

RECUPERAÇÃO DE CHUMBO, MERCÚRIO E ELEMENTOS DOS GRUPOS 4 A 7 DA TABELA PERIÓDICA DE SEUS RESÍDUOS

Bruno Gabriel Alves Leite Borges, Cristiano Nunes da Silva, Lidiane Kallyne da Silva Guedes e Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 16/4/10; aceito em 19/10/10; publicado na web em 9/2/11

RECOVERY OF LEAD, MERCURY AND ELEMENTS OF THE GROUPS 4 TO 7 OF THE PERIODIC TABLE FROM THEIR WASTES. This work shows routes to recover some elements from their laboratory wastes and broken apparatus (thermometers and densimeters). Most elements chosen present a chemical behavior in aqueous solution which is not currently studied in the ordinary experimental classes. The routes were based on the previous knowledge of the qualitative composition of the wastes treated. Wastes containing chromium were the most difficult to treat. The elements were recovered in good yields and can be reused in new experiments. This work was a very good experience in chemistry for students and shows the need of managing wastes for a better environment.

Keywords: laboratory waste; metals recovery; waste treatment.

INTRODUÇÃO

Uma das consequências mais pungentes da atual sociedade de consumo é a transformação do meio ambiente em um receptor final dos resíduos oriundos das atividades humanas. No entanto, o ambiente está se degradando a ponto de tornar o prognóstico para as futuras gerações uma incógnita em termos de qualidade de vida. Por isso, um grande desafio da atualidade é conciliar as atividades humanas com a preservação ambiental, ou seja, essas atividades devem ter sustentabilidade ambiental.

Nos anos 1990, no Brasil, ganhou força na indústria química a implementação do programa de atuação responsável, o qual estabelece procedimentos para as áreas de segurança de processos, transporte e distribuição de produtos químicos, proteção ambiental, saúde e segurança do trabalhador, diálogo com a comunidade e concepção/gerenciamento dos produtos.¹ Muitas indústrias vêm investindo em programas que minimizem os impactos causados por seus resíduos químicos.² Em termos de atividades de ensino e pesquisa a situação é mais complexa quando se leva em consideração a grande diversidade dos resíduos produzidos, apesar da menor quantidade gerada em comparação com uma unidade industrial.³ Outra característica inerente às instituições de ensino e pesquisa é que elas não eram habitualmente consideradas unidades poluidoras. Culturalmente sempre se buscou apenas focar o ensino e a instrução técnica dos alunos. Por isso, durante décadas muitos dos procedimentos nessas instituições geraram quantidades desnecessárias de resíduos por empregarem grandes quantidades de reagentes, que eram descartados sem critério algum.⁴ Isso reflete muito bem o modelo que vigorou por muito tempo, o do desenvolvimento sem qualquer noção de sustentabilidade ambiental.^{5,6}

As universidades têm um papel de suma importância, tanto pela sua função de formação de profissionais (professores e químicos), como também pela tarefa de disseminar uma nova mentalidade nos meios acadêmicos e profissionais.^{7,8} Observa-se nos últimos anos uma crescente preocupação com os resíduos gerados em laboratórios

de ensino e pesquisa universitários brasileiros, evidenciada pelo aumento no número de artigos e livros publicados^{9,10} sobre o assunto.

O estabelecimento de programas de gestão de resíduos é uma excelente oportunidade de aprendizagem, treinamento e sensibilização para alunos, professores e técnicos. O fator humano deve ser valorizado, na medida em que todos os usuários são parte integrante do programa e corresponsáveis pelos resultados e avaliações a serem obtidos.¹ Quanto mais cedo os alunos têm contato com um programa de gestão, torna-se mais fácil incutir neles uma postura comprometida com o ambiente.^{1,5,10} A adesão a essa postura é um exemplo de responsabilidade ética e cidadã das pessoas envolvidas, sendo um compromisso concreto na área de educação ambiental, uma das bases da construção do conhecimento de uma sociedade moderna.¹¹ Por isso, todas as esferas de ensino devem estar engajadas, comprometidas e envolvidas nesta proposta de gerir os resíduos produzidos nas aulas de Química e áreas afins.

A abrangência dessa visão se reflete na inclusão da esfera do ensino médio em programas de gestão de resíduos.^{1,11,12} Por exemplo, embora os resíduos de laboratório representem menos de 0,1% dos resíduos perigosos gerados nos Estados Unidos, e as escolas de ensino médio respondam por menos de 1% desse montante, o fato delas receberem muitas doações contendo produtos inservíveis às suas atividades (que acabam se acumulando em suas instalações, convertendo-se em passivo) e representarem a primeira oportunidade de incutir nos alunos uma visão comprometida com a gestão dos resíduos,^{13,14} torna esse assunto prioritário desde esse segmento do ensino escolar naquele país. A edição de 2010 do manual de gestão de resíduos de laboratório, editado pela *American Chemical Society*, tem o dobro do tamanho da edição anterior.⁵ A justificativa está centrada nos laboratórios de pequeno porte e de pequenas empresas, e na associação da gestão de resíduos com a segurança. É importante enfatizar que não tem sentido uma gestão de resíduos sem o compromisso com a segurança pessoal e coletiva.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção ao Meio Ambiente (EPA)¹⁵ possui normas e procedimentos para encaminhamento de resíduos químicos conforme um critério baseado em produção mensal por massa. Uma unidade geradora pode, a princípio, estocar somente

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

até 1 t/mês de resíduos perigosos, devidamente identificados e em embalagens quimicamente compatíveis com os resíduos. Para valores acima deste limite, a unidade geradora deve obter licenciamento de operação. Outra norma bastante enfatizada é que nunca se devem misturar correntes de resíduos, para evitar a criação de um ambiente de trabalho perigoso e a ocorrência de reações inesperadas, levando a acidentes e a trabalhos de limpeza e descontaminação mais caros. A escassez de locais para construção de aterros industriais e a tendência ao aumento da rigidez das normas ambientais indicam que a reciclagem e a reutilização de resíduos são alternativas para reduzir o impacto ambiental decorrente do descarte dos mesmos.

Muitos trabalhos que tratam do gerenciamento de resíduos químicos abordam aspectos relativos à implantação de programas de gestão em unidades de ensino ou em disciplinas experimentais.^{2,3,7,16-19,22,23} Outros trabalhos focam o lado humano envolvido neste esforço de gestão, ainda mais que é bem sabido que, sem a participação de toda a comunidade do laboratório, não se pode atingir as metas propostas.^{3,7,17,20,24-26}

O tratamento de um resíduo (aquoso) de laboratório exige a aplicação dos conhecimentos básicos de equilíbrio químico:²⁷ neutralização ácido-base; escolha do agente precipitante de metais pesados e/ou de ânions presentes no resíduo, minimizando riscos de solubilização dos mesmos por complexação; aplicação de reações de oxirredução para eliminar espécies presentes no resíduo e/ou destruir o excesso de algum reagente (precipitante, oxidante, redutor) adicionado (sulfeto, H_2O_2 , zinco etc.). O efluente final deve ser límpido e incolor, ter pH em torno de 7, apresentar caráter redox indiferente,^{16,17,27} e se enquadrar nos requisitos do cap. IV da Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).²⁸ Por isso os alunos devem, além da vivência prática no laboratório, desenvolver uma visão crítica transdisciplinar que as questões ambientais (incluindo a gestão de resíduos²⁹) exigem para que se possa atuar plenamente como profissional e cidadão.²⁴ É notório que empresas vêm exigindo que seus funcionários e estagiários tenham condições e capacitação para gerenciarem os resíduos produzidos nas atividades fabris e laboratoriais. A implementação de um programa de gestão de resíduos exige antes de tudo mudança de atitudes e, por isso, é uma atividade que traz resultados em médio e longo prazos,^{16,18} além de requerer reeducação e persistência contínuas. Esse programa é função das atividades da unidade geradora, o que explica eventuais particularidades encontradas nos programas implementados em diferentes instituições de ensino e pesquisa.¹³ O tratamento dos resíduos deve ser feito o mais rapidamente possível, evitando que ele se altere com o tempo, dificultando o procedimento a ser aplicado.^{7,11,12} Melhor ainda, devem-se adotar medidas que reduzam a geração de resíduos em experimentos práticos.¹² O próprio conceito de resíduo perigoso precisa ser revisto pelos gestores: se metais pesados e compostos cancerígenos não podem evidentemente ser lançados na pia, será que soluções aquosas contendo sais do tipo NaCl em diferentes níveis de concentração e soluções tamponadas, tipicamente consideradas “inofensivas”, não podem também causar impactos ambientais?^{30,31}

A conversão do que é considerado resíduo em insumo reutilizável em laboratório ou, ainda, o tratamento mútuo de correntes residuais sem a necessidade de gasto de reagentes e insumos como água facilita sobremodo a mudança de comportamento do aluno.^{20,25,26,31,32}

A finalidade deste trabalho foi o desenvolvimento de rotas de processamento de resíduos produzidos em disciplinas experimentais de química analítica qualitativa com vistas a recuperar (e reutilizar) elementos químicos que não são facilmente disponíveis em laboratórios. Foi feita uma coleta seletiva dos resíduos contendo cada um dos elementos selecionados para este estudo ao longo de 1 ano. Foi também incluído o processamento de instrumentos quebrados (termômetros e densímetros) para isolar o mercúrio e o chumbo presentes nos

mesmos. A vivência anterior^{7,16,17} mostra que os alunos participantes têm uma maior consciência para a necessidade de harmonizar as atividades humanas com o meio ambiente e a oportunidade de ampliar e consolidar a formação básica em Química, através da manipulação de soluções e compostos de elementos de comportamento químico bastante diferenciados entre si e diferentes daqueles que são habitualmente estudados nas disciplinas experimentais de graduação e de pós-graduação. Isto contribuiu para o fortalecimento de um “sentimento químico”, que o profissional de hoje precisa desenvolver para que ele tenha uma plena atuação na gestão de resíduos. O tratamento de cada resíduo possui uma particularidade e um nível de dificuldade que varia de acordo com sua composição.

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição do trabalho

A coleta seletiva de resíduos gerados em disciplinas experimentais de análise qualitativa inorgânica (eletiva) e de análise qualitativa experimental (obrigatória) do curso de Química do IQ/UFRJ, ao longo de 1 ano, envolveu nove elementos químicos dos grupos 4 a 7 da Tabela Periódica (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re), não contemplados em estudos anteriores.^{7,16,17} Esses elementos representam uma química em solução aquosa³³⁻³⁷ pouco familiar à maioria dos alunos. Mercúrio e chumbo foram incluídos por existirem resíduos oriundos de práticas de ensino envolvendo esses elementos e, também, instrumentos quebrados que os contêm (termômetros e densímetros) usados nas disciplinas supracitadas. A literatura descreve os experimentos de ensino em que são empregados os elementos Ti, Zr, V, Mo, W, Pb e Hg,^{33,34,36} e Nb, Ta e Re,^{35,37} constantes das apostilas das aulas práticas (os estudos com Hf seguiram o mesmo roteiro para o Zr). Cada aluno utilizou 4 mL de cada uma das soluções aquosas preparadas a partir de sais solúveis contendo 10 mg mL⁻¹ (Re), 20 mg mL⁻¹ (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo) ou 30 mg mL⁻¹ (V, W) do elemento. A partir das práticas que lhes deram origem identificaram-se nos resíduos, em nível qualitativo, os cátions, ânions e outros compostos adicionados às soluções dos elementos deste trabalho (Tabela 1). Isso permite explicar algumas caracterizações dos resíduos, como o caráter redox (que nem sempre corresponde ao do elemento de interesse), o pH e a cor do resíduo (Tabela 2).

Os tratamentos aplicados aos resíduos dependem das propriedades químicas em solução aquosa dos íons dos elementos selecionados.³³⁻³⁷ Medidas de segurança foram tomadas quando da manipulação dos resíduos, especialmente os instrumentos quebrados, sendo a jornada diária de trabalho limitada a 3 h, trabalhando-se sempre com luvas, jaleco, óculos e na capela.

O *modus operandi* foi implementado de 2007 a 2009 em aulas práticas da disciplina “Tratamento de Resíduos Químicos de Laboratório”, eletiva para o curso de Química do Instituto,²⁴ sendo realizadas pelos alunos, sob a supervisão dos monitores e do professor responsável. Os monitores pesquisaram e planejaram, com a ajuda do professor, as rotas de processamento dos resíduos selecionados, aplicando-as inicialmente a uma porção dos resíduos. Após os ajustes necessários, as rotas otimizadas foram executadas pelos alunos nas aulas práticas.

Tratamento de resíduos de vanádio

O objetivo do tratamento foi recuperar o elemento na forma de metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , cuja solubilidade em água é mínima em pH 7.^{33,35}

A igual volume dos resíduos adicionou-se HNO_3 6 mol L⁻¹, sob aquecimento moderado (50-60 °C) e agitação com bastão de vidro. O emprego desse ácido visava eliminar o caráter redutor do resíduo,

Tabela 1. Lista de analitos adicionados às soluções dos elementos selecionados

Elemento e sal de partida	Cátions	Ânions	Outros compostos
Ti (TiOSO ₄)	Na ⁺ , K ⁺ , H ⁺ , Zn ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻ , I ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , tartarato	Cupferron
Zr (ZrOCl ₂)	Na ⁺ , H ⁺ , Mn ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Sn ²⁺ , Fe ³⁺	F ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , tartarato	Ácido n-propilarsônico, alizarina-S
Hf (HfOCl ₂)	Na ⁺ , H ⁺ , Mn ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Sn ²⁺ , Fe ³⁺	F ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , tartarato	Ácido n-propilarsônico, alizarina-S
V (Na ₃ VO ₄)	Na ⁺ , Mn ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Ca ²⁺ , H ⁺	I ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PMo ₁₂ O ₄₀ ³⁻	Metil-isobutilcetona
Nb (K ₃ Nb ₆ O ₁₉)	NH ₄ ⁺ , Mn ²⁺ , H ⁺ , K ⁺	SO ₄ ²⁻ , I ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , tartarato	Etanol
Ta (K ₃ Ta ₆ O ₁₉)	NH ₄ ⁺ , Mn ²⁺ , H ⁺ , K ⁺	SO ₄ ²⁻ , I ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , tartarato	Etanol
Mo [(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄]	NH ₄ ⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺ , Zn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺	SO ₄ ²⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , SCN ⁻ , acetato	Diferilcarbazona, αα-dipiridila
W [(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁]	Na ⁺ , H ⁺ , Mn ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Zn ²⁺	PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻	Nenhum
Re (KReO ₄)	Na ⁺ , Mn ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Zn ²⁺ , H ⁺ , Cs ⁺	I ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Difenilcarbazona
Hg [Hg ₂ (NO ₃) ₂]	K ⁺ , Na ⁺ , Sn ⁴⁺ , Mn ²⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , I ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Br ⁻	Tioacetamida, ditizona, difenilcarbazona
Pb [Pb(NO ₃) ₂]	K ⁺ , Mn ²⁺ , H ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Cr ³⁺	CrO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Tioacetamida, ditizona

Tabela 2. Dados de caracterização visual e físico-química dos resíduos

Elemento	Descrição visual	pH (papel universal)	Volume tratado (mL)	Caráter redox (KI ou KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ diluído)
Ti	Solução alaranjada contendo sólido marrom	0	250	Redutor
Zr	Solução incolor contendo sólido branco	1	250	Redutor
Hf	Solução incolor contendo precipitado branco	0	250	Redutor
V	Solução amarelo-esverdeada contendo sólido pardo	3	200	Redutor
Nb	Solução incolor contendo sólido branco	3	600	Indiferente
Ta	Solução incolor contendo sólido branco	2	120	Indiferente
Mo	Solução azulada contendo precipitado amarelo	2	500	Redutor
W	Solução incolor contendo sólido amarelado	3	700	Indiferente
Re	Solução incolor contendo sólido amarelo	1	70	Indiferente
Hg	Soluções marrom-esverdeadas contendo sólidos preto e amarelo	2	4300	Redutor
Pb	Solução incolor contendo sólidos preto e cinza	2	150	Indiferente

evitando que o vanádio fosse reduzido, mesmo parcialmente, ao número de oxidação + 4 (VO²⁺). Os sólidos foram dissolvidos a menos de uma massa laranja-avermelhada, que foi filtrada e lavada com três porções de água (3 mL g⁻¹). Esse precipitado é o V₂O₅, usado em alguns experimentos.³⁷ Por isso, se evitou o emprego de HNO₃ concentrado para que parte desse óxido não se solubilizasse.^{35,38} A solução e as águas de lavagem foram reunidas e apresentavam cor amarela, devido ao íon VO₂⁺ que se forma em pH < 1.³⁸ Adicionou-se NaOH 6 mol L⁻¹, gota a gota, à temperatura ambiente e sob agitação com bastão de vidro. Em pH ≈ 1, separou-se da solução um sólido incolor, que foi filtrado e lavado uma vez com água (4 mL g⁻¹). A partir daí prosseguiu-se a neutralização com adição lenta de NH₄OH 15 mol L⁻¹ nas mesmas condições anteriores até pH 7. A solução tornou-se incolor com deposição de um sólido branco fino, o qual foi filtrado e lavado duas vezes com etanol (3 mL g⁻¹). A precipitação do vanádio é traduzida pela seguinte reação:



Devido à produção de íons H⁺, torna-se necessário um controle constante do pH mediante adição suplementar de NH₄OH.

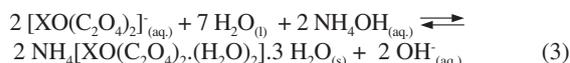
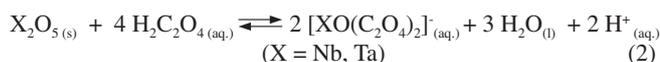
Esse sólido foi recristalizado mediante dissolução no mínimo volume de água a 80 °C, seguido de filtração do resíduo insolúvel e

reajuste do pH em 7 com NH₄OH 15 mol L⁻¹. O NH₄VO₃ é solúvel em água pura,^{35,37,38} sendo essa a base para a sua recristalização, separando-o de outros precipitados que se formam em pH 7. O filtrado e a solução anterior foram reunidos; a análise qualitativa^{33,35} indicou a presença de vanádio. Isso justificou a decisão de evaporar a solução até 40% de seu volume, sob lento aquecimento a 60 °C, para a recuperação desse vanádio. A solução tornou-se amarelada e o pH levemente ácido. Ela foi resfriada e seu pH ajustado a 7 com NH₄OH 15 mol L⁻¹. Um novo precipitado branco foi obtido, isolado e recristalizado como no caso anterior. O líquido final era incolor e com pH em torno de 7.

Tratamento de resíduos de nióbio e de tântalo

O tratamento desses resíduos visou recuperar esses elementos na forma de oxalatos de fórmula NH₄[Nb(Ta)O(C₂O₄)₂·(H₂O)₂], conforme estudos da literatura.³⁹ Como o volume de resíduos era considerável, optou-se por inicialmente precipitar todo o nióbio e tântalo solúveis com adição de NaOH 6 mol L⁻¹ até pH 7, à temperatura ambiente e sob agitação ocasional. Formou-se um precipitado branco, que foi filtrado juntamente àquele pré-existente, e lavado uma vez com água (5 mL g⁻¹). Esse sólido foi aos poucos adicionado a uma solução saturada (≈ 2 mol L⁻¹) de ácido oxálico

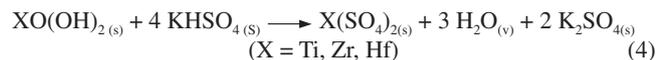
(H₂C₂O₄) a 60 °C (15 mL g⁻¹ sólido) a fim de garantir um excesso de íons oxalato. Após 2 h (Nb) ou 3 h (Ta) sob agitação manual notou-se que havia um resíduo insolúvel permanente. A solução era incolor e o precipitado, em pequena quantidade, marrom claro. Este foi isolado por filtração. Embora os dois elementos apresentem semelhanças químicas no número de oxidação +5, o complexo do nióbio é mais estável e mais prontamente obtido do que com o tântalo,³⁵ o que justifica o maior tempo necessário para solubilizar este último. A solução foi tratada com adições de NH₄OH 15 mol L⁻¹ a 50-60 °C até pH ≈ 1,5. Com o resfriamento à temperatura ambiente, precipitou um sólido branco brilhante, que foi facilmente filtrado, sendo depois lavado com NH₄OH 0,01 mol L⁻¹ (2 x 3 mL g⁻¹) e seco ao ar. A solução foi neutralizada com NaOH 6 mol L⁻¹ até pH 7. Obteve-se um precipitado pardo claro e uma solução incolor. As reações que ocorrem quando do processamento dos resíduos desses elementos são:



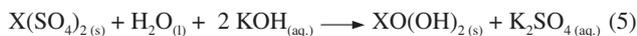
O sólido bruto obtido foi recristalizado em água pura a 50 °C, seguido de resfriamento e filtração à temperatura ambiente.

Tratamento de resíduos de titânio, zircônio e háfnio

O objetivo foi o isolamento desses elementos na forma de um precipitado de fórmula geral XO(OH)₂. Os resíduos foram inicialmente tratados com NaOH 6 mol L⁻¹ até pH 7. Os precipitados foram filtrados e lavados com água (2 x 3 mL g⁻¹). Em seguida, foram levados à fusão ácida com hidrogenossulfato de potássio (KHSO₄), a 250 °C por 1 h (razão mássica amostra/fundente 1:3). A reação que ocorre na fusão dos precipitados pode ser representada como:



A massa fundida resfriada foi dissolvida em água a cerca de 40 °C; o resíduo insolúvel foi filtrado e lavado com água (2 x 3 mL g⁻¹). Para a separação do elemento X do sulfato de potássio optou-se por neutralizar a solução aquosa (pH 1) de modo a precipitá-lo. Adicionou-se KOH 6 mol L⁻¹ até pH 7, havendo formação de um precipitado branco, que foi filtrado (reação 5) e seco em estufa a 110 °C por 3 h. A decisão de neutralizar a solução com KOH visava obter K₂SO₄ como o outro produto do processo. Este, em concentração elevada face à elevada razão fundente/amostra utilizada, pôde ser recuperado por evaporação lenta da solução a 60 °C até 1/3 do volume inicial. Após resfriamento em banho de gelo, houve a deposição de um sal cristalino incolor (K₂SO₄).

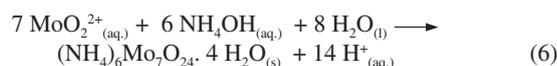


Tratamento de resíduos de molibdênio

Aos resíduos contendo este elemento, adicionou-se 50 mL de uma mistura HNO₃ 6 mol L⁻¹ + H₂O₂ 0,5 mol L⁻¹ à temperatura ambiente para eliminar o caráter redutor dos mesmos e a coloração azul (azul de molibdênio). Formou-se um precipitado amarelo de fosfomolibdato de amônio, (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀, o qual não foi separado por se dissolver nas etapas seguintes. A solução ácida foi paulatinamente tratada com NH₄OH 15 mol L⁻¹. A cor inicial, amarela, devida ao cátion MoO₂²⁺, desapareceu quando o pH ficou acima de 1,8, tornando a solução incolor.^{7,35,38} Em pH 7, quando o fosfomolibdato de amônio já se

dissolvera, formou-se um precipitado branco que se tornou pardo-cinza com o tempo. Em pH neutro a alcalino, o ânion fosfomolibdato decompõe-se em molibdato e fosfato, e este último precipita o manganês ao se chegar ao pH 7. Experimentalmente, verificou-se que o sal Mn₃(PO₄)₂ é menos solúvel em água do que MnMoO₄.

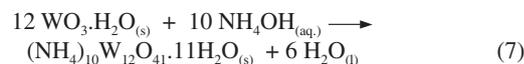
Após filtração desse sólido, a solução foi colocada em um balão de fundo redondo de duas bocas. Por uma delas manteve-se a adição de NH₄OH concentrado à solução, sob evaporação lenta (60-70 °C) em uma manta de aquecimento até a cristalização de um sólido incolor em forma de agulhas, o heptamolibdato de amônio. A outra entrada era conectada a um tubo de saída para um frasco contendo água a 0 °C, para absorção do NH₃. O sal foi filtrado, lavado com etanol (2 x 3 mL g⁻¹) e seco ao ar. A solução final era incolor e assim se manteve após ajuste do pH a 7 com H₂SO₄ 6 mol L⁻¹. O isolamento do molibdênio a partir da solução acidificada com HNO₃ pode ser representada pela reação 6:



Por essa equação nota-se que a adição de hidróxido de amônio não visa apenas obter o sal desejado, mas também neutralizar a acidez do meio e a liberada pela reação 6.

Tratamento de resíduos de tungstênio

Ao volume de resíduos deste elemento, adicionou-se HCl concentrado (12 mol L⁻¹), de modo que sua concentração final ficasse em torno de 3 mol L⁻¹ (cerca de 235 mL), sob aquecimento a 60-70 °C e agitação manual com bastão de vidro. O sólido inicialmente presente se dissolveu parcialmente, havendo deposição de um sólido amarelo-limão, que foi isolado por decantação da maior parte da solução seguindo de centrifugação da pasta obtida. Ela foi lavada com 3 porções de HCl 0,01 mol L⁻¹ (3 mL g⁻¹) e uma porção de água (5 mL g⁻¹). O sólido obtido é o chamado ácido tungstico amarelo, WO₃·H₂O.^{33-35,38} Após essa etapa, a solução foi neutralizada com NaOH 6 mol L⁻¹, produzindo um precipitado de coloração pardacenta. O sólido amarelo foi dissolvido no mínimo volume de NH₄OH 15 mol L⁻¹, havendo deposição de um sólido incolor e cristalino sob lenta evaporação a 50 °C, o paratungstato de amônio, segundo a Equação 7:³⁸



O sólido foi filtrado, lavado com etanol (2 x 3 mL g⁻¹) e seco ao ar.

Tratamento de resíduos de rênio

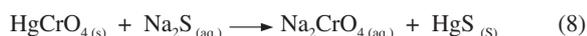
Adicionou-se a igual volume dos resíduos HNO₃ concentrado sob aquecimento (60-70 °C) para eliminar a matéria orgânica e os redutores presentes. A solução, incolor, foi lentamente evaporada até 15% do volume inicial, seguido de resfriamento em banho de gelo. Cristalizou um sólido branco em quantidade considerável, que foi centrifugado e lavado com etanol (2 x 3 mL g⁻¹). Testes qualitativos³⁵⁻³⁸ indicaram a presença de NH₄Cl, além do produto de interesse, KReO₄ (perrenato de potássio). A solubilidade dos perrenatos assemelha-se muito àquela dos percloratos e dos permanganatos.^{33,35,37} Os sais dos metais alcalinos mais pesados (K, Rb, Cs) são pouco solúveis, sendo facilmente cristalizados por resfriamento. Os sais dos metais di e trivalentes são solúveis; essa propriedade permite separar o rênio dos demais metais presentes em seus resíduos. O filtrado foi neutralizado com NaOH 6 mol L⁻¹, obtendo-se um precipitado pardacento.

Dada a dificuldade em separar NH₄Cl e KReO₄ por diferenças de solubilidade, calcinou-se o sólido em mufla a 600 °C por 2 h. O NH₄Cl sublimou e o KReO₄ converteu-se em uma massa fundida.

Este sal é muito estável ao calor, destilando sem decomposição a 1370 °C (1 atm).^{38,40}

Tratamento de resíduos de mercúrio oriundos de aulas experimentais

Inicialmente, os precipitados originais presentes nos resíduos foram isolados por filtração. O precipitado de um desses resíduos tinha coloração amarela (os demais eram pretos). Uma parte do mesmo foi tratada com solução de Na₂S no próprio papel de filtro. O precipitado amarelo converteu-se numa mancha preta (HgS) e o filtrado que escorreu do papel tinha coloração amarela, correspondendo a íons cromato. Tal fato se explica por uma reação de intercâmbio de precipitado, pois o sulfeto de mercúrio (II) é mais insolúvel em água do que o cromato:^{33,35}



Dado o elevado volume de resíduos a serem tratados, optou-se por precipitar o mercúrio solúvel mediante adição de Na₂S 2 mol L⁻¹, em capela sob exaustão, para precipitação do sulfeto HgS. Após a filtração desse precipitado em papel de filtro, adicionou-se mais solução de Na₂S. Houve a precipitação de um sólido cinza escuro, correspondendo ao PbS, que foi filtrado sobre o de HgS em capela sob exaustão.

O exame de todos os precipitados pretos (sempre mantidos na capela) indicou a presença de pequenas gotas de mercúrio metálico (Figura 1). Para o tratamento desse mercúrio líquido, ele foi vertido em solução de hipoclorito de sódio (NaClO 5%) contendo NaOH 0,1 mol L⁻¹, na capela.^{41,42} A mistura reacional foi agitada magneticamente à temperatura ambiente na capela para evitar que a capa externa de óxido (HgO) impedisse a oxidação total do mercúrio. Após 2 dias, houve a conversão total do metal a óxido (reação 9, Figura 2), que foi isolado por filtração em papel de filtro. Todos os precipitados contendo Hg foram colocados em coletor específico, na capela.



A maioria dos filtrados obtidos após a separação dos sulfetos HgS e PbS apresentava pH em torno de 3 e uma coloração azul-turquesa, presumivelmente devida à mistura de íons [CrCl₂(H₂O)₄]⁺ e [Cr(H₂O)₆]²⁺.^{35,38,40} Um deles tinha coloração amarela e pH 4, sugerindo a presença do íon [Cr(NH₃)₆]³⁺.^{35,38,40} O cromo se origina dos ensaios que empregam K₂CrO₄.^{33,34,36} Esses filtrados foram tratados com adições de NaOH 6 mol L⁻¹, mantendo o pH constante em aproximadamente 9,5, a 80-90 °C. A amônia foi eliminada (reação 10), a solução tornou-se violeta, e o cromo (III) se depositou totalmente após 4 h juntamente com Fe, Sn e Mn (Tabela 1).



Após remoção do Cr(OH)₃ por filtração em papel de filtro, o filtrado não apresentava coloração perceptível e tinha caráter redox redutor, devido ao Na₂S adicionado quando da precipitação do HgS e do PbS. Adicionou-se ao filtrado solução de H₂O₂ (10% m/m), em pequenos volumes, até que o mesmo apresentasse caráter redox indiferente. Em seguida, o pH foi ajustado a 7 com H₂SO₄ 2 mol L⁻¹.

Isolamento do mercúrio de termômetros quebrados

Os termômetros quebrados (12) foram separados em dois grupos: com o bulbo e a haste intactos (6); com o bulbo e/ou a haste quebrada, indicado pela presença de mercúrio no interior do instrumento (6). Os procedimentos a seguir foram executados em capela sob exaustão.

Para os termômetros que possuíam o bulbo e a haste intactos, quebraram-se as extremidades da haste e do bulbo com uma pe-

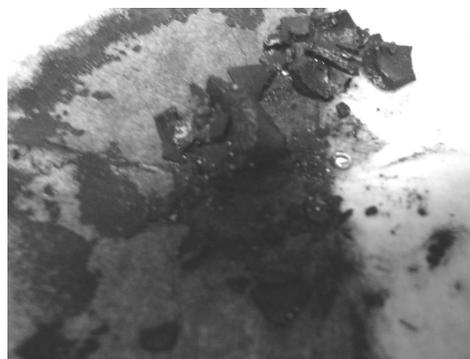


Figura 1. Precipitado de HgS contendo mercúrio metálico

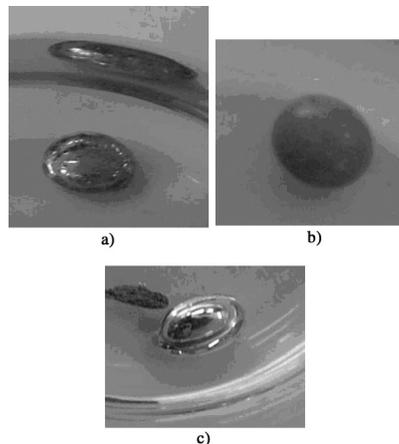
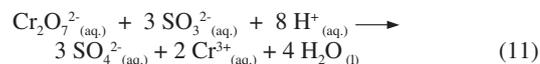


Figura 2. O mercúrio é atacado externamente pelo hipoclorito de sódio (a). Após agitar a massa por um dia (b), a "capa protetora" do óxido HgO se desprende, revelando mercúrio metálico não oxidado (c)

quena barra metálica aquecida aplicada sobre as áreas previamente marcadas com um estilete de aço. Isso permitiu o extravasamento do metal para um béquer contendo água. Para os termômetros que tinham o bulbo e/ou a haste quebrada, fez-se o mesmo procedimento acima para remover o mercúrio ainda presente no circuito. A seguir, o vidro foi seccionado em pedaços e imerso em béquer contendo hipoclorito de sódio (5%) e NaOH 2 mol L⁻¹ por 1 semana, com agitação manual ocasional, com o objetivo de oxidar o mercúrio a HgO (reação 9). Após esse período, os pedaços de vidro foram removidos da solução por meio de uma pinça, lavados com jato d'água e colocados em caixa coletora para materiais perfuro-cortantes.⁴³ O HgO isolado foi filtrado em papel de filtro e colocado em coletor exclusivo para compostos de mercúrio. A solução foi neutralizada com H₂SO₄ 2 mol L⁻¹.

Tratamento dos resíduos de chumbo oriundos de experimentos de laboratório

Adicionou-se aos resíduos sulfito de sódio sólido para redução do Cr(VI) a Cr(III), pois este resíduo não tem características redutoras:



Na sequência, adicionou-se HNO₃ concentrado (1 mL para cada 5 mL de resíduo) sob aquecimento (60-70 °C) para eliminar totalmente o caráter redutor do resíduo. A esta solução, cujo pH foi ajustado a 5 com adição de NaOH 6 mol L⁻¹, adicionou-se, gota a gota, Na₂S 2 mol L⁻¹, em capela sob exaustão, para precipitação do chumbo (PbS). O filtrado tinha coloração azul-turquesa devido ao cromo, empregado como K₂CrO₄ em alguns experimentos.^{33,34,36} O procedimento adotado

a partir daqui foi o mesmo para os resíduos de mercúrio oriundos de experimentos laboratoriais.

Processamento de densímetros quebrados

O material trabalhado (8 densímetros) era composto de vidro, resina e bolinhas de chumbo (Figura 3). Eles foram agrupados em três categorias: a) vidro mais resina sem chumbo, colocado em recipiente para materiais perfuro-cortantes;⁴³ b) bolinhas de chumbo isoladas, que foram pesadas e guardadas em um frasco; c) resina, vidro e chumbo agregados.

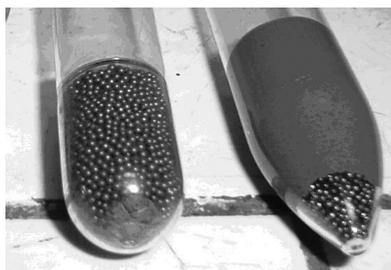
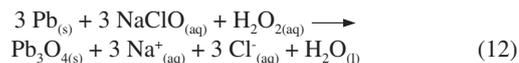


Figura 3. Partes de densímetros mostrando bolinhas de chumbo soltas (esquerda) ou unidas por uma resina (direita)

A mistura (c) foi a efetivamente processada neste trabalho. Ela foi triturada com o auxílio de um gral de porcelana para desprender parte do chumbo da resina (este procedimento foi feito em capela, empregando luvas e protetor facial). A seguir, a mistura foi peneirada para que a resina mais pulverizada e o vidro fossem separados. Em seguida, em uma peneira de abertura maior, as bolas de chumbo foram separadas e recolhidas num frasco. Os pedaços maiores da resina e a mesma com chumbo ficaram retidos. Estes últimos foram separados por meio de pinças, pesados, levados à capela e colocados em um béquer, sendo adicionados os seguintes reagentes, nesta ordem: NaClO 5% (20 mL g⁻¹), H₂O₂ 10% m/m (20 mL g⁻¹) e NaOH 6 mol L⁻¹ (10 mL g⁻¹), com ajuste de pH entre 9 e 10 para converter o chumbo no óxido Pb₃O₄ e evitar que parte do metal não se dissolvesse como complexo [Pb(OH)₄]²⁻.³³⁻³⁶ O processo foi conduzido à temperatura ambiente e com agitação magnética. A resina não reage nessas condições. Houve também desprendimento de gás, oriundo da decomposição da água oxigenada, catalisada por rugosidades e pelo chumbo ainda não oxidado (Figura 4). As reações que descrevem o processo acima podem ser representadas por:



Após 24 h à temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada. A parte sólida consistia do óxido que se desprende da resina, e esta, que ainda continha um pouco de óxido agregado a ela. A resina foi removida manualmente com pinça e lavada com jato d'água para remoção do óxido aderido (que foi recolhido em um papel de filtro). O óxido foi seco em estufa a 110 °C por 3 h e pesado para se estimar o percentual de chumbo removido por este método. O pH da solução foi ajustado em torno de 7 com H₂SO₄ 2 mol L⁻¹. Seu caráter redox era indiferente (os agentes oxidantes em excesso foram decompostos) e não houve formação de precipitação.

Métodos analíticos

As massas dos produtos finais contendo os elementos dos grupos 4 a 7 da tabela periódica foram determinadas em uma balança analítica. Esses elementos, além do chumbo, foram analisados por

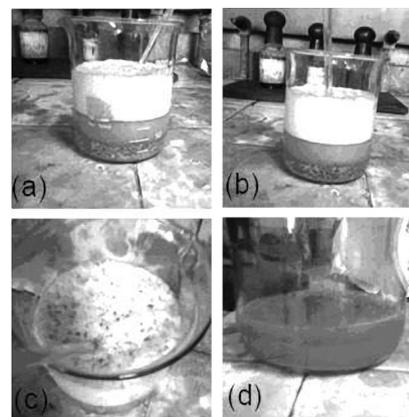


Figura 4. Sequência de tratamento do chumbo preso à resina: (a) e (b) adição de NaClO + H₂O₂ + NaOH; (c) vista superior do béquer mostrando a oxidação em curso; (d) Pb₃O₄ gerado depois deste tratamento

ICP-OES (instrumento Perkin Elmer PE 4300DV), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são: Ti, Zr e Hf, 10 µg L⁻¹; V, Nb, Ta, Mo, W e Re, 50 µg L⁻¹; Pb, 70 µg L⁻¹. Para os demais metais listados na Tabela 1, os limites estabelecidos foram: Ba, Mn e Zn, 10 µg L⁻¹; Cr, Fe e Sn, 50 µg L⁻¹. O mercúrio foi determinado⁴⁴ por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (instrumento Varian-Intralab AA 1475), cujo limite de detecção é 1 µg L⁻¹. Os produtos finais foram dissolvidos em água (V, Nb, Ta, Mo, W, Re), HCl 2 mol L⁻¹ (Zr, Hf) ou H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ (Ti). As soluções finais neutralizadas foram utilizadas diretamente. Os demais precipitados contendo outros componentes dos resíduos iniciais (Tabela 1) foram dissolvidos em água ou meio ácido. No caso dos resíduos de laboratório de Hg e Pb, apenas os efluentes finais neutralizados foram analisados quanto a esses elementos e ao Cr. Para os instrumentos quebrados, Hg ou Pb foi determinado no efluente final. As análises quantitativas foram complementadas por análises qualitativas nas soluções e nos sólidos.³³⁻³⁷ O pH foi avaliado com papel indicador universal. O preparo das soluções para análise foi feito pelos monitores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Recuperação dos elementos dos grupos 4 a 7 da Tabela Periódica

A Tabela 3 apresenta os resultados com base nas massas dos produtos finais obtidos. Sob este critério, os elementos desses grupos foram recuperados com rendimentos bastante satisfatórios. Isso decorre das rotas concebidas com base nos dados qualitativos mostrados na Tabela 1. Para corroborar os dados da análise gravimétrica, a partir dos dados de ICP-OES, determinou-se a porcentagem em massa do elemento em seu produto final, comparando esse dado com o valor teórico. Em todos os casos, os resultados diferiram em menos de 1%.

Um ponto capital é a etapa de lavagem dos precipitados contendo o elemento de interesse, conforme discussão apresentada em trabalho anterior.³ Em geral, filtrou-se o sólido em papel de filtro, exceto no caso do W e do Re, cuja opção foi a centrifugação. Nesses casos, o uso de papel de filtro levaria a sérias perdas desses precipitados, untuosos e finamente divididos; a lavagem era efetuada por ressuspensão do sólido no líquido de lavagem.

Numa segunda etapa, determinaram-se as fontes de perda dos elementos (soluções finais neutralizadas, outros precipitados). Os dados da Tabela 4 indicam que as principais perdas estão nos outros precipitados obtidos ao longo das rotas de processamento desenvolvidas, particularmente quando da obtenção do efluente final neutralizado. A exceção é o rênio, cuja perda se concentra em seu

Tabela 3. Recuperação dos elementos dos grupos 4 a 7 da tabela periódica de seus resíduos

Elemento	Número de alunos	Massa total (mg) do elemento utilizado* e composto de partida	Total (mg) do elemento recuperado e produto final	% m/m recuperado
Ti	20	1600 (TiOSO ₄)	1520 [TiO(OH) ₂]	95
Zr	20	1600 (ZrOCl ₂)	1536 [ZrO(OH) ₂]	96
Hf	20	1600 (HfOCl ₂)	1502 [HfO(OH) ₂]	94
V	20	2400 (Na ₃ VO ₄) 400 (V ₂ O ₅)	2210 (NH ₄ VO ₃) 384 (V ₂ O ₅)	92 96
Nb	18	1440 (K ₈ Nb ₆ O ₁₉)	1300 [NH ₄ (NbO(C ₂ O ₄) ₂ ·(H ₂ O) ₂)]	90
Ta	12	960 (K ₈ Ta ₆ O ₁₉)	840 [NH ₄ (TaO(C ₂ O ₄) ₂ ·(H ₂ O) ₂)]	87,5
Mo	100	8000 [(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄]	7190 [(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄]	90
W	20	2400 [(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁]	2376 [(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁]	99
Re	12	480 (KReO ₄)	466 (KReO ₄)	97

*Os alunos empregaram 4 mL de cada solução, contendo de 10 a 30 mg do elemento por mL, e 20 mg do V₂O₅

Tabela 4. Fontes de perdas dos elementos dos grupos 4 a 7 da tabela periódica

Elemento	Origem da perda	Porcentagem (%)
Ti, Zr, Hf	Solução após precipitação dos elementos antes da fusão	< 0,1
	Resíduo insolúvel em água após fusão com KHSO ₄	> 99,9
	K ₂ SO ₄ sólido	< 0,1
	Efluente final neutralizado	< 0,1
V	Precipitado em pH 1	4
	Resíduo insolúvel na recristalização do NH ₄ VO ₃	96
	Efluente final neutralizado	< 0,1
Nb	Precipitado insolúvel em H ₂ C ₂ O ₄ 2 mol L ⁻¹	< 0,1
	Precipitado após neutralização da solução ácida	98
	Recristalização do produto final	2
	Efluente final neutralizado	< 0,1
Ta	Precipitado insolúvel em H ₂ C ₂ O ₄ 2 mol L ⁻¹	< 0,1
	Precipitado após neutralização da solução ácida	99,5
	Recristalização do produto final	0,5
	Efluente final neutralizado	< 0,1
Mo	Precipitado isolado em pH 7	> 99,9
	Efluente final neutralizado	< 0,1
W	Precipitado isolado em pH 7	> 99,9
	Efluente final neutralizado	< 0,1
Re	Precipitado isolado em pH 7	< 0,1
	Efluente final neutralizado	> 99,9

efluente neutralizado.

A importância do conhecimento prévio da composição do resíduo

A construção de uma tabela de composição qualitativa dos resíduos, como a Tabela 1, é essencial para planejar rotas de processamento que removam elementos que possam interferir no isolamento daquele de interesse. A pesquisa descrita neste trabalho possui vários exemplos bem-sucedidos de aplicação dessa estratégia. Quando do processamento dos resíduos de vanádio, a análise qualitativa do sólido precipitado em pH 1 indica que ele contém Ba²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ e PO₄³⁻. O precipitado obtido ao se filtrar a solução quando da recristalização do NH₄VO₃ contém Al, Zn, Mn e Mo. Heteropoliânions como VMo₁₂O₄₀³⁻ e PMo₁₂O₄₀³⁻ não precipitam o íon amônio em soluções neutras.³³⁻³⁵ A análise desses dois sólidos residuais está em consonância com a descrição qualitativa dos resíduos de vanádio, Tabela 1. No

caso dos resíduos de Nb e Ta, o resíduo insolúvel em ácido oxálico e o precipitado obtido após neutralização do efluente final contém manganês. A diferença é o número de oxidação do elemento: + 4 no precipitado insolúvel em ácido oxálico e + 2 no precipitado em pH 7.³³⁻³⁶ Como o oxalato é redutor frente ao Mn⁴⁺, se a solução ficasse mais do que 2-3 h sob aquecimento, todo o manganês acabaria por ser reduzido e dissolvido. Entretanto, no pH de precipitação dos oxalatos complexos de nióbio e tântalo, o manganês solúvel não precipita.³⁴⁻³⁶ O manganês também é o elemento que aparece no precipitado obtido após o isolamento do KReO₄ quando o efluente foi neutralizado.

A diferença de comportamento químico entre um metal e os outros componentes de seu resíduo é bem marcante no caso do tungstênio (ele pertence ao grupo I de cátions - Ag⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Hg₂²⁺ e Cu⁺). A insolubilidade do WO₃ em HCl permite isolar esse elemento dos demais presentes no resíduo (Tabela 2) com elevado rendimento (Tabela 3). Embora o molibdênio pertença ao mesmo grupo do tungstênio na Tabela Periódica (grupo 6), o óxido MoO₃ se dissolve em HCl.^{35,38}

Outro aspecto a ser mencionado é que se os resíduos fossem misturados, as rotas de processamento aqui descritas seriam impraticáveis. Talvez o melhor exemplo seja a mistura dos resíduos de Ti, Zr e Hf. A rota proposta seria capaz de isolá-los em conjunto, mas não se conseguiria obter isoladamente cada um deles. É de se notar que as características dos resíduos desses três elementos são parecidas (Tabelas 1 e 2), bem como as dos efluentes finais neutralizados (Tabela 5). Considerações análogas aplicam-se ao caso da mistura dos resíduos de Nb e Ta. Por isso, o sucesso de um trabalho como este depende primordialmente de uma coleta seletiva na fonte de cada corrente residual a ser processada, enfatizando a importância da conscientização dos alunos para participarem ativamente dessa iniciativa e colocarem cada resíduo exatamente em seu coletor.

Resíduos laboratoriais de mercúrio e chumbo

O tratamento de resíduos de mercúrio com características redutoras é um fator de preocupação, pois aumenta a chance de haver mercúrio metálico no mesmo como produto de reações de redução. A pressão de vapor do mercúrio metálico à temperatura ambiente supera o valor limite de exposição permitido para uma jornada de trabalho de 8 h diárias.⁴¹ A análise das práticas experimentais sugere que o mercúrio metálico provém de reações de redução do íon mercuroso (Hg₂²⁺, ensaio com SnCl₂³³⁻³⁶) e do desproporcionamento desse íon em Hg²⁺ (íon mercúrico) e Hg.^{35,38,40} A maneira mais adequada de tratar os resíduos de Hg é tornar o meio inicialmente oxidativo, levando o mercúrio a Hg²⁺, para precipitá-lo em seguida. A precipitação do

Tabela 5. Caracterização dos efluentes finais após os tratamentos

Elemento	Aspecto dos resíduos finais (sólido e líquido)	Volume inicial do resíduo (mL)	Volume final do resíduo líquido (mL)	Concentração de metais no efluente neutralizado (mg L ⁻¹)
Ti	Sólido branco Solução incolor	250	350	Ti - 0,06 Mn, Zn < 0,01
Zr	Sólido pardo Solução incolor	250	345	Zr e Mn < 0,01 Fe, Sn < 0,05
Hf	Sólido pardo Solução incolor	250	360	Hf e Mn < 0,01 Fe, Sn < 0,05
V	Sólido incolor Solução incolor	200	200	V - 0,2 Mn, Zn, Ba < 0,01
Nb	Sólido marrom claro Solução incolor	600	720	Nb - 0,10 Mn < 0,01
Ta	Sólido marrom claro Solução incolor	120	150	Ta - 0,08 Mn < 0,01
Mo	Sólido pardo Solução incolor	500	150	Mo - 0,1 Mn, Zn < 0,01; Sn < 0,05
W	Sólido pardo Solução incolor	700	980	W < 0,05 Mn, Zn < 0,01
Re	Sólido pardacento Solução incolor	70	10	Re - 960 Mn < 0,01
Hg	Sólidos preto e cinza-violeta Solução incolor	4300	5400	Hg < 0,001; Sn, Cr < 0,05 Mn < 0,01; Pb < 0,07
Pb	Sólidos cinza e cinza-violeta Solução incolor	150	195	Pb < 0,07 Mn < 0,01; Cr - 0,06

chumbo de seus resíduos laboratoriais não apresentou nenhuma dificuldade de ordem prática.

Nossos resultados mostram que não foi fácil obter um efluente final tratado. Isso se deve especificamente ao cromo presente. O íon Cr³⁺ é capaz de se coordenar com moléculas de amônia resultando no íon hexaminocromo(III), [Cr(NH₃)₆]³⁺, de coloração amarela. A amônia se liga firmemente ao cromo, de maneira que a substituição do NH₃ por água se dá apenas gradualmente.^{37,39} A troca termina com a formação do íon hexa-aquocromo(III) [Cr(H₂O)₆]³⁺, violeta.^{35,37,39} Na presença de íons Cl⁻ podem se formar complexos como [CrCl(H₂O)₅]²⁺ (verde) e [CrCl₂(H₂O)₄]²⁺ (verde-escuro).³⁹ A lentidão com que o cromo precipita por completo se deve à interconversão de seus íons complexos;^{33,35} a melhor forma de precipitá-lo é quando se forma o íon [Cr(H₂O)₆]³⁺. A presença simultânea de NH₃ (NH₄⁺) e de íons cloreto no resíduo contendo Cr(III) não impede mas retarda a precipitação do Cr(OH)₃, cinza-violeta, à temperatura ambiente, devido à lenta formação do íon [Cr(H₂O)₆]³⁺ a partir dos outros íons complexos.^{33,35,37,39} Após 5 dias à temperatura ambiente o íon Cr³⁺ precipitou apenas parcialmente. A solução para contornar essa dificuldade foi empregar aquecimento (pH 9,5). Esse procedimento destrói rapidamente os complexos contendo NH₃ e acelera a troca do ligante Cl⁻ por H₂O.⁴⁰ Assim, o isolamento do Cr(OH)₃ levou cerca de 4 h ao invés de dias à temperatura ambiente.

Recuperação de mercúrio e de chumbo de instrumentos quebrados

O processamento dos termômetros e densímetros quebrados não apresentou quaisquer dificuldades, mas é de se notar que havia apenas um metal pesado em cada um desses instrumentos.

420 g de mercúrio metálico foram recuperados dos 12 termômetros. Estima-se que 180 g de HgO foram recuperados dos 6 termômetros que tinham o bulbo e/ou a haste quebrada. Dos densímetros quebrados, foram recuperados 280 g de chumbo metálico e 40 g de Pb₃O₄.

Caracterização dos efluentes finais

A Tabela 5 ilustra os resultados obtidos após os tratamentos apresentados. O efeito de diluição é de grande importância na geração do resíduo líquido final. Quando se buscava isolar o elemento solubilizado no resíduo por precipitação (Pb, Hg, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W) o volume final era maior do que o inicial. Os efluentes líquidos finais foram neutralizados com soluções de ácidos ou bases fortes, e essa etapa é um importante fator que responde pelo seu volume. Para o isolamento de um elemento por evaporação da solução (Mo, Re, V), observa-se o comportamento inverso, às custas de um maior consumo energético.

Os efluentes finais de todas as rotas apresentadas mostraram aspecto incolor, caráter redox indiferente e pH em torno de 7. Quase todos eles contêm concentrações muito baixas dos metais presentes nos resíduos originais (Tabela 1). O único efluente com concentrações elevadas é o de rênio. Esses resultados estão de acordo com os dados da Tabela 4. As soluções após o isolamento do mercúrio ou do chumbo dos instrumentos quebrados não apresentaram concentrações detectáveis desses elementos. Segundo o cap. IV da Resolução 357 do CONAMA,²⁸ os efluentes podem ser descartados em corpo receptor, exceto o de rênio, que precisa ser processado para recuperá-lo.

Destino final dos produtos isolados

Os produtos finais dos elementos V, Ti, Zr, Ta, Re, Mo e W foram repassados aos coordenadores das disciplinas experimentais para reuso nas práticas experimentais que geraram os resíduos correspondentes, seja diretamente ou após dissolução em meio ácido apropriado (Ti, Zr, Hf). Os compostos de Nb e Ta foram doados a grupos de pesquisa. São poucos os compostos inorgânicos solúveis desses dois elementos. Mesmo após fusão alcalina (KOH) dos pentóxidos,³⁷ os sais K₈Nb₆O₁₉ e K₈Ta₆O₁₉ hidrolisam-se e depositam óxidos hidratados depois de algum tempo. Isso ilustra porque

oxalatos complexos de nióbio são muito usados como precursores na manufatura de catalisadores e de outros materiais contendo esse elemento.³⁸ O chumbo elementar (recuperado dos densímetros) e os compostos PbSO_4 e Pb_3O_4 foram doados a grupos de pesquisa que lidam com este elemento. O mercúrio metálico isolado dos termômetros foi destinado ao Departamento de Físico-Química do IQ/UFRJ. Os resíduos sólidos finais dos processos, incluindo os que contêm HgS , HgCrO_4 e HgO , foram destinados a aterro industrial para resíduos perigosos (classe I); o K_2SO_4 (isolado do processamento dos resíduos de Ti, Zr e Hf) foi doado a laboratórios de química de escolas de nível médio. A resina recolhida dos densímetros foi encaminhada à incineração.

CONCLUSÃO

O trabalho reforça as experiências anteriores,^{7,16,17} nas quais o tratamento de resíduos propicia aos alunos participantes uma sólida formação em Química baseada na experimentação e no desenvolvimento de um espírito crítico, particularmente por meio do emprego de conceitos de equilíbrio químico necessários ao tratamento dos resíduos. Este trabalho é um exemplo em que o uso de experimentos, aliado ao embasamento teórico, facilita os processos de assimilação e de apreensão do conhecimento. A inculturação de uma postura correta em laboratório, da segurança e da higiene do trabalho no caráter profissional foram outros pontos positivos deste trabalho.

É importante enfatizar o valor da segregação na fonte dos resíduos gerados e o conhecimento, mesmo qualitativo da composição dos mesmos, o que permite planejar rotas que isolem o elemento de interesse com bom rendimento baseadas nas diferenças de comportamento químico em solução aquosa desse elemento frente aos demais presentes. Isso é ilustrado pelo tratamento dos resíduos dos elementos dos grupos 4 a 7 da Tabela Periódica: foram isolados com rendimentos elevados, permitindo seu reuso em procedimentos de ensino e pesquisa. Apesar de serem obtidas formas adequadas para disposição final, o fato de poder haver uma concentração elevada de sais dos íons Na^+ e K^+ (nitratos, sulfatos e cloretos) pode impactar o corpo hídrico receptor por alterar a força iônica e a salinidade do mesmo. Por isso, pesquisas vêm sendo hoje conduzidas no sentido de valorizar estes efluentes, na medida em que podem servir como fonte de isolamento dos sais ali contidos, reduzindo sobremodo o impacto eventual decorrente do descarte dos mesmos.

Para os resíduos de mercúrio e chumbo os íons amônio e cloreto presentes representaram uma dificuldade na obtenção da solução final devido à presença do cromo, uma vez que ele forma vários complexos solúveis com estes ligantes, dificultando seu isolamento imediato por precipitação como hidróxido. Foi necessário aquecimento para acelerar o processo. Conforme a composição dos resíduos de um dado elemento a serem tratados, a segregação daqueles contendo cromo pode vir a facilitar o tratamento dos que não o contêm.

A recuperação de elementos de resíduos (incluindo produtos do nosso cotidiano) é uma das alternativas que permite enfrentar a geração cada vez maior dos mesmos pela sociedade de consumo. Um importante desafio é a concepção de novas gerações de produtos que permitam a sua reciclagem após o final da vida útil, face à disponibilidade limitada dos recursos da Terra. Somente uma mudança de paradigma da área de ensino, do setor produtivo, da sociedade e dos governos pode reverter este quadro, consolidando a ideia de que o lixo não é simplesmente resíduo, mas fonte para suprir as necessidades das gerações futuras. Trata-se não apenas de uma questão de ordem econômica e educacional, mas igualmente de cunho ambiental. Do contrário, as gerações futuras poderão vir a lamentar profundamente o desperdício puro e simples de recursos naturais não renováveis pela falta de cuidado e de conscientização das gerações passadas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Disponível gratuitamente na forma de arquivo pdf em <http://www.quimicanova/sbq.org.br>, apresenta as seguintes figuras: fluxogramas de isolamento do vanádio (Figura 1S), do nióbio e do tântalo (Figura 2S), do titânio, zircônio e háfnio (Figura 3S), do molibdênio (Figura 4S), do tungstênio (Figura 5S), do rênio (Figura 6S), do mercúrio (Figura 7S) e do chumbo (Figura 8S) de seus resíduos laboratoriais.

AGRADECIMENTOS

À Fundação José Bonifácio (FUJB) e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Silva, A. F.; Soares, T. R. S.; Afonso, J. C.; *Química Nova na Escola* **2010**, n. 32, 37.
- Alberguini, L. B. A.; Silva, L. C.; Rezende, M. O. O.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 291.
- Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 671.
- Ray, B.; *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 45.
- The Committee of Chemical Safety; *2010 Spring National Meeting*, American Chemical Society: Washington, 2010.
- Pimentel, L. C. F.; Chaves, C. R.; Freire, L. A. A.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 1138.
- Afonso, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P.; Freidinger, N.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 602.
- Amaral, S. T.; Machado, P. F. L.; Peralba, M. C. R.; Camara, M. R.; Santos, T.; Berleze, L.; Falcão, H. L.; Martinelli, M.; Gonçalves, R. S.; Oliveira, E. R.; Brasil, J. L.; Araújo, M. A.; Borges, A. C.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 419.
- Alberguini, L. B. A.; Silva, L. C.; Rezende, M. O. O.; *Tratamento de Resíduos Químicos: Guia Prático para a Solução dos Resíduos Químicos em Instituições de Ensino Superior*, RiMa Editora: São Carlos, 2005.
- Figueredo, D. V.; *Manual para Gestão de Resíduos Químicos Perigosos de Instituições de Ensino e Pesquisa*, Conselho Regional de Química de Minas Gerais: Belo Horizonte, 2006.
- Gimenez, S. M. N.; Alfaya, A. A. S.; Alfaya, R. V. S.; Yabe, M. J. S.; Galão, O. F.; Bueno, E. A. S.; Paschoalino, M. P.; Pescada, C. E. A.; Hirossi, T.; Bonfim, P.; *Química Nova na Escola* **2006**, n. 23, 32.
- Machado, P. F. L.; Mól, G. S.; *Química Nova na Escola* **2008**, n. 29, 38.
- Nolasco, F. R.; Tavares, G. A.; Bendassolli, J. A.; *Eng. Sanit. Amb.* **2006**, 11, 118.
- Phifer, R. W.; Gmurczyk, M.; *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 1026.
- Manejando sus Residuos Peligrosos*, Environmental Protection Agency: Washington, 2003.
- Afonso, J. C.; Silveira, J. A.; Oliveira, A. S.; Lima, R. M. G.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 165.
- Afonso, J. C.; Araújo, D. F.; *Rev. Quim. Ind.* **2005**, 723, 12.
- Bendassolli, J. A.; Máximo, F.; Tavares, G. A.; Ignoto, R. F.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 612.
- Tavares, G. A.; Bendassolli, J. A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 732.
- Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Calvete, T.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 397.
- Imbroisi, D.; Guaritá-Santos, A. J. M.; Barbosa, S. S.; Shintaku, S. F.; Monteiro, H. J.; Ponce, G. A. E.; Furtado, J. G.; Tinoco, C. J.; Mello, D. C.; Machado, P. F. L.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 404.
- Demaman, A. S.; Funk, S.; Hepp, L. V.; Adário, A. M. S.; Pergher, S. B. C.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 674.
- Bendassolli, J. A.; Tavares, G. A.; Ignoto, R. F.; Rosseti, A. L. R. M.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 578.

24. Leite, Z. T. C.; Alcantara, S.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1892.
25. Felisberto, R.; Vieira, L. O.; Couto, A.; Schuh, R.; Albino, C. T.; Libardi, D. B.; Cunha, A. C. B.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 174.
26. Giloni-Lima, P. C.; Lima, J. A.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1595.
27. Adams, D. L.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1088; Armour, M. A.; Browne, L. M.; Weir, G. L.; *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, A93.
28. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 17/03/2005; *Diário Oficial da União*, 18/03/2005.
29. Abreu, D. G.; Yamamoto, Y.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 582.
30. Wiskamp, V.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1152.
31. Nash, J. J.; Meyer, J. A. R.; Nurrenbern, S. C.; *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 1183.
32. Giovannini, J. G.; Tavares, G. A.; Bendassolli, J. A.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 676.
33. Lurie, J.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir Publishers: Moscou, 1978, caps. 3, 6 e 10.
34. Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed., Mestre Jou: São Paulo, 1981, cap. III.
35. Charlot, G.; *Chimie Analytique Quantitative*, 2ª ed., Masson et Cie: Paris, 1974, p. 171-305.
36. Vaitsman, S. D.; Bittencourt, O. A.; *Ensaio Químicos Qualitativos*, Interciência: Rio de Janeiro, 1995, caps. 2 e 4.
37. Feigl, F.; *Spot Tests In Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958, cap. 3.
38. Ohlweiler, O. A.; *Química Inorgânica*, Edgard Blücher: São Paulo, 1971, vol. 1 e 2.
39. Beck, K.; Seyedu, H.; Sulkowski, U.; Rosenkranz, A.; *US pat. 7.241.911* **2007**; Nowak, I.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
40. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, Edgard Blücher: São Paulo, 1997, cap. 13 a 23.
41. <http://www.epa.gov/IRIS/subst/0370.htm>, acessada em Março 2010.
42. Liu, S. Y.; Qu, B.; Liu, P.; Ye, Z. X.; *Environ. Eng. Sci.* **2010**, *27*, 323.
43. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 358, de 29/04/2005; *Diário Oficial da União*, 04/05/2005.
44. Jackwerth, E.; Willmer, P. G.; Höhn, R.; Berndt, H.; *At. Abs. Newsl.* **1979**, *18*, 66.

RECUPERAÇÃO DE CHUMBO, MERCÚRIO E ELEMENTOS DOS GRUPOS 4 A 7 DA TABELA PERIÓDICA DE SEUS RESÍDUOS

Bruno Gabriel Alves Leite Borges, Cristiano Nunes da Silva, Lidiane Kallyne da Silva Guedes e Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

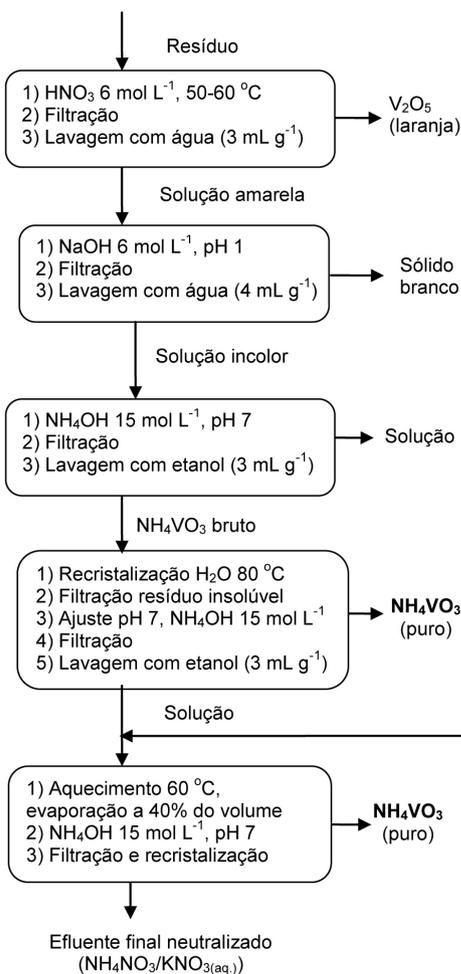


Figura 1S. Fluxograma de isolamento do vanádio de seus resíduos laboratoriais

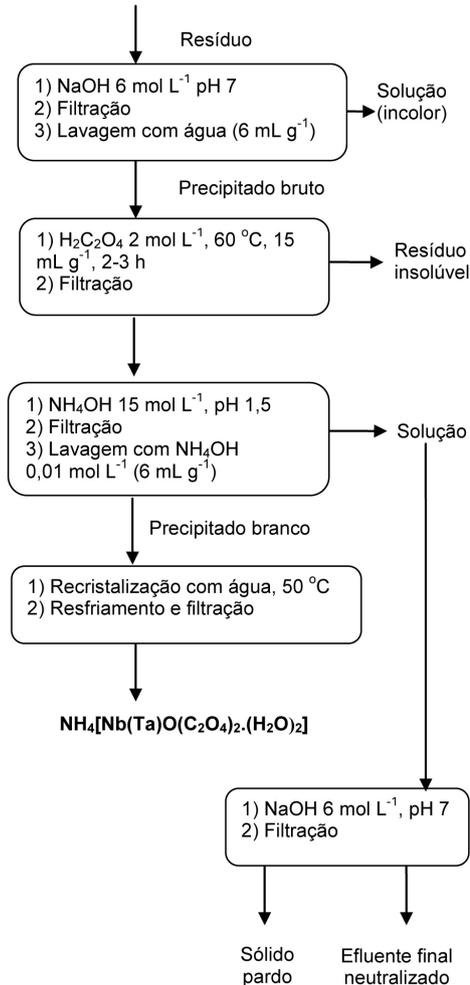


Figura 2S. Fluxograma de isolamento do nióbio e do tântalo de seus resíduos laboratoriais

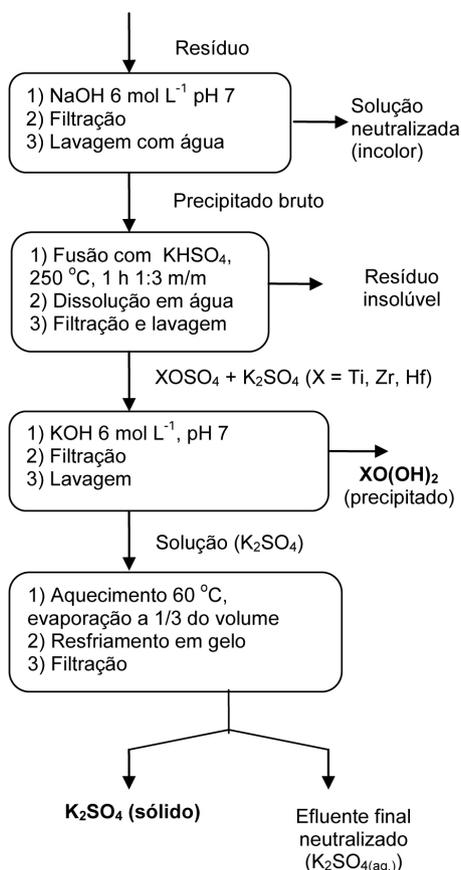


Figura 3S. Fluxograma de isolamento do titânio, zircônio e háfnio de seus resíduos laboratoriais

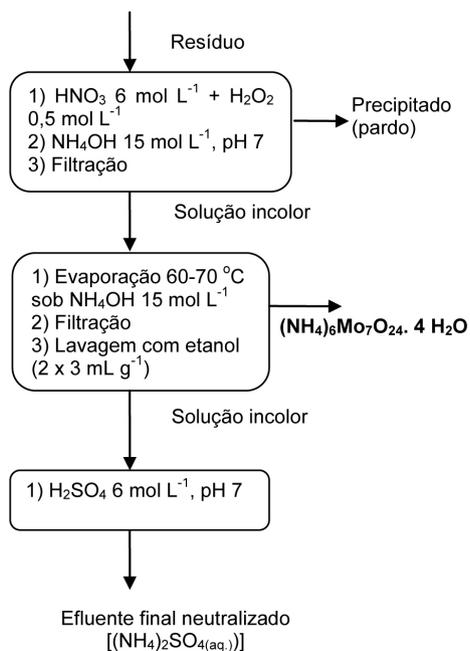


Figura 4S. Fluxograma de isolamento do molibdênio de seus resíduos laboratoriais

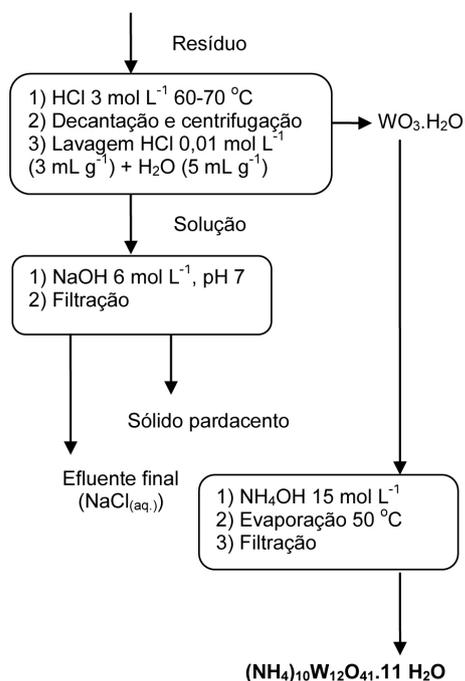


Figura 5S. Fluxograma de isolamento do tungstênio de seus resíduos laboratoriais

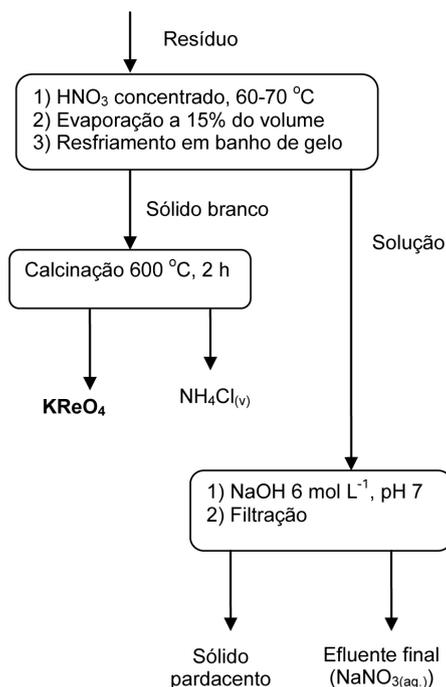


Figura 6S. Fluxograma de isolamento do rênio de seus resíduos laboratoriais

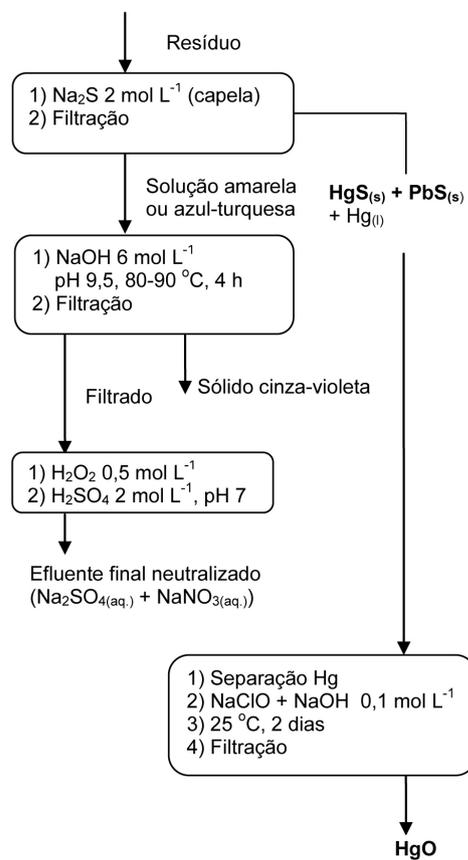


Figura 7S. Fluxograma de isolamento do mercúrio de seus resíduos laboratoriais

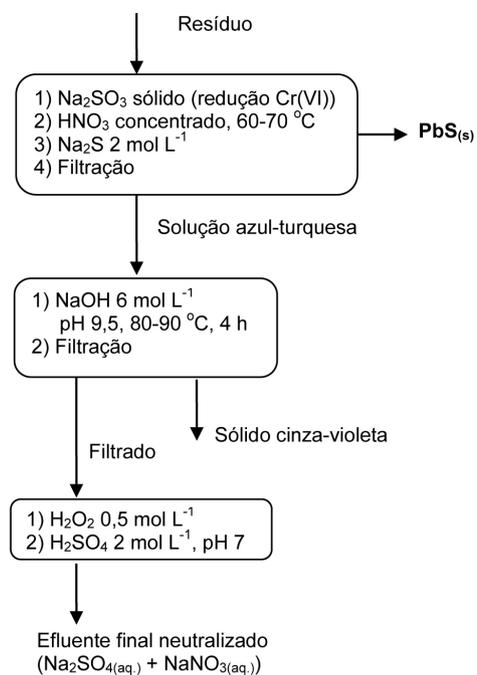


Figura 8S. Fluxograma de isolamento do chumbo de seus resíduos laboratoriais