

**CURSO: “QUALIDADE DAS
ÁGUAS E POLUIÇÃO:
ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS”**

AULA 8

FERRO, MANGANÊS E METAIS PESADOS EM ÁGUAS

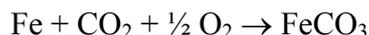
Prof. Dr. Roque Passos Piveli

AULA 8: FERRO, MANGANÊS E METAIS PESADOS EM ÁGUAS

1. Ferro em Águas

1.1. Fontes de ferro nas águas

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água, conforme a reação:



O carbonato ferroso é solúvel e frequentemente é encontrado em águas de poços contendo elevados níveis de concentração de ferro.

Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens. Também poderá ser importante a contribuição devida a efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido.

Nas águas tratadas para abastecimento público, o emprego de coagulantes à base de ferro provoca elevação em seu teor.

1.2. Formas em que o ferro pode se apresentar nas águas

Basicamente, o ferro pode se apresentar nas águas nos estados de oxidação Fe^{+2} e Fe^{+3} . O íon ferroso (Fe^{+2}) é mais solúvel do que o férrico (Fe^{+3}). Portanto, os inconvenientes que o ferro traz às águas devem ser atribuídos principalmente ao ferro “ferroso”, que, por ser mais solúvel, é mais freqüente. Quando se pretende determinar apenas a fração solúvel, as amostras de água são filtradas antes de serem submetidas à determinação da concentração de ferro. Este parâmetro é denominado “ferro solúvel”. É também comum o uso da expressão “ferro coloidal”, pois as partículas de ferro podem apresentar tal comportamento na água.

1.3. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

O ferro, apesar de não se constituir em um tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público de água. Confere cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade, tendo sido estabelecida a concentração limite de 0,3 mg/L na Portaria 36 do Ministério da Saúde. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. No Estado de São Paulo, estabelece-se o limite de 15 mg/L para concentração de ferro solúvel em efluentes descarregados na rede coletora de esgotos seguidos de tratamento (Decreto n° 8468).

No tratamento de águas para abastecimento, deve-se destacar a influência da presença de ferro na etapa de coagulação e floculação. As águas que contêm ferro caracterizam-se por apresentar cor elevada e turbidez baixa. Os flocos formados geralmente são pequenos, ditos “pontuais”, com velocidade de sedimentação muito baixa. Em muitas estações de tratamento de água este problema só é resolvido mediante a aplicação de cloro, a chamada pré-cloração. Através da oxidação do ferro pelo cloro, os flocos tornam-se maiores e a estação passa a apresentar um funcionamento aceitável. No entanto, é conceito clássico que, por outro lado, a pré-cloração de águas deve ser evitada, pois, em caso da existência de certos compostos orgânicos chamados precursores, o cloro reage com eles formando trihalometanos, associados ao desenvolvimento do câncer.

1.4. Determinação da concentração de ferro em águas

O ferro é determinado em água através de método espectrofotométrico, através de reação de complexação com a ortofenantrolina, que reage com o ferro ferroso produzindo um complexo avermelhado, obedecendo a Lei de Beer-Lambert, podendo-se fazer calibração em espectrofotômetro com leituras a 530 nm.

Para a determinação de Fe^{+2} , basta se adicionar a ortofenantrolina (1,10 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$) e acetato de amônio às amostras e às diluições da solução-padrão de ferro (geralmente se emprega o sulfato ferroso amoniacal como solução-padrão), lendo-se o valor da absorvância correspondente no comprimento de onda adotado. Ocorrem, neste método, interferências de cor e turbidez e da presença de agentes oxidantes.

Quando se deseja determinar a concentração de ferro total ou de ferro trivalente, há a necessidade de se proceder à redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} , antes da determinação espectrofotométrica propriamente dita. Esta redução é feita adicionando-se hidroxilamina em meio ácido ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) à amostra, sob aquecimento em chapa, controlando-se a reação pela quantidade de amostra evaporada.

Existem no mercado atualmente “kits” colorimétricos que permitem um resultado aproximado através de comparação visual.

1.5. Remoção de ferro

Os processos mais comuns de remoção de ferro em águas baseiam-se na oxidação $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$, seguida da precipitação do Fe^{+3} . O processo de oxidação mais simples é realizado através de aeração, empregando-se aeradores de cascata, de tabuleiro ou bocais que lançam jatos de água para a atmosfera. Em geral a aeração não é suficiente para produzir bons resultados, necessitando-se empregar um oxidante químico forte, normalmente o hipoclorito de sódio ou outro composto clorado. O uso de polieletrólitos pode causar uma melhoria na eficiência do processo.

2. Manganês nas Águas

O comportamento do manganês nas águas é muito semelhante ao do ferro em seus aspectos os mais diversos, sendo que a sua ocorrência é mais rara. O manganês desenvolve coloração negra na água, podendo-se se apresentar nos estados de oxidação Mn^{+2} (forma mais solúvel) e Mn^{+4} (forma menos solúvel).

A concentração de manganês menor que 0,05 mg/L geralmente é aceitável em mananciais, devido ao fato de não ocorrerem, nesta faixa de concentração, manifestações de manchas negras ou depósitos de seu óxido nos sistemas de abastecimento de água.

3. Metais Pesados em Águas

3.1. Definição

Metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22. Também podem ser definidos por sua singular propriedade de serem precipitados por sulfetos. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana.

3.2. Fontes de metais pesados nas águas naturais

Os metais pesados surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústria de petróleo.

3.3. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

Os metais pesados constituem contaminantes químicos nas águas, pois em pequenas concentrações trazem efeitos adversos à saúde. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito caros. Os metais pesados constituem-se em padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 36 do Ministério da Saúde. Devido aos prejuízos que, na qualidade de tóxicos, podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou de sistemas de tratamento biológico de esgotos, são também padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto na do Estado de São Paulo. Nesta última, são definidos limites para as concentrações de metais pesados em efluentes descarregados na rede pública de esgotos seguidos de estação de tratamento de

forma diferenciada dos limites impostos para os efluentes lançados diretamente nos corpos receptores, que são mais rígidos.

Nas águas naturais, os metais podem se apresentar na forma de íons hidratados de complexos estáveis (como os formados com ácido húmico e fúlvico), de partículas inorgânicas formando precipitados (como, por exemplo, os precipitados de hidróxidos e sulfetos metálicos) que se mantêm em suspensão, podem ser absorvidos em partículas em suspensão que se mantêm na massa líquida, ou se misturam nos sedimentos do fundo. Podem também ser incorporados por organismos vivos. Os caminhos preferenciais pelos quais os metais são transportados na água dependem de diversos fatores de naturezas físicas, químicas e biológicas. De uma maneira geral, as águas que recebem efluentes contendo metais pesados apresentam concentrações elevadas destes no sedimento de fundo. Quando lamas insolúveis contendo metais são lançadas em grandes quantidades, estes podem sofrer transformações químicas inclusive sob ações biológicas, sendo lançados lentamente na corrente líquida.

Alguns metais pesados como o chumbo, por exemplo, podem ser absorvidos através das raízes das plantas e se acumularem nas folhas, sendo devolvidos para as águas quando estas se desprendem.

Os metais pesados atingem o homem através da água, do ar e do sedimento, tendendo a se acumular na biota aquática. Alguns metais são acumulados ao longo da cadeia alimentar, de tal forma que os predadores apresentam as maiores concentrações. No entanto, os invertebrados são os organismos que apresentam concentrações mais elevadas. O chumbo e o cádmio solúvel se acumulam preferencialmente em macroinvertebrados, fito e zooplâncton e em peixes. O mercúrio solúvel se acumula mais intensamente em peixes.

As características gerais dos principais metais pesados são apresentadas a seguir:

a) Chumbo

O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos, nestes últimos, naturalmente, por contaminação e na embalagem. Está presente na água devido às descargas de efluentes industriais como, por exemplo, os efluentes das indústrias de acumuladores (baterias), bem como devido ao uso indevido de tintas e tubulações e acessórios à base de chumbo. Constitui veneno cumulativo, provocando

um envenenamento crônico denominado saturnismo, que consiste em efeito sobre o sistema nervoso central com conseqüências bastante sérias.

O chumbo é padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível de 0,05 mg/L pela Portaria 36 do Ministério da Saúde, mesmo valor adotado nos Estados Unidos. No entanto, naquele país, estudos estão sendo conduzidos no sentido de reduzir o padrão para 0,01 mg/L. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. Nestes, para as classes mais exigentes os valores estabelecidos são tão restritivos quanto os próprios padrões de potabilidade, prevendo-se que o tratamento convencional de água não remove metais pesados consideravelmente. Aos peixes, as doses fatais, no geral, variam de 0,1 a 0,4 mg/L, embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg/L. Outros organismos (moluscos, crustáceos, mosquitos quironomídeos e simulídeos, vermes oligoquetos, sanguessugas e insetos tricópteros) desaparecem após a morte dos peixes, em concentrações superiores a 0,3 mg/L. A ação sobre os peixes é semelhante à do níquel e do zinco.

b) Bário

O bário pode ocorrer naturalmente na água, na forma de carbonatos em algumas fontes minerais. Decorre principalmente das atividades industriais e da extração da bauxita. Não possui efeito cumulativo, sendo que a dose fatal para o homem é considerada de 550 a 600 mg. Provoca efeitos no coração, constrição dos vasos sanguíneos elevando a pressão arterial e efeitos sobre o sistema nervoso. O padrão de potabilidade é 1,0 mg/L (Portaria 36).

Os sais de bário são utilizados industrialmente na elaboração de cores, fogos de artifício, fabricação de vidro, inseticidas, etc..

c) Cádmio

O cádmio se apresenta nas águas naturais devido às descargas de efluentes industriais, principalmente as galvanoplastias. É também usado como inseticida. Apresenta efeito agudo, sendo que uma única dose de 9,0 gramas pode levar à morte e efeito crônico, pois concentra-se nos rins, no fígado, no pâncreas e na tireóide. O cádmio não apresenta nenhuma qualidade, pelo menos conhecida até o presente, que o torne benéfico ou essencial para os seres vivos. Estudos feitos com animais demonstram a possibilidade de causar anemia, retardamento de crescimento e morte. O

padrão de potabilidade é fixado pela Portaria 36 em 0,005 mg/L. O cádmio ocorre na forma inorgânica, pois seus compostos orgânicos são instáveis; além dos malefícios já mencionados, é um irritante gastrointestinal, causando intoxicação aguda ou crônica sob a forma de sais solúveis. A literatura, no entanto, registra o caso de quatro pessoas que, por longo tempo, ingeriram água com teor de 0,047 mg/L de cádmio, nada apresentando de sintomas adversos. No Japão, um aumento de concentração de cádmio de 0,005 mg/L a 0,18 mg/L, provocado por uma mina de zinco, causou a doença conhecida como “Doença de Itai –Itai”. A ação do cádmio sobre a fisiologia dos peixes é semelhante às do níquel, zinco e chumbo.

d) Arsênio

Traços deste metalóide são encontrados em águas naturais e em fontes termais. É usado como inseticida, herbicida, fungicida, na indústria da preservação da madeira e em atividades relacionadas com a mineração e com o uso industrial de certos tipos de vidros, tintas e corantes. É encontrado em verduras e frutas. Em moluscos, até 100 mg/Kg, sendo que a ingestão de 130 mg é fatal. Apresenta efeito cumulativo, sendo carcinogênico. O padrão de potabilidade é 0,05 mg/L, estabelecido pela Portaria 36 do Ministério da Saúde.

e) Selênio

Este não-metal se apresenta nas águas devido às descargas de efluentes industriais. É tóxico tanto para o homem quanto para os animais. Provoca a chamada “doença alcalina” no gado, cujos efeitos são permanentes. Aumenta a incidência de cáries dentárias e suspeita-se que seja potencialmente carcinogênico, de acordo com os resultados de ensaios feitos com cobaias. O padrão de potabilidade é 0,01 mg/L (Portaria 36).

f) Cromo hexavalente

O cromo é largamente empregado nas indústrias, especialmente em galvanoplastias, onde a cromeação é um dos revestimentos de peças mais comuns. Pode ocorrer como contaminante de águas sujeitas a lançamentos de efluentes de curtumes e de circulação de águas de refrigeração, onde é utilizado para o controle da corrosão. A forma hexavalente é mais tóxica do que a trivalente. Produz efeitos corrosivos no

aparelho digestivo e nefrite. O padrão de potabilidade fixado pela Portaria 36 é 0,05 mg/L.

g) Mercúrio

O mercúrio é largamente utilizado no Brasil nos garimpos, no processo de extração do ouro (amálgama). O problema é em primeira instância ocupacional, pois o próprio garimpeiro inala o vapor de mercúrio, mas, posteriormente, torna-se um problema ambiental, pois normalmente nenhuma precaução é tomada e o material acaba por ser descarregado nas águas. Casos de contaminação já foram identificados na região do Pantanal, no norte brasileiro e em outras. O mercúrio é também usado em células eletrolíticas para a produção de cloro e soda e em certos praguicidas ditos mercuriais. Pode ainda ser usado em indústrias de produtos medicinais, desinfetantes e pigmentos.

É altamente tóxico ao homem, sendo que doses de 3 a 30 gramas são fatais. Apresenta efeito cumulativo e provoca lesões cerebrais. É bastante conhecido o episódio de Minamata no Japão, onde grande quantidade de mercúrio orgânico, o metil mercúrio, que é mais tóxico que o mercúrio metálico, foi lançada por uma indústria, contaminando peixes e habitantes da região, provocando graves lesões neurológicas e mortes. O padrão de potabilidade fixado pela Portaria 36 do Ministério da Saúde é de 0,001 mg/L. Os efeitos sobre os ecossistemas aquáticos são igualmente sérios, de forma que os padrões de classificação das águas naturais são também bastante restritivos com relação a este parâmetro.

h) Níquel

O níquel é também utilizado em galvanoplastias. Estudos recentes demonstram que é carcinogênico. Não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel; todavia, assim como para outros íons metálicos, é possível mencionar que, em soluções diluídas, estes elementos podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes. Assim, o espaço inter-lamelar é obstruído e o movimento normal dos filamentos branquias é bloqueado. O peixe, impedido de realizar as trocas gasosas entre a água e os tecidos branquias, morre por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (níquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce.

i) Zinco

O zinco é também bastante utilizado em galvanoplastias na forma metálica e de sais tais como cloreto, sulfato, cianeto, etc.. A presença de zinco é comum nas águas naturais, excedendo em um levantamento efetuado nos EUA a 20 mg/L em 95 dos 135 mananciais pesquisados. O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de 5,0 mg/L, confere sabor à água e uma certa opalescência às águas alcalinas. Os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes são muito conhecidos, assim como sobre as algas. A ação desse íon metálico sobre o sistema respiratório dos peixes é semelhante à do níquel, anteriormente citada. As experiências com outros organismos aquáticos são escassas. Entretanto, é preciso ressaltar que o zinco em quantidades adequadas é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença. A deficiência do zinco nos animais pode conduzir ao atraso no crescimento. Nos EUA, populações consumindo águas com 11 a 27 mg/L não tiveram constatada qualquer anormalidade prejudicial à saúde. Os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam 5,0 mg/L como o valor máximo permissível.

j) Alumínio

O alumínio é abundante nas rochas e minerais, sendo considerado elemento de constituição. Nas águas naturais doces e marinhas, entretanto, não se encontra concentrações elevadas de alumínio, sendo esse fato decorrente da sua baixa solubilidade, precipitando-se ou sendo absorvido como hidróxido ou carbonato. Nas águas de abastecimento e residuárias, aparece como resultado do processo de coagulação em que se emprega sulfato de alumínio. Aparece nas frutas e em outros vegetais em concentrações superiores a 3,7 mg/kg e em alguns cereais em quantidades maiores que 15 mg/kg. O total de alumínio na dieta normal é estimado de 10 a 100 mg/dia. Pequenas quantidades de alumínio do total ingerido são absorvidas pelo aparelho digestivo e quase todo o excesso é evacuado nas fezes. O total de alumínio presente no organismo adulto é da ordem de 50 a 150 mg. Não é considerado tóxico ou prejudicial à saúde, tanto que não está incluído em nenhum padrão de qualidade de águas para abastecimento público. Apesar disso, existem estudos que o associam à ocorrência do mal de Alzheimer.

l) Estanho

O estanho (Sn) é um dos metais usuais, de cor branca, relativamente leve e muito maleável. O estanho é inalterável ao ar e encontrado na natureza, sobretudo sob a forma de óxidos. Este metal apresenta baixa solubilidade em águas, mesmo com aquecimento. Em soluções concentradas de hidróxidos alcalinos, reage despreendendo hidrogênio. Praticamente não existe bibliografia sobre a sua toxicidade aos organismos aquáticos, bem como quanto aos seus possíveis efeitos à saúde humana.

m) Prata

A prata ocorre em águas naturais em concentrações baixas, da ordem de 0 a 2,0 $\mu\text{g/L}$, pois muitos de seus sais são pouco solúveis; a não ser no caso de seu emprego como substância bactericida ou bacteriostática, ou ainda em processos industriais, esse elemento não é muito abundante nas águas. A prata tem ação oligodinâmica, assim como o cobre. Esse elemento é cumulativo, não sendo praticamente eliminado do organismo. A dose letal para o homem é de 10 g como nitrato de prata. A ação da prata sobre a fauna ictiológica é semelhante às do zinco, níquel, chumbo e cádmio.

n) Cobre

O cobre ocorre geralmente nas águas, naturalmente, em concentrações inferiores a 20 $\mu\text{g/L}$. Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde e confere sabor às águas. Segundo pesquisas efetuadas, é necessária uma concentração de 20 mg/L de cobre ou um teor total de 100 mg/L por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado. No entanto, concentrações de 5 mg/L tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido. Interessante é notar, todavia, que o trigo contém concentrações variáveis de 190 a 800 mg/kg de cobre, a aveia 40 a 200 mg/kg, a lentilha 110 a 150 mg/kg e a ervilha de 13 a 110 mg/kg. As ostras podem conter até 2000 mg/kg de cobre. O cobre em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue, facilitando a cura de anemias. Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Assim, trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros, morrem em dosagens de 0,5 mg/L. Os peixes morrem pela coagulação do muco das

brânquias e consequente asfixia (ação oligodinâmica). Os microrganismos perecem em concentrações superiores a 1,0 mg/L. O cobre aplicado em sua forma de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em dosagens de 0,5 mg/L é um poderoso algicida. O Water Quality Criteria indica a concentração de 1,0 mg/L de cobre como máxima permissível para águas reservadas para o abastecimento público.

3.4. Determinação da concentração de metais pesados em águas

Todos os metais pesados podem ser quantificados em água através de fotometria de chama, por espectrofotometria de absorção ou emissão atômica e por meio de métodos clássicos da química analítica, como os colorimétricos. A escolha do método a ser usado depende do grau de precisão necessário, do número de amostras a serem processadas e, obviamente, da disponibilidade dos recursos materiais e humanos.

O método mais usual para a determinação de metais pesados em amostras de água é a espectrofotometria de absorção atômica por chama, com pré-tratamento das amostras, que consiste em uma digestão química para a remoção de matéria orgânica. Nesta digestão são empregadas misturas de ácidos, como sulfúrico e nítrico, nítrico e clorídrico ou nítrico e perclórico. Recentemente, tem-se recomendado a pré-digestão das amostras com o emprego de microondas, uma vez que a digestão ácida não remove totalmente a matéria orgânica e provoca a perda de metais por volatilização.

A absorção atômica é uma técnica altamente versátil para a determinação química de diversos elementos metálicos e alguns não metálicos. Para a determinação direta da concentração de um elemento por absorção atômica, devem ser considerados quatro componentes fundamentais do equipamento:

- Fonte luminosa de linhas definidas e intensas, que emita radiação ressonante característica do elemento a ser determinado.
- Sistema atomizador, para atomizar a amostra na chama.
- Monocromador, que isole a linha de ressonância de outras linhas que emita a fonte.
- Sistema detetor, que converta a radiação luminosa em corrente elétrica que, uma vez convenientemente amplificada, possa ser lida no instrumento indicador.

A função do atomizador é converter a amostra em vapor atômico. Geralmente uma chama aquece e excita os átomos para a absorção. O atomizador e a chama são posicionados entre a fonte luminosa e o monocromador. O vapor atômico absorve parte da radiação ressonante emitida pela fonte, geralmente uma lâmpada de

cátodo oco, cuja absorção da intensidade de radiação pela amostra é proporcional à concentração do analito, isto é, de acordo com a lei de Beer - Lambert.

A absorção atômica com forno de grafite é, provavelmente, um dos mais sensíveis métodos capaz de determinar elementos na faixa de picogramas (10^{-12} gramas). Em muitos casos, evita-se o pré-tratamento da amostra, eliminando-se os problemas de contaminação provenientes dessa fase.

Na espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite trabalha-se com um volume de amostra normalmente na faixa de dez a cem microlitros, injetado em um orifício existente no centro de um tubo de grafite ou depositado numa plataforma acondicionada nesse tubo. O tubo de grafite, que é construído de grafite de alta densidade, está contido em dois anéis de grafite. A alíquota da amostra, quando colocada no tubo de grafite, passa por vários estágios de aquecimento, denominados secagem, pirólise ou carbonização e atomização. Para cada uma dessas etapas, aplica-se uma voltagem adequada nos anéis cilíndricos. Controlando-se a corrente elétrica que flui pelos anéis e, conseqüentemente, pelas paredes do tubo ou da plataforma, pode-se obter a temperatura desejada para cada uma das etapas, até um máximo de 3.000°C . As temperaturas utilizadas nessas fases dependerão da matriz e do elemento que se determina. A temperatura externa do forno é mantida a nível seguro por circulação de água ao redor do sistema de grafite. Internamente, devido às altas temperaturas alcançadas, evita-se a oxidação do tubo de grafite pelo ar e sua conseqüente destruição, fluindo gás inerte, normalmente argônio, controlando ainda o efeito da matriz. O gás interno é introduzido pelas extremidades abertas do tubo de grafite e escapa pelo seu orifício central. O fluxo desse gás é interrompido depois de cada medida para que se possa introduzir a próxima amostra.

Na etapa de atomização, este fluxo é interrompido e pode-se utilizar um pequeno fluxo de gás, normalmente 50 mL por minuto. A interrupção desse fluxo na atomização é fator importante na sensibilidade do método. Um fluxo de gás externo, normalmente argônio, elimina eficientemente os materiais da matriz volatilizados durante a etapa de pirólise ou de carbonização da amostra (PERKIN-ELMER, 1984).

A amostra no forno de grafite é aquecida em uma seqüência programada de temperatura e tempo. Em cada temperatura programada há um desdobramento do tempo em tempo de rampa – a temperatura passa para um outro valor rapidamente, e tempo de espera – a temperatura permanece um tempo mais longo antes de atingir uma outra fase do aquecimento da amostra.

A primeira etapa do aquecimento é a secagem da amostra. Ela é normalmente desdobrada em duas, sendo que na primeira utiliza-se uma temperatura menor que o ponto de ebulição da matriz e, na segunda, a temperatura é maior que o ponto de ebulição da matriz. Controla-se esta fase observando-se o aquecimento com um espelhinho de dentista colocado na janela de quartzo por onde penetra luz monocromática proveniente da lâmpada de catodo oco, para que se possa verificar se não está ocorrendo espalhamento da amostra para fora do tubo.

O segundo estágio de aquecimento é o de pirólise ou pré-atomização. Neste momento, todo material orgânico ou qualquer matriz é carbonizado. Esta etapa é de fundamental importância porque elimina em grande parte as interferências. Deve-se tomar cuidado para que a temperatura não cause a volatilização do analito, antes da sua determinação na etapa de atomização.

A fase seguinte é a de atomização com uma temperatura alta o suficiente para atomizar o analito e produzir a absorção atômica. O sinal de absorção resultante é de natureza transitória, com a quantidade de luz absorvida dependendo somente da quantidade total do analito existente na alíquota e não da concentração.

Pode-se ainda acrescentar duas etapas após a atomização: a limpeza e o resfriamento. Com uma temperatura ligeiramente maior que a da atomização, garante-se a limpeza quanto a qualquer resíduo de analito que tenha se condensado em alguma parte do tubo. O resfriamento é necessário antes de se recommençar o ciclo, evitando-se que a nova amostra se espalhe fora do tubo ao encontrar sua superfície quente.

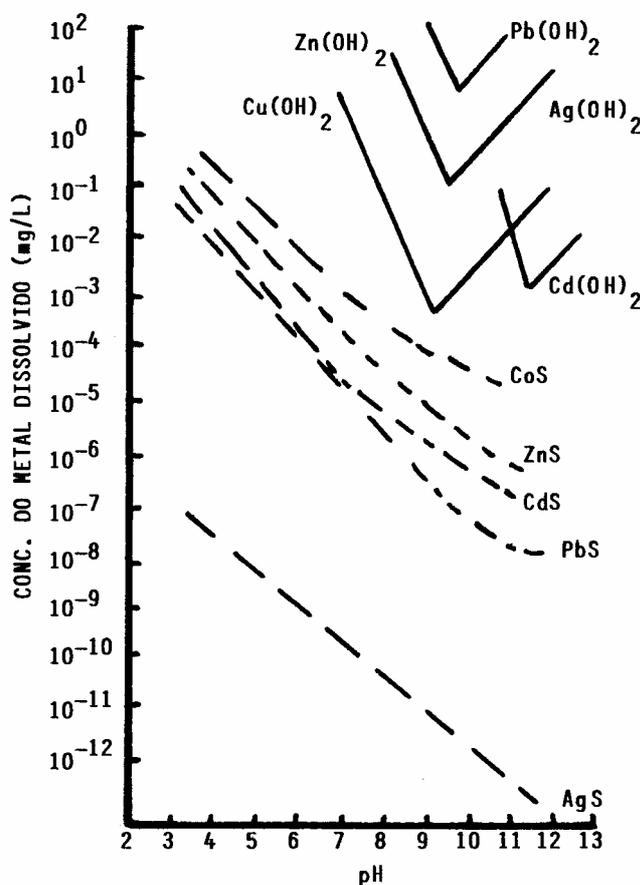
3.5. Remoção de metais pesados das águas

O processo mais eficiente para a remoção de metais pesados é o que se baseia no fenômeno de troca iônica, empregando-se resinas catiônicas em sua forma primitiva de hidrogênio ou na forma sódica. Este processo permite uma remoção percentual bastante significativa dos metais presentes na água, viabilizando seu uso para finalidades industriais específicas e permitindo também o reuso de efluentes industriais. Quando as resinas têm suas capacidades de troca esgotadas, tem-se que se proceder às suas regenerações. Nesta fase, os metais podem até mesmo ser separados e recuperados para reutilização no processo industrial; mas os custos do processo são ainda elevados no Brasil para uso no tratamento de efluentes. As resinas são importadas e, além do alto

investimento inicial, há necessidade de reposições temporárias, devido aos desgastes sofridos motivados pela presença de substâncias agressivas na água.

No campo do tratamento de efluentes, o processo mais utilizado é o da precipitação química na forma de hidróxidos metálicos. Estes precipitam em faixas de pH diferentes, conforme mostrado na figura 1.

Figura 1: Solubilidade de hidróxidos e sulfetos metálicos na água em função do pH



FONTE: EPA (1978)

Cada íon metálico tem o seu valor de pH ótimo de precipitação como hidróxido, de forma que, quando se têm misturas de diversos metais, pode ser necessário que se trabalhe em mais de uma faixa de pH. Como normalmente as vazões de efluentes são baixas, os tratamentos são desenvolvidos de forma estática, em regime

de batelada, o que facilita o uso de mais de uma faixa de pH. Nos processos contínuos, ter-se-ia que utilizar uma série de sistemas de mistura e decantação.

Os desvios dos valores esperados teoricamente são grandes, de forma que sempre devem ser feitos ensaios de tratabilidade antes do uso em escala industrial. A presença de agentes complexantes é o principal fator de baixa eficiência do processo. Pré-tratamento à base de floculação química pode ser necessário. O uso de polieletrólitos ou a filtração final dos efluentes tratados podem resolver problemas decorrentes da má sedimentabilidade das partículas formadas.

O cromo hexavalente constitui uma particularidade em termos de tratamento. Devido ao fato de não precipitar bem, todos os efluentes contaminados com cromo hexavalente devem ser segregados dos demais para serem encaminhados ao pré-tratamento, que consiste em redução do cromo à forma trivalente. São empregados como agentes redutores sulfato ferroso ou metabissulfito de sódio. O pH da reação é mantido em torno de 2,5-3,0 pela adição de ácido sulfúrico. Completada a redução, os efluentes poderão sofrer em seguida o processo de precipitação através de elevação de pH ao valor recomendado.

Recentemente, foi desenvolvido nos Estados Unidos o processo de precipitação dos metais pesados na forma de sulfetos. Além de serem mais insolúveis do que os hidróxidos, são menos sujeitos à ação de agentes complexantes e podem ser precipitados em um único valor de pH. Foi desenvolvido o processo com sulfeto solúvel, empregando-se o sulfeto de sódio, e o processo com sulfeto insolúvel, utilizando-se um reagente à base de sulfeto ferroso. Embora os resultados sejam melhores do que os obtidos no processo hidróxido, há o risco no manuseio de sulfetos, podendo-se produzir compostos tóxicos. O processo ainda não é recomendável para ser adotado em indústrias brasileiras que têm grandes dificuldades operacionais, normalmente não designando técnicos químicos especializados para executar as operações de tratamento e controle. Uma alternativa a ser investigada seria o emprego do processo sulfeto como polimento do processo hidróxido, trabalhando-se desta forma com dosagens menores de sulfetos; mas a necessidade de um bom controle das reações, persiste.

Um outro problema importante dos processos à base de precipitação química que deve ser levado em consideração é a produção de quantidades relativamente grandes de lodos contaminados com metais. Estes devem ser

encaminhados a sistemas adequados de tratamento ou disposição final, que nem sempre encontram-se disponíveis.

Os recentes avanços tecnológicos na área do tratamento de águas apontam a possibilidade do emprego de processos de membrana como a osmose reversa para a remoção de metais pesados das águas, o que pode ser usado como tratamento final, ou polimento sequencial a outros processos mais simples, de forma a preservar as membranas do ataque de outros constituintes presentes nos efluentes, reduzindo-se assim os custos operacionais do sistema.

4. Questionário

- 1) Qual a principal fonte de ferro nas águas naturais?
- 2) Quais as formas em que o ferro pode se apresentar na água e como elas influem nos processos analíticos e nos processos de remoção?
- 3) Quais as implicações da presença elevada de ferro em águas para: a) uso doméstico. b) tratamento para abastecimento público.
- 4) Quais as semelhanças e contrastes em relação à presença de ferro e manganês nas águas naturais?
- 5) Quais as principais fontes de descarga de metais pesados nas águas naturais?
- 6) Como a presença de metais pesados em uma água natural pode influir em seu uso para abastecimento público?
- 7) Qual a influência da presença de metais pesados em sistemas de esgotos sanitários, em relação ao comportamento do tratamento biológico?
- 8) Quais os princípios de tratamento que podem ser aplicados para a remoção de metais pesados de efluentes líquidos industriais? Comentar sobre as vantagens e desvantagens de cada um.
- 9) Na análise de uma água natural a ser utilizada para abastecimento público foram obtidos os seguintes resultados:

pH: 10

Cor: 5 mg Pt / L

Sólidos dissolvidos: 600 mg/L

Ferro solúvel: 2,3 mg/L

Chumbo: 9,7 mg/L (Pb)

Cádmio: 1,2 mg/L (Cd)

Pergunta-se:

- a) Existem incoerências neste laudo? Se sim, quais?
- b) O que pode ser dito sobre a tratabilidade desta água para abastecimento público, de forma a atender aos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 36 do Ministério da Saúde?

5. Referências bibliográficas

- 1) APHA; AWWA; WEF. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. American Public Health Association, 18th ed., Washington, 1992.
- 2) BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A..”Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais”. São Paulo, CETESB,1993.
- 3) BRANCO, S.M. “Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária”. CETESB, São Paulo, 2^a ed., 1987.
- 4) CETESB. Legislação Estadual, Controle da Poluição Ambiental, Estado de São Paulo. Série Legislação, São Paulo, 1991.
- 5) CETESB. Legislação Federal, Controle da Poluição Ambiental, Estado de São Paulo. Série Legislação, São Paulo, 1991.
- 6) ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. “Technology for Treatment of Effluents of Metal Finishing Industries: Sulfide Precipitation”. Technology Transfer Series, Washington, E.P.A., 1978.
- 7) Federal Water Pollution Control Administration, “Report of the National Advisory Committee to the Secretary of the Interior”. Washington, Water Quality Criteria, 1968.

- 8) GUIMARÃES, F.P. “Veiculação Hídrica das Doenças”.Em: Curso de Epidemiologia e Profilaxia das Doenças de Veiculação Hídrica. IES – SURSAN, Rio de Janeiro, 1967.
- 9) MINISTÉRIO DA SAÚDE. “Portaria 36: Padrões de Potabilidade”. 1990.
- 10) MORITA, D.M.; GARCIA Jr., A.D. “Metodologia Analítica Básica para Águas”. Em: Apostila do curso Gerenciamento de Recursos Hídricos, Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica, 1993.
- 11) ROCHA, A.A., “Efeitos dos Poluentes Encontrados nos Efluentes de uma Galvanoplastia”. REVISTA DAE nº 130 (42): 89-93, 1982.
- 12) ROCHA, A.A., “Poluição, Proteção e Usos Múltiplos de Represas”. São Paulo, CETESB, 1977.
- 13) SALGADO, M.J.M. “Influência dos Metais Pesados nas Águas Interiores”. Trabalho da Disciplina Hidrobiologia II, Faculdade de Saúde Pública da USP, 1980.
- 14) SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L., “Chemistry for Environmental Engineers”. 3rd ed. New York. Mc Graw-Hill Book Company, 1978.

Questões de múltipla escolha – Aula 8

- 1) A presença de ferro solúvel em águas para abastecimento público associa-se principalmente a que característica física:
 - a) Cor
 - b) Turbidez
 - c) Odor
 - d) Sólidos voláteis
 - e) temperatura

- 2) A principal fonte de ferro em águas naturais é:
 - a) Solo
 - b) Decomposição de matéria orgânica natural
 - c) Efluentes industriais
 - d) Drenagens de área agrícolas
 - e) Esgotos sanitários

- 3) São tipos de indústrias associadas ao lançamento de cromo em águas naturais
 - a) Petroquímica e galvanoplastia
 - b) Farmacêutica e curtume
 - c) Galvanoplastia e curtume
 - d) Celulose e galvanoplastia
 - e) Farmacêutica e celulose

- 4) O método mais usual para a determinação da concentração de ferro total em águas envolve:
 - a) Oxidação e titulação de formação de complexos
 - b) Precipitação e gravimetria
 - c) Redução e espectrofotometria UV-visível
 - d) Oxidação e espectrofotometria de absorção atômica
 - e) Precipitação e digestão química

- 5) Os diversos metais pesados podem ser determinados em águas, mesmo em baixas concentrações e com bons níveis de precisão através de:
 - a) Cromatografia líquida
 - b) Espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite
 - c) Espectrômetro de massa
 - d) Cromatografia gasosa
 - e) Titulometria de ionização

- 6) Os metais pesados podem ser removidos de efluentes industriais, como as águas de lavagem de galvanoplastias, com maior eficiência através de:
 - a) Agentes oxidantes
 - b) Precipitação química
 - c) Troca-iônica
 - d) Floculação química
 - e) Processo biológico aeróbio

- 7) O principal problema decorrente da presença de metais pesados em águas naturais é:

- a) Corrosividade da água
 - b) Contaminação química
 - c) Baixa solubilidade em meio alcalino
 - d) Elevação da cor e da turbidez da água
 - e) Aumento do pH
- 8) Com relação à descarga de efluentes industriais contendo metais pesados nos sistemas de esgotos sanitários:
- a) Pode trazer prejuízo apenas para a rede coletora, dificultando a sua operação
 - b) Pode trazer prejuízo apenas para a rede coletora e para o sistema de tratamento por processo biológico
 - c) Pode trazer prejuízo apenas para o tratamento biológico, podendo inibir completamente o processo
 - d) Pode trazer prejuízo apenas para a disposição final do lodo seco, proveniente do tratamento biológico, por encontrar-se contaminado
 - e) Pode trazer prejuízo para a operação da rede coletora, para o tratamento biológico e para a disposição final do lodo seco
- 9) Com relação à presença de ferro no tratamento biológico de esgotos:
- a) Traz inibição, podendo levar o sistema ao colapso, mesmo em dosagens relativamente baixas, tanto quando se utiliza processo aeróbio ou anaeróbio
 - b) Provoca consumo excessivo de oxigênio em reatores aeróbios, demandado para a sua oxidação
 - c) Inibe fortemente o tratamento anaeróbio, mesmo em dosagens relativamente baixas
 - d) Atua como nutriente e elemento agregador de flocos, grânulos e biofilmes, tanto em reatores aeróbios quanto anaeróbios
 - e) A presença de ferro não traz qualquer influência, positiva ou negativa, em relação ao tratamento biológico de esgotos
- 10) Constitui-se em importante fonte de contaminação de águas naturais por mercúrio, em diversas regiões do Brasil:
- a) O uso na extração de ouro por amalgamação
 - b) O uso em indústrias de tintas e pigmentos
 - c) O uso em indústrias têxteis
 - d) O uso em curtumes
 - e) O uso em indústrias de materiais plásticos

