¹ - quando comparado com os espectros dos adsorventes obtidos por tratamento com água e solução ácida (Figuras 2 e 3). A formação de carboxilatos, evidenciada pelo aumento desta razão, explica os melhores resultados de adsorção alcançados pelos adsorventes obtidos através do tratamento alcalino (BBs e CBs). Comparando-se os espectros da Figura 4, verificou-se que não há diferença entre os tamanhos de partículas porém

quando se comparou os espectros dos adsorventes CBs e BBs observou-se que em geral aqueles apresentaram maiores razões A1635/A1734 e isto explica os melhores resultados de adsorção para estes materiais.

Relação entre capacidade de adsorção e razão A1635/A1734

Através dos espectros (Figuras 2, 3 e 4) determinou-se a razão A1635/A1734 para cada adsorvente e verificou-se que com o aumento da razão A1635/A1734, que indica o aumento de carboxilatos, também se eleva o valor de q , que indica a retenção de cálcio(II) por grama de adsorvente.

Na Figura 5 está o gráfico relacionando a razão A1635/A1734 (abcissas) com os valores q (ordenadas) obtidos para cada adsorvente. O coeficiente de correlação R^2 igual 0,888 mostra que estas grandezas estão fortemente correlacionadas, ou seja, o aumento de carboxilatos, com a diminuição de grupos ésteres devido a reações de saponificação, aumenta o poder de adsorção do material, indicando que aqueles íons são relevantes na retenção de cátions de cálcio. Esta relação também foi encontrada no trabalho de MIN et al. (2004), onde estudou-se a adsorção de Cd(II) em adsorventes feitos através do tratamento alcalino de material lignocelulósico obtido da planta Juniper.

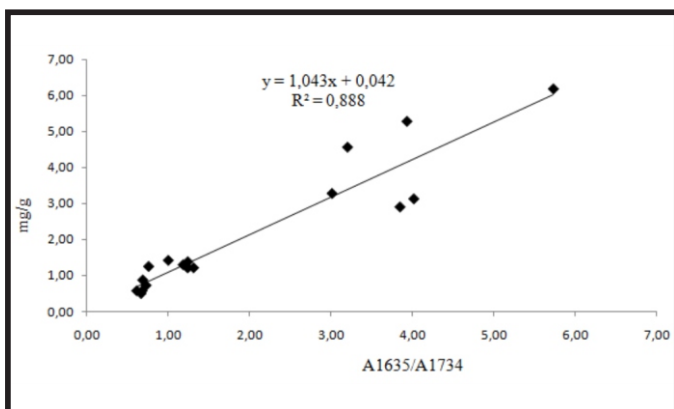


Figura 5: Gráfico que mostra a correlação entre a razão A1635/A1734 e o valor q .

O coeficiente de correlação determinado

naquele trabalho foi de 0,9807. Neste foi de 0,888. Aqui o valor é menor, pois foi obtido de materiais lignocelulósicos diferentes (casca de coco e bagaço de cana), no outro trabalho, os valores de q e A1635/A1734 tem correlação maior, pois foram determinados a partir de adsorventes obtidos de um mesmo material lignocelulósico (planta Juniper) tratado em diferentes concentrações de solução alcalina.

CONCLUSÃO

Os melhores resultados foram alcançados com os adsorventes CBP e BBG com valores de q iguais a 6,17 e 3,27 mg/g e valores de redução de cálcio iguais a 46,29 e 24,52%, respectivamente. Experimentos futuros com tratamentos mais drásticos, envolvendo concentrações mais elevadas de hidróxido de sódio, serão testados para aumentar a eficiência na retenção de cálcio(II).

Adsorventes obtidos a partir da casca de coco apresentaram melhores propriedades de adsorção de cálcio(II) devido a presença de maiores teores de carboxilatos verificados através dos espectros de infravermelho.

Os tratamentos com água destilada e com ácido clorídrico $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentaram os menores resultados. Já o tratamento com NaOH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ obteve-se adsorventes com melhores capacidades de adsorção devido a ocorrência de reações de saponificação que geram carboxilatos, ânions que interagem fortemente com cátions metálicos divalentes.

Há forte evidência de que as interações mais importantes entre o cálcio(II) e os materiais lignocelulósicos estudados ocorrem devido a presença de carboxilatos.

Em estudos posteriores, pretende-se obter adsorventes com maior poder de adsorção nas condições experimentais expostas neste trabalho. Para isso, tratamentos com soluções alcalinas mais concentradas serão avaliadas na obtenção de adsorventes lignocelulósicos.

REFERÊNCIAS

MIN, S. H. et al. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. **Water Research**, v. 38, p. 1289-1295, 2004.

SHIN, E. U.; ROWELL, R. M. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. **Chemosphere**, v. 60, p. 1054-1061, 2005.

DE SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efuente aquoso usando pó de casca de coco verde tratado**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Highly improved chromium(III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1606-1611, 2012.

SHEN, Y. et al. Biosorption of Cr(VI) by coconut choir: Spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 160-165, 2010.

WAHAB, M. A.; HASSINE, R. B.; JELLALI, S. Removal of phosphorus from aqueous solution by Posidonia oceanica fibers using continuous stirring tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.189, p.577-585, 2011.

CAO, W et al. Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation,

characterization and adsorption performance. **Carbohydrate Polymers**. v.85, p.571-577, 2011.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. 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.

SHREVE, R. N.; BRINCK JR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

BEKRI-ABBES; BAYOUDH, S.; BAKLOUT, M. The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic. **Desalination**, v.222, p.81-86, 2008.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de Cálcio(II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, João Pessoa, 2009.

ALTUNDOGAN, H. S. et al. Hardness removal from waters by using acid citric modified pine cone. **Journal of Tawain Institute of Chemical Engineers**, v.000, p.1-7, 2015.

WERKNEH, A. A.; ABAY, A. K.; SENBETA, A. M.; Removal of water hardness causing constituents using alkali modified sugarcane bagasse and coffee husk at Jigjiga city, Ethiopia: A comparative study. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 3, n. 1, p. 7-16, 2015.

Plantando química: determinação do pH do solo de Caxias do Sul e o cultivo de indicadores ácido-base naturais

Planting chemistry: soil pH determination of Caxias do Sul and the cultivation of natural acid-base indicators

Paula De Marco*, Josimar Vargas, Eyji Koike Cuff, Narles Ravel Gomes Lino

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul,
Câmpus Caxias do Sul*

**paula.marco@caxias.ifrs.edu.br*

Submetido em 20/01/2015; Versão revisada em 25/11/2015; Aceito em 30/11/2015

Apresentado por ocasião do 54o CBQ, Natal, novembro de 2014

Resumo

A presente pesquisa aborda o estudo do potencial hidrogeniônico (pH) do solo de Caxias do Sul-RS, a fim de realizar sua medição com materiais alternativos de baixo custo, como suco de repolho roxo e teste adquirido em agropecuária (Labcon Test pH Tropical), bem como corrigi-lo com cinzas de fogão a lenha, servindo de exemplo para instituições que não possuem uma infraestrutura sofisticada. Também é objetivo do trabalho o cultivo hortênsias, que consistem em indicadores ácido-base naturais. Como método, o trabalho foi baseado na obtenção de informações em artigos, na realização de experimentos e de questionários. Discutiu-se como o pH pode ser abordado de maneira interdisciplinar com outras áreas, como Biologia e Geografia. Como resultados, tem-se que os métodos usados são confiáveis, ou seja, o suco de repolho roxo e o teste de agropecuária funcionam. Concluiu-se que os alunos em geral não compreendem a Química com clareza, por apenas memorizarem conceitos e não os relacionarem com o cotidiano.

Palavras-chave: pH de solos, indicadores ácido-base naturais, experimentos.

Abstract

The present research is about the study of the Potencial Hydrogenic (pH) of Caxias do Sul's soil, in order to purpose its measure with cheap and alternative materials, such as purple cabbage and pH tests acquired in agriculture, just as well to correct it with stove firewood ash, being an example for schools that does not have a satisfactory infrastructure. Another aim of this paper is to grow hydrangeas, which are natural acid-base indicators, as well. As a method, this work was based in get information in articles, in experiments and questionnaires. It was discussed how the pH can be deal of an interdisciplinary way with others subjects, such as Biology and Geography. As a result, the methods used are reliable, so, the juice purple cabbage and test sold work. It could be seen that students do not understand Chemistry clearly, because they just memorize the concepts and do not link them with everyday.

Keywords: pH of soil, natural acid-base indicators, experiments.

INTRODUÇÃO

Vive-se em uma sociedade onde a disciplina Química é sinônimo de dificuldade para alunos do ensino médio, pois esses acabam não relacionando o que é aprendido em aula com o seu cotidiano. Em virtude disso, buscam-se cada vez mais métodos alternativos para a realização de experimentos em instituições que não dispõem de laboratórios. É necessário mostrar a esses alunos que o conteúdo visto em sala de aula faz parte da sua rotina e que deve ser feita uma ligação entre a teoria e a prática, permitindo que eles compreendam as transformações químicas que ocorrem no mundo físico de forma abrangente e integrada e, assim, possam ser capazes de julgar com fundamento as informações advindas da tradição cultural, da mídia e da própria escola, além de tomar decisões autônoma e responsavelmente, enquanto indivíduos e cidadãos (DIAS, GUIMARÃES e MERÇON, 2003). As hortênsias, definidas por Rocha (2008) como plantas que se adaptam muito bem aos climas de solo temperado, atraem olhares de turistas. Essas plantas são muito cultivadas nas zonas serranas brasileiras, dentre outras, nas regiões de Porto Alegre, Gramado, Canela, Caxias do Sul, no Rio Grande do Sul. Quimicamente falando, essa planta tem uma característica muito forte, pois é um indicador ácidobase natural e, através da sua coloração, pode-se identificar se o solo é ácido ou básico. Uma considerável parcela dos estudantes não possui conhecimento desse fato, e um dos mais fortes motivos para tal é a falta de questionamentos sobre o mundo que os cerca.

O estudo do pH engloba vários outros conteúdos, como, por exemplo, o deslocamento de equilíbrio químico. Tendo isso em vista, é importante abordar o assunto com calma, pois ele está presente na vida das pessoas, mesmo que não o percebam. Levando em consideração que o Câmpus do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) localizado em Caxias do Sul está desenvolvendo uma interação entre o homem e

a natureza, dar-se-á, por meio desta proposta, a chance de investigar o pH do solo e de fazer as correções necessárias de acidez com métodos alternativos, como o suco de repolho roxo, além de contribuir com o paisagismo do Instituto através do plantio de hortênsias. De acordo com o Engenheiro Agrônomo da EMATER/RS – ASCAR (Associação Sulina de Crédito e Assistência Rural), Odilon Silva da Costa, (COSTA, 2015), “Tendo como objetivo o uso do material visando a determinação do pH do solo com o suco do repolho, a atividade se enquadra no agronegócio (Agricultura)”. Desse modo, nota-se a relevância do trabalho para a Química Industrial, visto que orienta para o cultivo de indicadores ácido-base naturais, além de possibilitar a medição do pH. Fiorucci, Soares e Cavalheiro (2001) explicam a respeito da importância do pH no ambiente industrial: Além disso, em química analítica e industrial, o controle adequado do pH pode ser essencial na determinação das extensões de reações de precipitação e de eletrodeposição de metais, na efetividade de separações químicas, nas sínteses químicas em geral e no controle de mecanismos de oxidação e reações eletrolíticas. (FIORUCCI, SOARES e CAVALHEIRO, 2001).

A pesquisa teve início a partir da preocupação de que os alunos não conseguem correlacionar a teoria e a prática com a Química, e foi visto que isso acontece de fato, pois nem todas as escolas possuem uma boa infraestrutura para aulas práticas e os professores não têm em mãos materiais didáticos de fácil acesso para que os alunos entendam o conteúdo de forma clara e eficaz.

Materiais e Métodos

A primeira parte da pesquisa foi realizada através da leitura de artigos que continham práticas envolvendo a verificação do pH do solo com materiais alternativos e de baixo custo. Com esses dados em mãos realizou-se o experimento de determinação do pH do solo do IFRS Câmpus Caxias do Sul com suco de repolho roxo e teste

adquirido em agropecuária. Após a obtenção dos resultados tabelados, foi feita a correção do solo com cinzas de fogão à lenha, para então realizar o plantio das hortênsias e analisar sua coloração.

Fez-se uma análise da literatura sobre aquilo que já está relatado sobre o tema “pH do solo”, como a característica da acidez natural do solo, sobre novos métodos de medir o pH sem a necessidade de equipamentos de laboratórios. Ainda, foi levantado sobre o desenvolvimento de plantas que são indicadores ácido-base naturais, como as hortênsias, que dependendo do solo em que estão, apresentarão flores com coloração diferente. Assim, os conteúdos de aprendizagem devem partir de temas que permitam a contextualização e a interconexão entre diferentes saberes (ANTUNES et al., 2009). Coletou-se uma amostra de solo do IFRS Câmpus Caxias do Sul, deixando-a secar e realizando uma decantação em seguida, para então realizar medições com o pHmetro digital de bancada (TECNOPON mPa 210) e depois, com o suco de repolho roxo.

Em seguida, realizou-se o segundo experimento, sendo então coletadas amostras de 05 regiões do Câmpus, repetindo o mesmo procedimento (secagem e decantação). Os valores de pH também foram medidos com o pHmetro e com suco de repolho roxo feito em laboratório, com manta de aquecimento e balão de fundo redondo.

No último experimento, foram coletadas 07 amostras: 06 de regiões do Câmpus e outra de uma residência, a fim de ver se havia diferença. Seguiu-se o procedimento já constado, porém, o pH foi medido também com teste adquirido em agropecuária. Analisou-se a cor resultante deste teste com as instruções que o acompanhavam. Esse terceiro experimento teve o pH do solo medido em dois dias diferentes, para ver se havia mudança nos valores.

Com os resultados obtidos, foram testadas técnicas de correção do pH do solo com um método alternativo de baixo custo. O método escolhido foi o

de cinzas de fogão à lenha, pois as cinzas são ricas em potássio e aumentam rapidamente o pH do solo, deixando-o mais alcalino (OLIVEIRA, 2014). Para verificar o funcionamento do teste, duas regiões do solo do IFRS – Câmpus Caxias do Sul foram escolhidas para aplicar a correção e dessa forma, o pH deveria mudar seu caráter de ácido para básico. As colorações alcançadas com o suco de repolho roxo foram comparadas com a literatura, pois, se após misturar as duas soluções (do repolho e da terra) a solução resultante apresentar cor verde, significa que o solo está alcalino; caso apresentar cor avermelhada, indica que então o solo é ácido (VIANEZ, 2012).

Como outro objetivo da pesquisa, foram cultivadas hortênsias, que são plantas que indicam através da cor de suas pétalas se o solo possui caráter ácido ou básico. A hortênsia utilizada estava em solo com caráter ácido e a ele foi adicionada terra alterada com as cinzas de fogão à lenha, com a finalidade de mudar a cor das flores.

Com os resultados obtidos e analisados, elaborou-se uma aula prática de determinação de pH de solo com alunos do segundo ano do curso técnico em Química do IFRS – Câmpus Caxias do Sul. Primeiramente, foi aplicado um questionário para saber do conhecimento deles em relação ao assunto. Na semana seguinte, cada aluno trouxe de sua casa um pouco de terra para determinarem a acidez/basicidade do lugar em que moram e comparar com os colegas. Por fim, realizou-se a prática, conforme segue:

- a) deixar o solo secar;
- b) colocar o solo para decantar com água destilada;
- c) peneirar o solo, para separá-lo da água;
- d) pegar uma quantidade de água decantada e adicionar a ela suco de repolho
- e) pegar 15 mL de água decantada e adicionar 03 gotas da solução reagente. Tampar o tubo e deixar parado por 02 minutos. Após, analisar a cor.

Observação: A água da chuva é ácida e a água da torneira é neutra/básica, contendo minerais. Por

Atualmente estão sendo desenvolvidas atividades para alunos do primeiro ano do IFRS Câmpus Caxias, relacionadas a pH, a indicadores e às hortênsias. Essas atividades irão tornar-se material didático tanto para o IFRS Câmpus Caxias, quanto para escolas do município de Caxias do Sul que não possuem infraestrutura para a realização aulas práticas com os alunos.

Resultados e Discussão

A respeito dos resultados sobre essa pesquisa, tem-se que o assunto pH é interdisciplinar entre Geografia e Biologia. A Geografia está relacionada com o tipo de solo e a Biologia em como as plantas podem indicar o pH do solo.

Foi percebido que a decantação não foi suficiente para separar a terra da água de torneira, resultando em uma mistura de aspecto turvo. Por isso, houve a necessidade de utilizar água destilada nessa etapa; o ocorrido percebe-se na figura 01 e na explicação de Soglia (2013). Assim, mediu-se o pH somente com o pHmetro obtendo o valor igual a 6,0.



Figura 1. Primeiro Experimento de Medição de pH

- Região de onde a terra foi retirada.
- Solo secando na estufa.
- Adição de água para decantação.
- Medição do pH pelo pHmetro de bancada.
- Coloração da amostra após adição do suco de repolho roxo.
- Amostra centrifugada para a melhor visualização da coloração.

Analizando a figura 02, é possível perceber a cor final de cada região do segundo experimento utilizando o suco de repolho roxo. Essa coloração indica o pH do solo do local escolhido. Para compreender a qual pH corresponde cada tonalidade, criou-se a figura 03 com valores do pHmetro digital. Observa-se que os valores da região 4 e 5 são muito próximos, mas as cores são diferentes, isso ocorreu devido a terra 4 ser para plantio e a 5 ser cheia de pedras, não propícia para o cultivo de plantar.



Figura 02 - Coloração final do segundo experimento com 05 regiões

- Coloração da amostra da região 01 com adição do suco de repolho roxo.
- Coloração da amostra da região 02 com adição do suco de repolho roxo.
- Coloração da amostra da região 03 com adição do suco de repolho roxo.
- Coloração da amostra da região 04 com adição do suco de repolho roxo.
- Coloração da amostra da região 05 com adição do suco de repolho roxo.

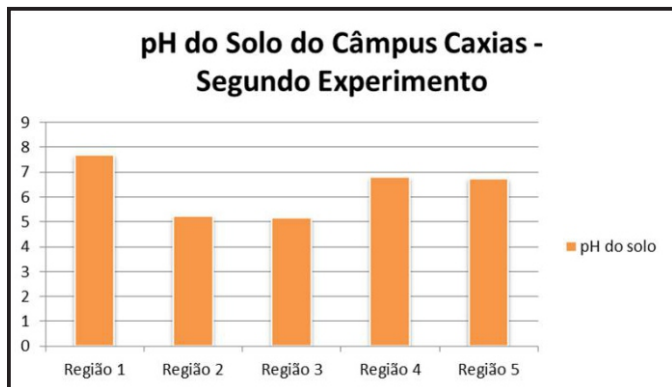


Figura 03 - Valores do pH do Solo pelo pHmetro – segundo experimento

A partir dos experimentos aqui relatados, nota-se que as cores obtidas com o suco de repolho roxo (figura 04) conferem com as cores da escala de repolho roxo usada como parâmetro, conforme a figura 05, além de conferirem com o resultado do pHmetro. Na figura 04, também são apresentados os resultados realizados com o teste de agropecuária.

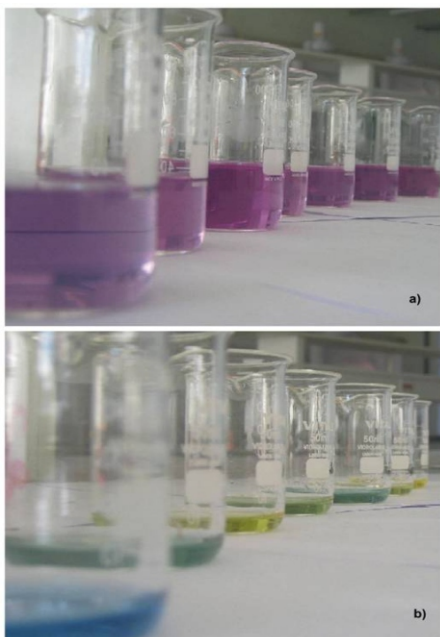


Figura 04 - Coloração com suco de repolho roxo e teste de agropecuária

- Coloração das amostras com suco de repolho roxo.
- Coloração das amostras com teste adquirido em agropecuária.

Quando o experimento com 06 regiões do IFRS Câmpus Caxias e uma região da residência foi realizado, constatou-se, a partir das figuras 04 e 05, que o solo de menor valor em termos do pH era o da

residência (região 07). Essa diferença é notável na figura 06 e a média desses valores na figura 07.



Figura 05 - Escala do pH a partir do suco de repolho roxo

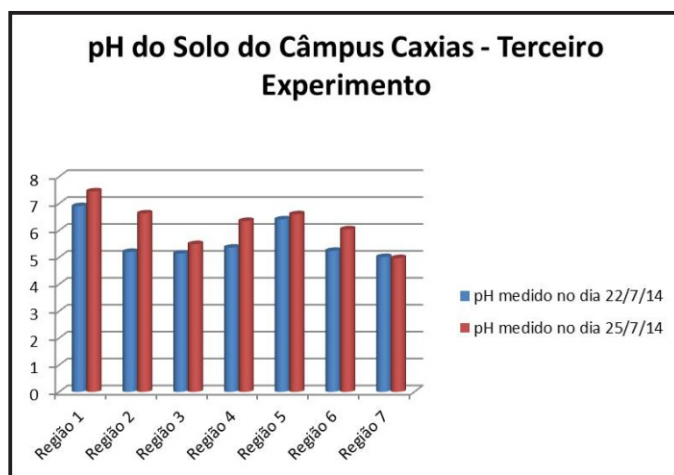


Figura 06 - Valores do pH do solo pelo pHmetro em dias distintos

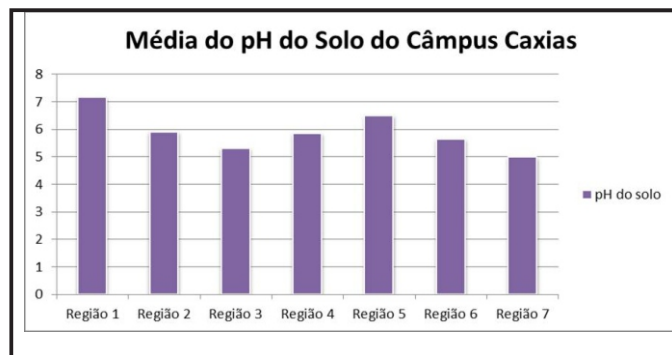


Figura 07 - Média do pH do solo, com base na figura 06.

A figura 08 apresenta o resultado da medição do pH do solo das respectivas regiões 02 e 03, após aplicação das cinzas. Com isso, pode-se verificar que as cinzas corrigem o pH do solo, visto que a coloração ficou verde, o que indica que o solo tornou-se alcalino, como estudado por Vianez (2012). Essa afirmação também é constatada pela medição no pHmetro, visto que obteve valores de pH 9,75 e 9,86, respectivamente, para a região 02 e 03.

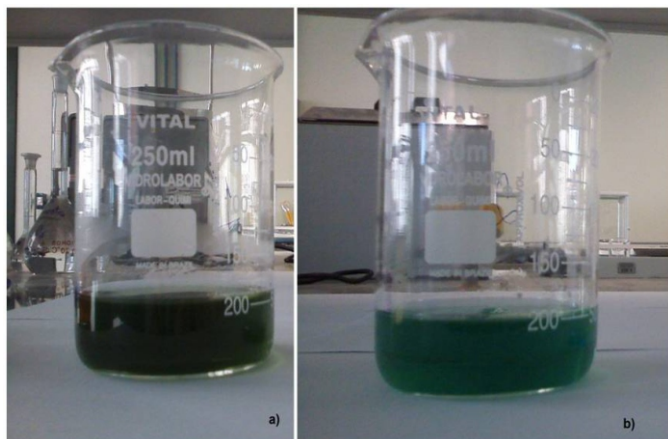


Figura 08 - Coloração do pH do solo corrigido

- a) Coloração do pH do solo corrigido para a região 02.
- b) Coloração do pH do solo corrigido para a região 03.

Além de que o pH medido com suco de repolho roxo e com o teste adquirido em agropecuária confere com a medição do pHmetro digital, o que indica que os testes alternativos são válidos. A hortênsia, que havia falecido, recuperou-se depois que seu galho foi cortado e então, suas pétalas mudaram de cor, sendo observado na figura 10.



Figura 09 - Coloração da hortênsia modificada em laboratório

Contribuiu-se com o jardim do IFRS Câmpus Caxias, através de hortênsias, cuja coloração foi

mudada de cor em seu ambiente natural. Observase tons de rosa, devido ao pH alcalino, na figura 05.

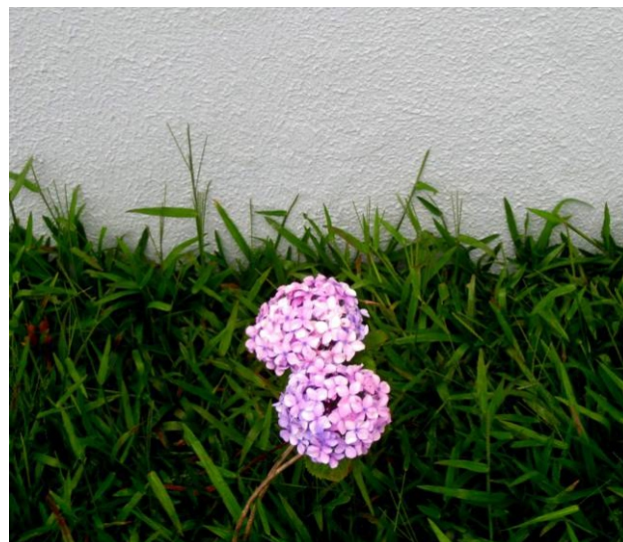


Figura 10: Coloração da hortênsia modificada no próprio ambiente

Com a aula prática realizada, os alunos tiveram a oportunidade de perceber que, mesmo morando todos na mesma cidade, o pH não é o mesmo em todas as regiões. Assim, conseguiu-se compartilhar a descoberta obtida pela pesquisa.

Conclusão

A partir do trabalho realizado, conclui-se que há vários métodos alternativos para a realização de aulas práticas sem o uso de laboratório. Destacam-se os métodos alternativos para determinação de pH, uma vez que a cor desperta curiosidade da parte dos alunos para estudarem Química. Salienta-se a necessidade de que os professores precisam fazer uma ponte entre a teoria e a prática, para situar o aluno que o conteúdo visto em aula aparece no cotidiano, além de o aluno precisar fazer a interação entre homem e natureza, para saber o que está acontecendo com o ambiente em que vive. Além disso, a pesquisa também foi importante para a área da Química Industrial, voltada ao plantio e cultivo de indicadores ácido-base, além da possibilidade de determinação do pH. De uma forma geral, finaliza-se que é necessário divulgar que a Química não é uma parte e sim um todo, por isso está presente tanto na natureza, quanto na sociedade.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, Márjore et al. pH do Solo. **Química Nova na Escola**, vol. 31, n. 4, nov. 2009.

COSTA, Odilon S. **Solicitações – pH Solos**. [mensagem pessoal] Mensagem recebida por <plantec@emater.tche.br> em 05 mar. 2015.

DIAS, Marcelo V.; GUIMARÃES, Pedro I. C.; MERÇON, Fábio. Corantes Naturais como Indicadores de pH. **Química Nova na Escola**, n. 17, maio. 2003.

FIORUCCI, Antonio Rogério; SOARES, Márlon Herbert Flora Barbosa; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. O conceito de solução tampão. **Química Nova na Escola**, n. 13, maio. 2001.

OLIVEIRA, Juliana. **Adubação – Adubo orgânico e Adubo químico**. Agosto, 2014. Disponível em: <<http://jardinet.blogspot.com.br/2013/09/adubacao-aduboorganicoe-aduboquimico.html>> Acesso em: 02 set. 2014.

ROCHA, Edmundo F. D. **Hortênsias em Campos do Jordão**. Dezembro, 2008. Disponível em: <<http://www.camposdojordaocultura.com.br/cat>

[egoria det.asp?id_cat=57&Categoria=Hort%EAnsias+em+Campos+do+Jord%E3o>](#) Acesso em: 09 ago. 2014

SILVA, Ronaldo L. **Indicadores Ácido/Base – Extrato de Repolho Roxo**. Março, 2014.

Disponível em: <<http://quimicaensinada.blogspot.com.br/2014/03/indicadores-acidobaseextratode.html>> Acesso em: 09 ago. 2014.

SOGLIA, Sibeles. **Conheça a diferença entre os tipos de água presentes no nosso dia a dia**. Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://noticias.uol.com.br/saude/ultimasnoticias/redacao/2013/01/28/conhecaosprincipaistiposde-aguaquefazempartede-nossodiaadia.htm>> Acesso em: 08 jul. 2014.

VIANEZ, João. **Medidor de pH do solo caseiro**. Junho, 2012. Disponível em: <<http://jardimepaisagem.blogspot.com.br/2012/06/medidordephdosolo-caseiro.html>> Acesso em: 10 jul. 2014.

NOVAS NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS À REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

(aprovadas pelo Conselho Editorial em 14 de setembro de 2014)

A Revista de Química Industrial (RQI) publica artigos técnico-científicos relacionados à área industrial e à pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I), inclusive o desenvolvimento de técnicas analíticas. Também publica resenhas de livros e outros tópicos das áreas de engenharia química e da química industrial.

Serão aceitos estudos de caso quando contribuírem para aumentar o entendimento acerca de aspectos como riscos à saúde, impactos ambientais, ecoeficiência, emprego de novos materiais etc.

São também bem-vindos artigos versando sobre Educação e História da Química que estabeleçam um elo com a área industrial.

INSTRUÇÕES GERAIS

a) A submissão de um artigo à RQI implica que ele não foi previamente publicado, salvo na forma de resumo ou parte de um trabalho acadêmico (monografia, dissertação, tese), não está sendo submetido simultaneamente a outra revista e não será submetido futuramente, caso aceito para publicação na RQI. Subentende-se que o autor responsável pela submissão tem o consentimento dos demais coautores e das respectivas instituições a que pertençam. Os autores ficam desde já cientes de que todos os direitos autorais do artigo submetido pertencerão à Associação Brasileira de Química, caso o mesmo seja aceito para publicação.

b) Os artigos poderão ser escritos em Português ou Inglês. No caso de artigos em língua inglesa, o texto que não possuir qualidade mínima apropriada a uma publicação em periódico será devolvido aos autores.

c) Todos os artigos devem ser digitados em fonte Arial corpo 11, espaçamento 1,5 entre linhas, margens 2,5 cm e alinhamento justificado. O arquivo deve estar em um dos formatos .doc, .docx ou .rtf e não pode conter qualquer tipo de marcação.

d) A primeira página deverá conter na parte superior o título do artigo (em português e inglês), os nomes completos dos autores e suas respectivas instituições de vínculo (nome e endereço completo, incluindo cidade, estado e país). O autor responsável pelo artigo deve incluir um e-mail de contato. A seguir, deverá constar o resumo, limitado a 150 palavras, três palavras-chave (separadas por vírgulas) e a tradução de ambos para a língua inglesa (abstract, keywords). O resumo deve citar sucintamente o propósito do artigo, os resultados mais relevantes e as conclusões principais.

e) Os artigos submetidos devem enquadrar-se em uma das categorias abaixo:

Artigo completo: refere-se a estudos completos e inéditos. Deve ser estruturado de acordo com a ordem: Introdução - Materiais e métodos - Resultados e discussão – Conclusões – Agradecimentos - Referências.

Comunicação: também se refere a estudo inédito, mas com uma quantidade reduzida de dados experimentais que, contudo, possuem impacto significativo para justificar uma publicação.

Nota técnica: seção destinada à divulgação de métodos analíticos, técnicas laboratoriais ou industriais e aparelhagens desenvolvidas pelos autores do artigo. Deve seguir a mesma estrutura apresentada para os artigos completos.

Revisão: serve à divulgação do estado da arte de uma determinada área da química pertinente ao escopo da RQI.

Opinião: pesquisadores e profissionais renomados de uma determinada área da química abrangida pela RQI podem, a exclusivo convite do Editor, ser convidados a redigir um artigo versando sobre pontos específicos de suas áreas, tais como: política industrial, perspectivas econômicas, mercado de trabalho, investimentos em P&D&I etc.

Para a preparação de seu artigo, a íntegra das normas de submissão pode ser consultada acessando <http://www.abq.org.br/rqi/instrucoes-para-submissao-de-artigos-tecnicos-cientificos.html>.