



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Lúcia Emília Letro Ribeiro

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS HIDROMETALÚRGICOS DE PRECIPITAÇÃO
PARA RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS (COBRE, NÍQUEL,
CHUMBO E PRATA) A PARTIR DE SOLUÇÕES QUÍMICAS RESIDUAIS**

**BELO HORIZONTE
2017**



Lúcia Emília Letro Ribeiro

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS HIDROMETALÚRGICOS DE PRECIPITAÇÃO
PARA RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS (COBRE, NÍQUEL,
CHUMBO E PRATA) A PARTIR DE SOLUÇÕES QUÍMICAS RESIDUAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Materiais do CEFET-MG, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Materiais

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Reciclagem

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira

**Belo Horizonte
2017**

Ribeiro, Lúcia Emília Letro.
R484a Avaliação de parâmetros hidrometalúrgicos de precipitação para recuperação de elementos metálicos (cobre, níquel, chumbo e prata) a partir de soluções químicas residuais / Lúcia Emília Letro Ribeiro – 2017.
144 f.: il., fotos, grafs.
Orientador: Sidney Nicodemos da Silva.
Coorientador: Leonel da Silva Teixeira
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.
Bibliografia.

1. Sustentabilidade. 2. Metais pesados. 3. Eletrodeposição. 4. Processos hidrometalúrgicos. 5. Precipitação (Química). I. Silva, Sidney Nicodemos da. II. Teixeira, Leonel da Silva. III. Título.

CDD: 628.4458



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
“AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS
HIDROMETALÚRGICOS DE PRECIPITAÇÃO PARA
RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS (COBRE,
NÍQUEL, CHUMBO E PRATA) A PARTIR DE SOLUÇÕES
QUÍMICAS RESIDUAIS”

Autora: Lúcia Emília Letro Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira (COORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Angela de Mello Ferreira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Ester Figueiredo de Oliveira
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN

Belo Horizonte, 29 de Novembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

Ao meu pai, Fábio Nascimento Ribeiro (*in memoriam*) e à minha mãe que, aos oitenta e seis anos, ainda me pergunta: “Quando você vai entrar para o Doutorado?”

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, que a cada encontro me descortina um mundo novo: o fosfato, o BCP, o índio (In), o ITO, pelas importantes preleções, valiosa orientação e apoio em todas as circunstâncias.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira, pelas importantes discussões, pela leitura atenciosa da Monografia de Qualificação e pela análise criteriosa desta Dissertação.

À professora Dr^a. Ângela de Mello Ferreira, por sugerir a inclusão desta pesquisa no Programa de Internacionalização do CEFET-MG e pelas importantes sugestões no exame de Qualificação e para o aprimoramento desta dissertação.

À professora Dr^a. Ester Figueiredo de Oliveira pelas importantes contribuições, especialmente as relativas à interpretação dos resultados obtidos nesta pesquisa.

À professora Dr^a. Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos, pelas recomendações no exame de Qualificação.

À professora Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro, pelas importantes lições de Metodologia da Pesquisa.

À colega, amiga e “irmã”, Jeannette de Magalhães Moreira Lopes, por compartilhar comigo a elaboração desta dissertação.

Às minhas irmãs, irmãos, sobrinhas e sobrinhos, por todo o apoio.

À fotógrafa e amiga Flávia Murça Costa, pelas fotografias dos precipitados cerâmicos obtidos na recuperação do cobre, do níquel e do chumbo.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), especialmente ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao Departamento de Química.

Às professoras Dr^a. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo e Dr^a. Roberta Viana Ferreira, responsáveis pelo Laboratório de Biomateriais do DEMAT, onde foi realizada a parte experimental da etapa de “internacionalização” desta pesquisa, pela acolhida carinhosa e disponibilização do espaço do laboratório e de todos os seus recursos; fato inédito no CEFET-MG.

Aos colegas do Departamento de Química, do CEFET-MG, especialmente Júnia Vieira Braga, Cleverson Fernando Garcia, Ana Maria Resende Machado, Terezinha Ribeiro Alvim e Janice Cardoso Pereira Rocha.

Aos estudantes Danielli Silva, Bruna Vidigal, Thales Moreira, Lucas Olímpio, Pedro Candioto, Guaísa Dornelas, Vincent Radziejwsk, Víctor Barcelos, Flavielle Alves e Caíque Amorim, “pela energia”!

Aos técnicos dos Laboratórios de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, Bruno Cordeiro e Késsia Drumond e às estagiárias Gabriela e Ayeska.

À empresa Phosther Tecnologia de Aglomerações S/A e ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, pela realização de ensaios de caracterização.

À professora Dr^a. Míriam Cristina Santos do Amaral e às técnicas Dr^a. Lucilaine Santos e Mirna d'Auriol, do Laboratório de Análises Instrumental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, pelas análises de carbono e nitrogênio.

A todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Atualmente, uma grande aspiração em nossa sociedade é o uso sustentável dos recursos naturais não renováveis e, dentro deste escopo, grande importância é dada à prevenção dos corpos d'água, em relação ao lançamento de efluentes líquidos contaminados de origem urbana, hospitalar ou industrial. Nos laboratórios de ensino, P&D e de controle de processos e produtos são geradas quantidades consideráveis de soluções aquosas residuais contendo “metais pesados”, bem como outros componentes tóxicos, que são lançadas na rede coletora de esgotos ou enviadas para disposição final em aterros industriais. Essas destinações incorretas implicam poluição ambiental e a não disponibilização de insumos, já beneficiados, como matéria-prima de segunda geração. Para contribuir com a correta destinação dessas soluções, estudou-se, nesta pesquisa, a recuperação de íons dos elementos cobre, níquel, chumbo e prata, por processos hidrometalúrgicos de precipitação, a partir de soluções químicas aquosas residuais, buscando-se avaliar parâmetros físico-químicos e eletroquímicos. Os precipitados cerâmicos obtidos foram caracterizados utilizando-se métodos da Química Analítica Clássica e técnicas instrumentais, como: Determinação de Ponto de Fusão (PF), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Técnicas Termoanalíticas (TGA/DTA), Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX); os precipitados metálicos obtidos na recuperação de íons de cobre foram caracterizados por MEV/EDS. Foi também estudada a aplicação dos precipitados metálicos de cobre à preparação de soluções padrão para análises espectroquímicas. Foram preparadas soluções de cobre nas quais as concentrações do íon metálico são comparáveis às concentrações em soluções padrão espectroquímicas comercialmente disponíveis, rastreáveis a materiais de referência. Avaliações das novas soluções residuais geradas no processamento hidrometalúrgico apontaram que as concentrações dos íons metálicos permaneceram superiores aos padrões de lançamento, exceto no caso da precipitação do cobre por eletrodeposição, o que sugere o emprego desta técnica para recuperação subsequente de íons dos demais elementos metálicos estudados e preparo da fase líquida para devolução, como efluente, aos cursos d'água.

Palavras-chave: 1. Sustentabilidade. 2. Metais pesados. 3. Eletrodeposição. 4. Processos hidrometalúrgicos. 5. Precipitação (Química).

ABSTRACT

Nowadays, a major aspiration in our society is the sustainable use of nonrenewable natural resources and, within this scope, great importance is given to the prevention of water bodies, in relation to the discharge of contaminated liquid effluents of urban, hospital or industrial origin. In teaching, R & D and process and product laboratories, considerable amounts of residual aqueous solutions containing "heavy metals" as well as other toxic components are generated which are either dumped into the sewage system or sent to final disposal in industrial landfills. These incorrect destinations imply environmental pollution and the non-availability of inputs, already benefited, as a second generation raw material. In order to contribute to the correct destination of these solutions, we have studied the recovery of copper, nickel, lead and silver metals by precipitation hydrometallurgical processes from residual aqueous chemical solutions, aiming to evaluate the physical-chemical and electrochemical parameters. The ceramic precipitates obtained were characterized using methods of Classical Analytical Chemistry and instrumental techniques, such as: Melting Point Determination (MP), X-Ray Fluorescence Spectrometry (FRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Dispersive Energy Spectrometry X-Ray diffraction (EDS), Thermoanalytical Techniques (TGA/DTA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD); the metal precipitates obtained in the recovery of copper ions were characterized by MEV/EDS. The application of copper metal precipitates to the preparation of standard solutions for spectrochemical analyzes was also studied. Solutions were prepared in which metal ion concentrations are comparable to concentrations in commercially available spectrochemical standard solutions traceable to reference materials. Evaluation of the residual solutions generated in hydrometallurgical processing showed that the concentrations of the metallic ions remained higher than the launching standards, except in the case of precipitation of copper by electrodeposition, which suggests the use of this technique for subsequent recovery of ions of other metallic elements studied and preparation of the liquid phase for the return, as effluent, to the watercourses

Keywords: 1. Sustainability. 2. Heavy Metals. 3. Electrodeposition.
4. Hydrometallurgical process. 5. Precipitation (Chemistry).

the metallic precipitates obtained in the recovery of copper ions were characterized by MEV / EDS

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 RELEVÂNCIA DO TEMA.....	21
3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	23
3.1 Objetivo Geral	23
3.2 Objetivos específicos	23
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
4.1 Avaliação do Ciclo de Vida, Produção mais Limpa e Química Verde	24
4.2 Soluções padrão de íons metálicos.....	25
4.3 Elementos metálicos	28
4.4 Resíduos químicos laboratoriais	40
4.5 Processos oxidativos avançados	44
4.6 A precipitação como método de recuperação de íons metálicos.....	45
4.6.1 Técnicas físicas de precipitação	47
4.6.2 Técnicas químicas de precipitação	49
5 MATERIAIS E MÉTODOS	52
5.1 Aspectos gerais.....	52
5.2 Parte experimental	53
5.2.1 Reagentes químicos, dispersões e soluções	55
5.2.2 Aparelhos, equipamentos e instrumentos	58
5.2.3 Procedimentos experimentais	70
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
6.1 Identificação de espécies orgânicas nas soluções residuais.....	90
6.2 Extensão das reações de degradação	91
6.3 Caracterização físico-química das soluções residuais pré-tratadas.....	92
6.4 Recuperação de íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata a partir das soluções residuais caracterizadas.....	94
6.4.1 Recuperação de íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata na forma de precipitados cerâmicos.....	94

6.4.2 Resultado do processo de recuperação de íons de cobre por precipitação química	99
6.5 Caracterização dos precipitados obtidos nos processos de recuperação de íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata.....	99
6.5.1 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre.....	99
6.5.2 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de níquel.....	107
6.5.3 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de chumbo.....	116
6.5.4 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de prata	127
6.5.5 Resultados dos ensaios de caracterização dos precipitados obtidos no processo de recuperação do cobre por precipitação química	130
6.5.6 Resultados da preparação das soluções padrão espectroquímicas de íons Cu^{2+}	132
7 CONCLUSÕES	134
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	136
REFERÊNCIAS.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre..	29
Figura 2: Curvas de solubilidade de sais - KNO_3 , K_2CrO_4 , NaCl , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	47
Figura 3: Etapas da parte experimental	54
Figura 4: Aparelho para filtração “a vácuo”	59
Figura 5: Analisador TOC/NT	59
Figura 6: Potenciômetro (pHmetro) de bancada	60
Figura 7: Condutivímetro de bancada	60
Figura 8: Equipamento Banho Maria	61
Figura 9: Evaporador rotativo analógico	61
Figura 10: Eletroanalizador de metais	62
Figura 11: Aparelho para Ponto de Fusão	63
Figura 12: Espectrômetro de fluorescência de raios X	64
Figura 13: Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	64
Figura 14: Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	65
Figura 15: Difratorômetro de raios X (modelo teta-teta)	66
Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado – CEFET-MG	67
Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado – PHOSTER	67
Figura 18: Analisador térmico – PHOSTER	68
Figura 19: Analisador térmico – CEFET-MG	68
Figura 20: Balança analítica	69
Figura 21: Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível	69
Figura 22: Teste do anel marrom (resultado positivo)	71
Figura 23: Soluções químicas residuais coletadas em laboratórios da Unidade I, do CEFET-MG, após tratamento preliminar	73
Figura 24: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de cobre por evaporação lenta e incompleta do solvente	75
Figura 25: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de níquel por evaporação lenta e incompleta do solvente	77
Figura 26: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de chumbo por precipitação química iônica	79
Figura 27: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de prata por precipitação química	81
Figura 28: Aparelho empregado na eletrodeposição de cobre sobre catodo de cobre	82
Figura 29: Fluxograma ilustrativo da preparação e quantificação de cobre metálico a partir do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de cobre.	87
Figura 30: Teste da ninidrina para aminoácidos (resultado positivo).	90
Figura 31: Aspecto da solução residual 3 após a degradação da matéria orgânica e cristais de sulfato de níquel(II). nH_2O	92
Figura 32: Aspecto do cristal obtido por precipitação física, no processo de recuperação dos íons de cobre, com hábito compatível com o sistema cristalino triclinico (Fotografia)	94
Figura 33: Aspecto dos cristais obtidos no processo de recuperação de íons de níquel por precipitação física (Fotografia)	95

Figura 34: Aspecto do material obtido no processo de recuperação de íons de níquel, durante rearranjo cristalino (Fotografia)	96
Figura 35: Aspecto do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de chumbo por precipitação química (Fotografia)	98
Figura 36: Depósitos obtidos no processo de recuperação de íons de cobre por eletrodeposição sobre catodo de cobre	99
Figura 37: Aspecto da amostra do precipitado cerâmico de cobre, durante o aquecimento (nota-se a formação de sólido esbranquiçado)	101
Figura 38: Espectro de transmissão no IR do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre	102
Figura 39: Perfil térmico do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre.....	103
Figura 40: Fotomicrografias de MEV do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de cobre, após possível perda de água, com diferentes aumentos (amostra com metalização)	105
Figura 41: Fotomicrografia de MEV do precipitado obtido na recuperação de íons de cobre com aumento de 2600 x, detalhes da superfície com aspecto granular.....	106
Figura 42: Reflexões de DRX do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre (na forma de cristal)	107
Figura 43: Reflexões de DRX do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre, na forma de pó.....	108
Figura 1: Aspecto da amostra do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação dos íons de níquel, durante o aquecimento	110
Figura 45: Espectros de transmissão no IR do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de níquel e do $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.)	110
Figura 46: Perfil térmico do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de níquel.....	112
Figura 47: Perfil térmico do $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.).....	112
Figura 48: Fotomicrografia de MEV com detalhes da superfície de um cristal formado no processo de recuperação de íons de níquel (magnificação 38 x)	113
Figura 49: Fotomicrografias de MEV com detalhes da superfície de um cristal formado no processo de recuperação de íons de níquel (magnificações crescentes)	114
Figura 50: Reflexões de DRX do precipitado cristalino verde azulado obtido no processo de recuperação de íons de níquel	115
Figura 51: Reflexões de DRX do sulfato de níquel(II) hidratado, em pó	115
Figura 52: Aspecto do material obtido na recuperação de íons de chumbo, durante aquecimento (até 160 °C).....	118
Figura 53: Espectro de transmissão no IR do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de chumbo	119
Figura 54: Espectro de transmissão no IR de cristal de PbI_2	120
Figura 55: Perfil térmico do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de chumbo	120
Figura 56: Fotomicrografias de MEV de uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de chumbo, com diferentes aumentos, sem metalização da amostra.....	122
Figura 57: Fotomicrografias de MEV de uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de chumbo, com diferentes aumentos e metalização da amostra.....	124

Figura 58: Fotomicrografia de MEV do material precipitado com 2300 x de aumento, detalhes da espessura das placas precipitadas	125
Figura 59: Reflexões de DRX do material precipitado na forma de pó.....	126
Figura 60: Reflexões de DRX do material precipitado na forma de folhas	127
Figura 61: Reflexões de DRX de uma amostra do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de prata	129
Figura 62: Reflexões de DRX de uma amostra do sulfato de prata (P.A.)	129
Figura 63: Morfologia (MEV) do precipitado obtido na eletrorrecuperação dos íons de cobre sobre o catodo de cobre.....	131
Figura 64: Espectro de EDS do precipitado obtido na eletrorrecuperação dos íons de cobre sobre o catodo de cobre.....	132

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Substâncias que não devem ser dispostas no sistema de esgoto sanitário	43
Quadro 2: Substâncias que podem ser dispostas no sistema de esgoto sanitário...	43
Quadro 3: Tipos de coletores de resíduos químicos laboratoriais	43
Quadro 4: Reagentes químicos utilizados nos procedimentos experimentais.	55
Quadro 5: Descrição das dispersões sólidas utilizadas nos procedimentos experimentais	57
Quadro 6: Descrição das soluções químicas não residuais utilizadas nos procedimentos experimentais.....	57
Quadro 7: Dosagem do elemento metálico nas soluções químicas residuais.....	74
Quadro 8: Condições de realização dos ensaios de caracterização instrumental dos precipitados obtidos	84
Quadro 9: Propriedades físico-químicas do sulfato de níquel(II) e de seus hidratos	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos e eletroquímicos empregados na recuperação de íons de cobre por precipitação química	83
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos e eletroquímicos empregados na preparação do depósito metálico de cobre sobre platina	89
Tabela 3: Descrição das soluções residuais contendo espécies orgânicas: antes e após tratamento para degradação (por POA)	92
Tabela 4: Parâmetros físico-químicos das soluções residuais pré-tratadas	94
Tabela 5: Composição química elementar qualitativa e quantitativa obtida por FRX para uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação dos íons de cobre (para $Z > 10$)	103
Tabela 6: Composição química elementar qualitativa e quantitativa obtida por FRX para uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação dos íons de níquel (para $Z > 10$)	111
Tabela 7: Composição química elementar qualitativa e quantitativa obtida por FRX para duas amostras do precipitado cerâmico obtido na recuperação dos íons de chumbo (para $Z > 10$)	119
Tabela 8: Concentração das soluções padrão espectroquímicas preparadas.....	134

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Avaliação do Ciclo da Vida
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AP	Apêndice
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPASA	Companhia de Saneamento do Estado de Minas Gerais
DEMAT	Departamento de Engenharia de Materiais
DeQUI	Departamento de Química (do CEFET-MG)
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (da UFMG)
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EAM/UV-Vis	Espectrofotometria de Absorção Molecular
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetraacético
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
FISPQ	Ficha informativa de segurança de produtos químicos
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICP	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IR	Infravermelho (região do espectro da radiação eletromagnética)

LACM	Laboratório de Análise e Caracterização de Materiais
LAQI	Laboratório de Análise Química Instrumental
LC	Laboratório de Caracterização
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LQGI	Laboratório de Química Geral e Inorgânica
LQO	Laboratório de Química Orgânica
LPQ	Laboratório de Pesquisa
LTC	Laboratório de Técnicas Clássicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Determinação do Ponto de Fusão
NBR	Norma Brasileira
NOx	Óxido de Nitrogênio
NIST – USA	<i>National Institut of Standarts and Tecnology – United States of America</i>
PA	Para Análise (do latim: <i>pro analysis</i>)
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada (da ANVISA)
TGA	Análise Termogravimétrica
TN	Nitrogênio Total
TOC	Carbono Orgânico Total

1 INTRODUÇÃO

Esta pesquisa, denominada “Avaliação de Parâmetros Hidrometalúrgicos de Precipitação para Recuperação de Elementos Metálicos (Cobre, Níquel, Chumbo e Prata) a partir de Soluções Químicas Residuais”, visa contribuir com a correta destinação de resíduos químicos remanescentes de atividades laboratoriais, realizadas em instituições industriais, agrícolas, de saúde, de segurança, de lazer, de ensino ou de pesquisa.

Para isso, esta pesquisa, orientando-se pela metodologia da Avaliação do Ciclo da Vida, pelo conceito de Produção mais Limpa e pelos princípios da Química Verde, aborda as soluções aquosas residuais, geradas diariamente em quantidades consideráveis. Essas soluções, mesmo as geradas em laboratórios de indústrias, são caracteristicamente diferentes dos efluentes líquidos dos processos industriais. Esses últimos, em geral, resultam de processos que utilizam água tratada, produtos químicos de grau técnico e muitas vezes contêm óleos e sólidos em suspensão. Por outro lado, as soluções laboratoriais resultam de atividades que utilizam água destilada ou deionizada ou ultrapura, reagentes químicos de alta pureza (reagentes P.A.) e recipientes quimicamente limpos e, por isso, apresentam grande potencial de reaproveitamento.

Não obstante, em grande parte dos laboratórios, essas soluções residuais são descartadas inadequadamente na rede pública de esgotos, sob a justificativa de apresentarem baixas concentrações de contaminantes.

Os laboratórios que possuem um programa ou sistema de gerenciamento de resíduos em efetivo funcionamento encaminham as soluções residuais que contêm componentes tóxicos, em especial os chamados “metais pesados”¹, a empresas especializadas em tratamento de resíduos químicos, onde são incorporadas ao cimento ou a outro aglomerante, no processo de imobilização de resíduos para disposição final em aterros industriais, denominado encapsulamento.

¹ “Apesar de amplamente utilizado, o termo ‘metal pesado’ não possui uma definição única, variando segundo o ramo da ciência que o aborda. Do ponto de vista ambiental, o metal pesado pode ser entendido como aquele metal que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferece risco à saúde humana e ao ambiente, prejudicando a atividade dos organismos vivos [...]” (VON SPERLING, 2014, p. 117).

Embora possa ser considerado provisoriamente adequado ao estágio de desenvolvimento da sociedade atual, esse procedimento, baseado em imobilizar e sepultar átomos (RIBEIRO et al, 2013), não é uma prática sustentável. Tampouco o é o lançamento indireto. Além disso, em função dos baixos teores de íons de metais valorizados – embora, em geral, superiores aos limites para lançamento de efluentes não domésticos no sistema de esgotamento sanitário² –, as soluções laboratoriais não têm despertado interesse econômico. Diante desse quadro, os profissionais diretamente envolvidos perguntam: “O que fazer?” (MACHADO; MOL, 2008, p. 38).

A abordagem usual de águas residuárias contaminadas por metais tóxicos consiste na remoção desses e de outros contaminantes, se presentes, e lançamento da água assim tratada em corpos d’água superficiais ou no solo.

A remoção de metais tóxicos, via de regra, é efetuada em duas etapas. A primeira, baseada em precipitação química, consome quantidades de agente precipitante que dependem das quantidades dos metais a serem removidos e geram lodos de composição bastante complexa. É comum não se atingirem elevadas eficiências de remoção, sendo necessária uma segunda etapa, em que são aplicados métodos adequados à remoção de espécies metálicas em baixas concentrações, como biossorção, troca iônica e adsorção por materiais específicos, como argilas e fibras. Nesse processo, acumulam-se passivos que precisam ser devidamente armazenados e mantidos sob vigilância, enquanto se aguarda o desenvolvimento de propostas para reuso ou reciclagem, ou o tratamento para disposição final, que em geral consiste no sepultamento dos rejeitos em aterros industriais (RIBEIRO et al, 2013).

Vem sendo estudado um processo denominado *eletrocoagulação* que utiliza lâminas de metais não nobres (alumínio e ferro) como eletrodos de sacrifício, os quais se degradam em hidróxidos pouco solúveis que removem, por coprecipitação, cátions metálicos dissolvidos em águas residuárias. Têm sido relatadas taxas de remoção superiores a 95% (FERREIRA; MARCHESIELO; THIVEL, 2013, p. 109), mas o processo tem a desvantagem de gerar lodos complexos de difícil manejo e destinação.

² Há alguns anos, o governo do estado de Minas Gerais, Brasil, estabeleceu os padrões de lançamento de efluentes líquidos não domésticos no sistema público de esgotamento sanitário (MINAS GERAIS, 2014).

Por uma questão de sustentabilidade química, esta pesquisa propõe o *processamento* de soluções químicas residuais, originadas em laboratórios de ensino, P&D e de controle de processos e produtos, para obtenção de um produto novo e útil; mais especificamente, esta pesquisa propõe a recuperação de metais, em alto grau de pureza (o que poderá ser feito nos próprios laboratórios geradores das soluções residuais) e sua utilização como matéria-prima de segunda geração.

Conceitualmente, esta pesquisa relaciona-se à Reciclagem, entendida como processo de transformação de materiais residuais em produtos úteis.

A recuperação de metais a partir de materiais residuais é um tema de pesquisa atual e recorrente, pois a recuperação, na prática, depende de conhecimentos científicos e tecnológicos específicos e diferenciados.

Vários metais vêm sendo considerados pelos pesquisadores, em razão da escassez ou indisponibilidade de seus minérios, dificuldade de extração e refino, valor econômico, toxicidade ou natureza das interações intermetálicas.

A prata, além do elevado valor econômico e da sua ecotoxicidade, “[...] é um dos exemplos de metais com risco de escassez, recebendo inclusive atenção dos órgãos de comunicação” (BENDASSOLI et al, 2003, p. 578).

Considerando a influência das interações intermetálicas, Konish (2009) menciona que a presença de impurezas de cobre tão baixas quanto 0,1% em massa impede a reciclagem de sucata ferrosa, pois essas impurezas difundem para dentro do cristal de ferro pelo contorno do grão e reduzem sua resistência ao alongamento.

Coerentemente, um grande número de processos de recuperação de metais tem sido proposto e investigado, envolvendo, por exemplo, destilação “a vácuo” e *slag-metal*, dentre os pirometalúrgicos e lixiviação (KONISHI, 2009) e eletrodeposição (KOYAMA et al, 2006), dentre os hidrometalúrgicos.

A eletrodeposição sobre eletrodos quimicamente inertes parece muito interessante como técnica de recuperação de metais presentes em soluções diluídas, na forma de íons, pois demanda poucos reagentes, não gera lodo e fornece, com grande rendimento, substâncias praticamente puras, que, como se sabe, sempre têm um enorme potencial de aplicação, recebendo um alto valor econômico. O alto consumo de energia elétrica, inevitável e dependente da quantidade do metal recuperado (Beauchesne, 2008) é uma restrição à aplicação desta técnica.

Nesta pesquisa se investigou sobre a aplicação de técnicas energeticamente menos exigentes para se atingir o mesmo fim. Estudou-se, experimentalmente, a

aplicação de técnicas de precipitação física e técnicas de precipitação química à recuperação dos metais cobre, níquel, chumbo e prata³, a partir de quatro soluções aquosas residuais diluídas, uma para cada metal referido, objetivando-se a obtenção de materiais cerâmicos. Estudou-se também sobre a aplicação da eletrodeposição à recuperação de átomos de cobre, a partir da mesma solução residual.

Na caracterização das soluções aquosas residuais admitidas a esta pesquisa foram empregados testes da área de Química Analítica Qualitativa Clássica, métodos volumétricos da área de Química Analítica Quantitativa Clássica, técnicas de determinação potenciométrica de pH e determinação condutimétrica de condutividade elétrica.

A caracterização dos precipitados obtidos foi realizada mediante testes da área de Química Analítica Qualitativa Clássica e técnicas instrumentais de caracterização: Determinação de Ponto de Fusão (MP), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) com Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no IR, Técnicas termoanalíticas (TGA/DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). Nessa etapa da pesquisa foi utilizado um grande número de recursos sofisticados; contudo, a implementação de seus resultados requer apenas a utilização de recursos normalmente disponíveis em laboratórios de análise química.

Foi desenvolvido um procedimento de dissolução dos depósitos metálicos que possibilitou a obtenção de soluções padrão espectrométricas dos íons correspondentes, com concentrações comparáveis às de soluções padrão espectrométricas comerciais, rastreáveis a materiais de referência.

A pesquisa aqui relatada, sobre o desenvolvimento de metodologia de reciclagem de soluções químicas residuais, abrangeu tanto a produção de materiais, quanto a sua caracterização, e contribui para a preservação da mobilidade e da disponibilidade de átomos de metais.

³ Todos frequentemente mencionados como metais pesados.

2 RELEVÂNCIA DO TEMA

A geração de resíduos é inerente às atividades humanas. O aumento da produção industrial e agrícola, a expansão do atendimento escolar, a ampliação da assistência à saúde, o progresso da pesquisa experimental implica, necessariamente, o aumento da geração de resíduos e dos riscos ambientais e sociais correlatos.

Para minorar este problema, busca-se diminuir a quantidade de resíduos gerados na produção de determinada quantidade de produto ou serviço, isto é, a *geração relativa* de resíduos.

Para isso, é necessário planejar e projetar processos produtivos mais eficientes quanto ao uso de materiais e de energia, o que em geral se faz por meio de pesquisa aplicada, como a que se constituiu na caracterização da escória de aço inoxidável de aciaria elétrica, rica em cromo, com vistas a seu reaproveitamento no próprio processo de produção do aço inoxidável (ZETTERMANN, 2001).

Como se sabe, são várias as possibilidades de destinação dos resíduos gerados nos processos produtivos ou ao término do ciclo de vida dos produtos: reuso, reciclagem, armazenamento como passivo (JARDIM, 1998) e disposição em aterros sanitários ou industriais.

Nos últimos anos, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos vem se intensificando em todo o mundo e focaliza, principalmente, a recuperação de materiais tradicionais e o desenvolvimento de novos materiais de alto desempenho, para aplicações diversas.

Pesquisadores que se dedicam ao tema têm obtido resultados muito relevantes, como, por exemplo, a recuperação de metais (SANTANILLA, 2012) e de polímeros (GABRIEL et al, 2013), a partir de equipamentos eletrônicos, após seu ciclo de vida, e o desenvolvimento de uma argamassa de alto desempenho técnico, mediante substituição do agregado miúdo natural pelo resíduo gerado no beneficiamento do mármore (SANTOS, 2011).

Os reagentes químicos utilizados em aplicações laboratoriais são produtos cujo ciclo de vida inclui fabricação, acondicionamento, transporte, armazenamento, utilização e transformação em resíduos químicos.

Cerca de quarenta por cento dos resíduos químicos laboratoriais são constituídos por sobras de reagentes químicos em seus frascos originais (American Chemical Society apud Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2008).

Os demais sessenta por cento são constituídos majoritariamente por soluções aquosas que contêm íons de “metais pesados” e outras espécies tóxicas, em baixas concentrações, porém superiores aos limites para lançamento nos corpos d’água. Essas soluções são geradas diariamente em quantidades consideráveis. Foram constatadas as seguintes destinações para essas soluções: lançamento na rede pública de esgotos sem tratamento prévio, lançamento em barragens de efluentes e envio para tratamento e disposição final dos rejeitos em aterros industriais. Essas destinações implicam o agravamento da poluição ambiental ou a redução da disponibilidade de recursos não renováveis.

Por uma questão de sustentabilidade química, a proposta deste trabalho é a recuperação dos íons de metais presentes nessas soluções, para que esses átomos permaneçam disponíveis para as atividades humanas. Além disso, para prevenir sua ligação a espécies orgânicas presentes nos cursos d’água receptores, com formação de compostos organometálicos, extremamente tóxicos ao homem, demais animais e plantas.

Para que essa recuperação se expanda e se universalize é necessário que se desenvolvam formas de tratamento acessíveis e de baixo custo; esta é a principal justificativa desta pesquisa.

Os processos de precipitação por cristalização, lenta ou brusca, são os menos dispendiosos. Os processos de precipitação iônica consomem reagentes. Já a eletrodeposição permite extrair íons metálicos, mesmo de soluções aquosas muito diluídas, gerando materiais em elevada pureza com grande rendimento, usando poucos reagentes em pequenas quantidades e não geram lodo. Se, por um lado, a eletrodeposição apresenta como desvantagem o consumo de energia elétrica, por outro, fornece metais em alta pureza, para os quais são possíveis aplicações nobres, como a preparação de soluções padrão de íons metálicos para análises espectrométricas, materiais de alto valor agregado; justificando-se assim esta pesquisa também com base em razões de ordem econômica.

3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

3.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa visa contribuir com a correta destinação de soluções químicas residuais remanescentes de atividades laboratoriais, por meio da otimização dos processos hidrometalúrgicos de precipitação física e química para recuperação de íons de metais (cobre, níquel, chumbo e prata), na forma de materiais com elevada pureza, a partir dessas soluções.

3.2 Objetivos específicos

- Desenvolver rotas de processamento hidrometalúrgico por precipitação, pouco dispendiosas e de execução simples, para recuperação de íons de metais (cobre, níquel, chumbo e prata), a partir de soluções aquosas laboratoriais residuais.
- Avaliar parâmetros físico-químicos dos processos de precipitação de íons de metais, a partir de soluções aquosas, remanescentes de atividades laboratoriais.
- Caracterizar física e quimicamente os precipitados obtidos.
- Quantificar os níveis de recuperação de metal, após os processos de precipitação.
- Desenvolver procedimentos de dissolução dos depósitos metálicos e de diluição para obtenção de soluções padrão para uso em análises espectrométricas de íons metálicos.
- Comparar as soluções preparadas nesta pesquisa com soluções padrão comerciais, buscando obter produtos de qualidade laboratorial e confiabilidade.
- Verificar se as soluções residuais do processamento apresentam concentrações inferiores aos níveis aceitáveis dos padrões de lançamento de efluentes.

4 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1 Avaliação do Ciclo de Vida, Produção mais Limpa e Química Verde

O termo Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) se refere ao ciclo de vida de um produto, processo ou serviço. É adotado oficialmente no Brasil (BRASIL, 2010a) e, de acordo com Claudino e Talamini (2013), pela Associação Brasileira de Ciclo de Vida. Segundo os autores, que empregam o termo análise, ao invés de avaliação, “a tradução do inglês *‘life cycle assessment’* também admite o significado avaliação de ciclo de vida e em alguns países europeus se usa o termo *‘ecobalance’*, ou ‘ecoequilíbrio’”.

O Programa Brasileiro de Avaliação do Ciclo de Vida considera que

Em meio às crescentes preocupações com a escassez de recursos naturais e ao aumento da geração de resíduos, é cada vez mais importante a aplicação de ferramentas, de políticas e de metodologias que reduzam os impactos ambientais negativos das atividades produtivas e promovam os padrões de consumo ambientalmente conscientes. Uma das ferramentas utilizada, principalmente na Europa, para apoiar as políticas de sustentabilidade, é a Avaliação do Ciclo de Vida de produtos, processos e serviços (BRASIL, 2010a, p. 3).

Consta nesse Programa que, segundo Chehebe, 1997⁴, “A ACV é um instrumento de gestão ambiental que permite às organizações entenderem as incidências ambientais dos materiais, dos processos e dos produtos, *podendo a informação obtida conduzir ao desenvolvimento de novos produtos [...]*” (BRASIL, 2010a, p. 3, grifo nosso).

Segundo Queiroz e Garcia (2010)⁵ apud Claudino e Talamini,

ACV é uma técnica para avaliar o desempenho ambiental de determinado produto incluindo a identificação e a quantificação da energia e das matérias-primas utilizadas no seu ciclo de fabricação. Também são analisadas as emissões para água, solo e ar decorrentes da produção, utilização e disposição final avaliando-se o impacto ambiental associado ao uso dos recursos naturais (energia e matérias), emissões de poluentes e identificação de oportunidades para melhorar o sistema de forma a otimizar o desempenho ambiental do produto (CLAUDINO; TALAMINI, 2013, p. 78).

⁴ CHEHEBE, J. R. **Análise do ciclo de vida de produtos**: ferramenta gerencial da ISO 14000. Rio de Janeiro: Qualitymark, CNI, 1997.

⁵ QUEIROZ, G. C.; GARCIA, E. E. C. Reciclagem de sacolas plásticas de polietileno em termos de inventário de ciclo de vida. **Polímeros**, v. 20, p, 401-6, 2010.

Os autores apontam que são poucas as pesquisas realizadas no Brasil com essa abordagem, mas que o tema “vem ganhando espaço em razão da crescente preocupação da sociedade quanto às práticas produtivas sustentáveis, socialmente justas e economicamente viáveis” (CLAUDINO; TALAMINI, 2013, p. 84).

Produção mais limpa significa a aplicação contínua de uma estratégia econômica, ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, através da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados em um processo produtivo (BRASIL, 2010b).

“A Química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana ou ao ambiente” (LENARDÃO et al, 2003, p. 124).

Anastas e Warner⁶ apud Arroyo-Carmona (2012, p. 128) estabeleceram doze postulados para a Química Verde: (1) Prevenir a geração de resíduos, (2) Desenhar produtos e compostos seguros, (3) Desenhar sínteses químicas menos perigosas, (4) Usar matérias primas renováveis, (5) Usar catalisadores, (6) Evitar derivados químicos, (7) Maximizar a economia atômica, (8) Usar solventes e condições de reação seguras, (9) Incrementar a eficiência energética (reações à temperatura e pressão ambientes). (10) Desenhar produtos biodegradáveis, (11) Analisar em tempo real os processos químicos para evitar contaminação e (12) Minimizar os riscos de acidentes.

4.2 Soluções padrão de íons metálicos

Medir uma grandeza é compará-la com outra, de mesma natureza, tomada como padrão. As análises químicas quantitativas são realizadas com o objetivo de medir a quantidade de uma espécie química em uma determinada porção de um dado material. Nessas análises emprega-se como padrão um material capaz de fornecer uma quantidade exatamente conhecida da espécie química em determinação. Esse segundo material recebe o nome de padrão analítico.

⁶ ANASTAS, P. T.; WARNER J. C. **Green Chemistry**: theory and practice. New York: Oxford University Press, 1998.

Em química analítica quantitativa, um padrão primário é um material sólido que possui todas as seguintes características:

- alto grau de pureza (= ou > 99,9% em massa)
- grande estabilidade química
- composição estequiométrica definida e conhecida
- elevada massa molar
- solubilidade compatível com a sensibilidade do método analítico.

Um padrão primário deveria ser 99,99% puro, ou mais. Ele não deveria se decompor sob condições ordinárias de armazenamento e deveria ser estável durante secagem a quente ou a vácuo, porque a secagem é necessária para remover traços de água adsorvida da atmosfera (HARRIS, 2007, p. 122).

O número de substâncias conhecidas que satisfazem esses requisitos é bastante pequeno e, para exemplificar, citam-se o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), o hidrogenoftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3) (SKOOG, 2008).

Conquanto possam ser obtidas em alto grau de pureza, muitas substâncias são sensíveis aos componentes do ar, apresentando propriedades relativas como higroscopia, deliquescência ou eflorescência. Essas substâncias, usualmente, não podem ser tomadas como padrões primários, nem as substâncias hidratadas, devido à dificuldade em se estabelecer, com exatidão, o grau de hidratação, mesmo depois de secas.

Substâncias altamente puras, mas que não satisfazem os demais requisitos para padrões primários, mesmo assim podem ser usadas para o preparo de soluções padrão, cujas concentrações devem ser determinadas relativamente a padrões primários convenientes.

Muitos reagentes usados em titulações, tais como HCl, não estão disponíveis como padrões primários. Ao invés, nós preparamos titulantes com concentração próxima da desejada e a usamos para titular um padrão primário. Por esse procedimento, chamado padronização, nós determinamos a concentração do titulante. Nós então dizemos que o titulante é uma solução padrão. A validade do resultado analítico em última análise depende do conhecimento da composição de um padrão primário. (HARRIS, 2007).

As concentrações determinadas por padronização são influenciadas pelos erros inerentes à titulação.

As técnicas analíticas denominadas Espectrometria de absorção atômica (AAS), Espectroscopia de emissão atômica por plasma (ICP) e Espectrofotometria de absorção molecular (EAM/UV-Vis) quantificam elementos em solução. “Um padrão para análise elementar deve conter uma quantidade conhecida do elemento desejado” (HARRIS, 2007, AP 32), isto é, deve ser um padrão primário, a ser tomado como fonte de átomos do elemento para preparação das soluções padrão requeridas, com características adequadas a cada uma das técnicas, às vezes mencionadas como soluções padrão espectroquímicas.

Moody, Greenberg, Pratt e Rains (1999)⁷ apud Harris (2007, AP 32) recomendam, para vários elementos químicos, as substâncias que, tomando-se certos cuidados preliminares para assegurar pureza e uma estequiometria definida, devem ser usadas como padrões de calibração; para o chumbo, cobre, níquel e prata recomendam os respectivos metais com alta pureza. Harris os considera como padrões primários, se estiverem na forma de barra (e não em pó), para uma menor área superficial onde óxidos poderiam se formar e impurezas poderiam ser adsorvidas, e se os cuidados preliminares forem tomados: lavar a porção a ser dissolvida em solução diluída de ácido e em água pura e secá-la em dessecador a vácuo, com o objetivo de remoção de óxidos e de contaminações a partir do instrumento de corte.

O preparo da solução padrão de íon metálico usando-se o metal puro como padrão primário é realizado em três etapas: medida de massa do metal, dissolução do metal e diluição. Harris (2007, AP 32) indica o HNO_3 6 M (solução de concentração 6 mol L^{-1}), a quente, como um bom solvente para a maioria dos metais, sendo necessário prevenir perdas do metal durante a dissolução, pois ocorre evolução de gases; alerta que a diluição deve ser realizada em recipiente de teflon, uma vez que o vidro é um trocador de íons e poderia remover parte dos íons de interesse, e informa que a diluição gravimétrica é requerida, para uma maior exatidão, pois as diluições volumétricas raramente são mais precisas que 0,1%.

As soluções padrão para análises espectrométricas em geral são monoelementares, isto é, destinam-se à quantificação de um determinado elemento, verificando-se também as multielementares destinadas a análises por ICP. São desenhadas de modo a prevenir a presença de outros elementos que poderiam

⁷ MOODY, J. R.; GREENBERG, R. R.; PRATT, K. W.; RAINS, T. C. Recommended Inorganic Chemicals for Calibration. **Anal. Chem.** 1988, 60, 1203A.

interferir na absorbância ou emissividade do elemento de interesse e minimizar a sua toxicidade. Assim, por exemplo, soluções padrão de cromo são preparadas a partir do nitrato de cromo(III), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, e solução de ácido nítrico, HNO_3 , ou a partir do metal cromo e solução de HCl , e não a partir do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, como se poderia esperar.

Estão disponíveis no comércio soluções padrão certificadas de íons metálicos para técnicas espectrométricas, nas quais a concentração do íon metálico é 1000 mg L^{-1} ou 1000 mg kg^{-1} . As concentrações são rastreáveis a padrões de institutos especializados, o que significa que as soluções foram preparadas com material padrão certificado pelo instituto ou que foram comparadas com um padrão do instituto por um procedimento analítico confiável. Essas soluções são preparadas, principalmente, com óxidos, nitratos, carbonatos e cloretos dos respectivos metais em água ultrapura, com adição de ácidos, em geral nítrico ou clorídrico (MERCK, sd) ou diretamente a partir dos metais puros (QUIMLAB, sd). Algumas são específicas para AAS, outras para ICP.

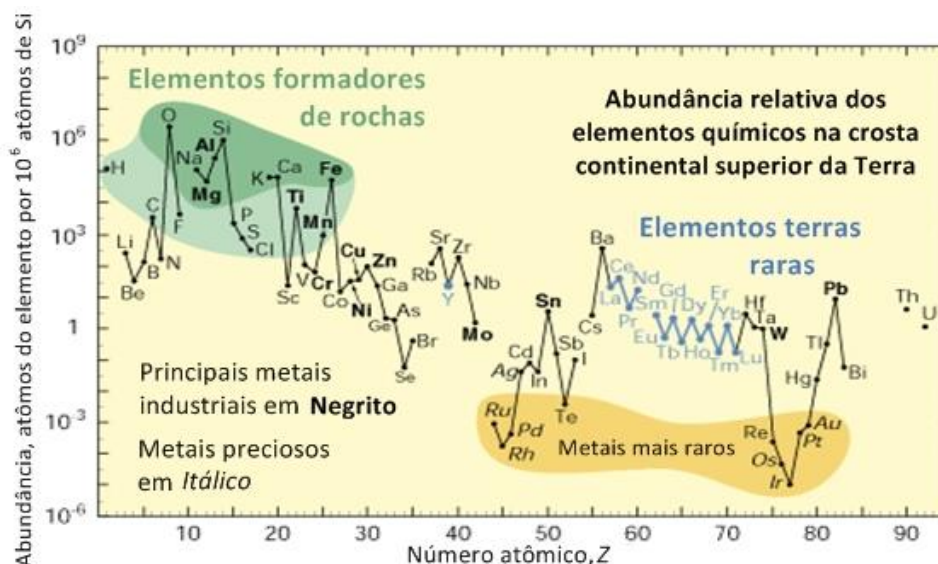
As soluções padrão de íons metálicos são empregadas na calibração de monocromadores, no controle de desempenho de espectrofotômetros, na modificação de matrizes e na construção de curvas de analíticas. São materiais indispensáveis à quantificação de espécies (analitos) em baixas concentrações, da ordem de parte por milhão (ppm) e parte por bilhão (ppb), como requerido, por exemplo, respectivamente, nas análises de espécies metálicas em efluentes e em testes de ecotoxicidade, sob exigências mais rigorosas a partir de 2011, quando a Resolução N°. 430/11 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2011) passou a vigor.

4.3 Elementos metálicos

Apresenta-se uma descrição dos elementos metálicos abordados experimentalmente nesta pesquisa, a partir de soluções residuais aquosas, a saber, chumbo, cobre, níquel e prata, considerando sua caracterização química, abundância na natureza, utilização na indústria, ensino e pesquisa em química, pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, reservas mundiais e brasileira, distribuição no ambiente, aspectos relativos à toxicologia humana e padrões de lançamento em efluentes líquidos.

A figura 1 mostra a abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre. Verifica-se que os elementos em estudo, excetuando-se a prata, têm abundâncias relativas intermediárias.

Figura 2: Abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre⁸



Fonte: HAXEL; HEDRICK; ORRIS (2002).

4.3.1 Cobre

Elemento químico de número atômico 29, símbolo Cu, classificado como metal de transição (JONES, 2002). Sua abundância na crosta terrestre é 0,006%, sendo o 26º mais abundante. Sua concentração na água do mar é $2,5 \times 10^{-8}\%$. O eletrodo Cu^{2+}/Cu possui potencial padrão igual a + 0,34 V (LIDE, 2005). Esse elemento ocorre como metal nativo e, provavelmente, foi o primeiro metal trabalhado pelo homem.

O cobre metálico e suas ligas, devido às suas propriedades mecânicas como alta maleabilidade e ductilidade, aliadas à excelente resistência química, grande disponibilidade e custo razoável, são importantes materiais de construção, sendo utilizados na confecção de reatores, motores, válvulas, torneiras, ferramentas, moedas, dutos, tubos, conexões, arames, objetos de adorno, etc. Devido à sua excelente condutividade elétrica, além das propriedades e atributos citados, é utilizado

⁸ Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico. Muitos dos elementos são classificados em categorias (parcialmente sobrepostas): (1) elementos formadores de rochas (elementos principais no campo verde e demais elementos no campo verde claro); (2) elementos de terras raras (lantanídeos, La-Lu, e Y; marcados em azul); (3) metais industriais importantes (produção global $> \sim 3 \times 10^7$ kg / ano; destacados em negrito); (4) metais preciosos (itálico); e (5) os nove metais mais raros - os seis elementos do grupo da platina mais Au, Re e Te (um metalóide).

majoritariamente para a confecção de condutores de eletricidade usados em grandes redes de distribuição de energia elétrica. É empregado também em artefatos de alta tecnologia, como aparelhos e instrumentos científicos, aparelhos eletrônicos para comunicação e computadores.

Na forma metálica e na forma de compostos químicos, o cobre é utilizado em vários processos industriais, a saber, como reagente na indústria química, como catalisador na indústria petroquímica, como mordente na indústria têxtil (tinturaria), como pigmento na indústria de tintas e de materiais cerâmicos, como insumos medicamentosos na indústria farmacêutica, como aditivos para os solos cultiváveis e como fungicida para a área náutica, dentre outros.

O cobre, na forma metálica e na forma de compostos químicos, é amplamente utilizado no ensino e na pesquisa. Por exemplo, no ensino de Química, são rotineiramente utilizados em estudos experimentais sobre fracionamento de misturas, purificação de substâncias, cristalografia, distinção de substâncias isoméricas, sínteses inorgânicas, catálise, comportamento eletroquímico, recobrimento de superfícies, análises espectrométricas, tratamento de água, dentre vários outros. São muito utilizados também em disciplinas experimentais das várias áreas da Engenharia e da área de Farmácia. Os versáteis compostos de cobre têm sido sistematicamente empregados em pesquisa pura, por exemplo, em estudos na área de Química Verde para o *design* de rotas sintéticas menos perigosas (ARROYO-CARMONA et al, 2012) e em pesquisa aplicada ao tratamento de águas residuárias, por exemplo, a realizada por Ferreira, Marchesiello e Thivel (2013).

À tão extensa aplicação corresponde, inevitavelmente, grande geração de resíduos químicos, especialmente na forma de soluções aquosas.

As reservas mundiais de minério de cobre, das quais 27,5% no Chile, registraram-se em 2013 como um total de 690 milhões de t em metal contido, dos quais apenas 11,14 milhões de t (~1,6%) correspondem às reservas lavráveis brasileiras, 83% no estado do Pará. A produção mundial de concentrado de cobre alcançou, no ano de 2013, 18,07 milhões de t em metal contido, dos quais apenas 271 mil t (1,5%) correspondem à produção brasileira, 68% no estado do Pará e 23,7% no estado de Goiás. Nesse ano, a produção mundial de cobre refinado (primário e secundário) atingiu 21,00 milhões de t; a China (31,0%), o Chile (13,1%), o Japão (7,0%) e os EUA (5,0%) foram os principais produtores do metal.

A produção brasileira de cobre refinado, em 2013, alcançou 261.950 t (1,2% da produção mundial de refinado, nesse ano), sendo 234.150 t de metal primário e 27.800 t de metal secundário, obtido a partir da reciclagem de sucatas, o que corresponde a cerca de 10% da produção anual total. Segundo o *International Cooper Study Group (ICSG)*, o mercado mundial do cobre apresentou em 2013 um déficit de produção, frente ao de consumo, da ordem de 282 mil t. No ano de 2013, o Brasil importou bens primários de minério e/ou concentrado de cobre equivalentes a 152.292 t em metal contido, primordialmente, do Chile (79%) e do Peru (13%) e exportou bens primários de cobre equivalentes a 239.194 t de cobre contido, dirigidos para Alemanha (26% do valor total), Índia (21%) e China (15%).

As importações de semimanufaturados de cobre totalizaram 260.675 t, sendo que 73% desse valor correspondem aos provenientes do Chile, destacando-se os catodos de cobre (245.599 t), e 21% correspondem aos provenientes do Peru. As importações de manufaturados atingiram 39.678 t, sendo que os oriundos do Chile corresponderam a 53% desse total e os provenientes da China, 21%. As importações de compostos químicos do cobre somaram 863 t, 45% provenientes do Peru, 25% dos EUA e 12% da Coreia do Sul. As exportações dos compostos químicos do cobre somaram 1.614 t; 60% desse valor dizem respeito aos destinados à China e 13% aos destinados à Argentina. O consumo *per capita* brasileiro apresentou em 2013 um índice de 2,1 kg de cobre/hab. (RIBEIRO, 2014).

O cobre é um elemento amplamente distribuído na natureza, ocorrendo no subsolo, no solo, nos corpos d'água, na atmosfera, em animais e plantas. As principais fontes antropogênicas de cobre são: mineração, fundição, queima de carvão para obtenção de energia e a incineração de resíduos urbanos. Pequenas partículas contendo óxidos de cobre, cobre elementar e cobre adsorvido são produzidas na combustão e podem permanecer na troposfera por até 30 dias.

A maior parte do cobre dissolvido não está como íon livre e sim na forma complexada (SÃO PAULO, 2012b), ou ligado a cadeias carbônicas de grupos orgânicos (BAIRD; CANN, 2002), formando espécies muito tóxicas.

O cobre, em pequenas quantidades, é um elemento essencial à maioria dos organismos vivos, sendo um micronutriente. A absorção de cobre, seja por inalação, ingestão ou contato dérmico, que leva à ultrapassagem de uma determinada concentração limite, é perigosa para a saúde humana (VON SPERLING, 2014).

A ingestão de sais de cobre causou vômito, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático e, em alguns casos, morte. A ingestão de água contendo altas concentrações do metal pode produzir náusea, vômito, dor abdominal e diarreia. As crianças são mais sensíveis aos efeitos da exposição ao cobre. A exposição prolongada a concentrações elevadas do metal em alimentos ou água pode causar dano ao fígado de crianças. Trabalhadores expostos a fumos e poeiras de cobre podem apresentar irritação no nariz, boca e olhos, cefaleia, náusea, vertigem e diarreia (SÃO PAULO, 2012b).

O CONAMA estabeleceu como 2 mg L^{-1} o valor máximo permitido para a concentração total de cobre para lançamento direto de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011); para o lançamento indireto de esgotos não domésticos, em Minas Gerais, o valor limite é 10 mg L^{-1} (MINAS GERAIS, 2014).

4.3.2 Níquel

Elemento químico de número atômico 28, símbolo Ni, classificado como metal de transição (JONES, 2002). Sua abundância na crosta terrestre é 0,0084%, sendo o 23º mais abundante. Sua concentração na água do mar é $5,6 \times 10^{-9}\%$. O eletrodo Ni^{2+}/Ni possui potencial padrão igual a $-0,23 \text{ V}$ (LIDE, 2005).

A principal aplicação industrial do metal níquel é a produção de ligas metálicas. Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (sd), “[...] mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica”⁹. Cerca de 70% da produção mundial de níquel é destinada à fabricação da liga constituída também por ferro, carbono e cromo, o aço inoxidável, um material de construção com aplicações tão diversificadas que vão desde a confecção de uma simples colher até a construção de plataformas petrolíferas *offshore*.

Outra aplicação industrial importante do níquel metálico relaciona-se à aspersão térmica, que consiste na deposição de níquel duro químico sobre superfícies, sem assistência de corrente elétrica, retificadores ou anodo, com objetivo de aumentar a resistência à abrasão e à corrosão (NOVICKI, 2008, p. 138).

O níquel possui vários estados de oxidação e forma inúmeros compostos inorgânicos tradicionais, como óxidos, hidróxidos, sais e, a partir desses, são obtidos complexos com ligantes orgânicos ou inorgânicos e compostos organometálicos.

⁹ O documento consultado, denominado Níquel, cita dados sobre importação e exportação de produtos de níquel no Brasil, relativos ao ano de 2011.

O sulfato de níquel(II) hexaidratado, possui alta solubilidade em água e pode ser obtido com estequiometria definida; dentre os compostos do níquel, é o mais utilizado pela indústria, sendo a principal fonte de níquel em processos de galvanoplastia.

O níquel e seus compostos são muito utilizados como catalisadores industriais.

Os compostos solúveis de níquel são muito utilizados em aulas práticas sobre reações de precipitação, testes qualitativos, sínteses orgânicas e inorgânicas, tratamento de superfícies, eletroquímica, espectrofotometria de absorção molecular, e espectrometria de absorção e emissão, em que são geradas soluções residuais e resíduos sólidos contendo níquel.

As pesquisas sobre remoção de metais de corpos d'água contaminados têm utilizado sais de níquel para preparar amostras sintéticas para testes de eficiência, durante o desenvolvimento de processos para mitigação de impactos ambientais, como, por exemplo, a pesquisa de Farias (2014).

A catálise é uma área do conhecimento em expansão, em cuja pesquisa e desenvolvimento o níquel se faz presente, como se verifica na revisão realizada por Ferreira e Rangel (2009) sobre o potencial de aplicação da nanotecnologia em catálise e no texto de Tasker, Standley e Jamison (2014), sobre avanços recentes em catálise homogênea com níquel.

Essa acentuada utilização implica, necessariamente, grande geração de resíduos. Em 2013, as reservas lavráveis mundiais de níquel somaram 75,9 milhões de t de metal contido, representando um decréscimo de 1% em relação ao ano de 2012, das quais 10,4 milhões t (13,66% das reservas mundiais) situadas no Brasil. Em 2013, a produção mundial de minério/concentrado totalizou 2.441,3 milhões de t em metal contido. Para essa produção o Brasil contribuiu 104,8 mil t (~ 4,3%). Nesse ano, a produção brasileira de materiais processados contendo níquel (carbonato de níquel, matte de níquel, níquel eletrolítico e liga ferro níquel) correspondeu a 85,5 mil t, em metal contido. Em 2013 o Brasil importou 1.136 t de níquel eletrolítico e 1 t de liga Fe-Ni e exportou 17,6 mil t de níquel eletrolítico e 79,7 mil t de liga ferro níquel. (SILVA, 2014).

No Brasil, a principal fonte antropogênica de contaminação ambiental por níquel é a indústria de galvanoplastia. Essa indústria

[...] emprega em seus processos de eletrodeposição uma variedade de soluções metálicas e um volume considerável de águas de lavagem

que, dependendo do porte da indústria, situa-se entre 250 e 2.000 L/h, havendo instalações em que esta quantidade ultrapassa os 10.000 L/h [2]¹⁰. Em relação à vazão dos efluentes, esta varia consideravelmente, dependendo do tamanho das seções de galvanização, havendo relatos desde 8 até 1500 m³/dia [3]¹¹ (VAZ et al, 2010, p. 45).

O níquel está presente no solo, nos cursos d'água e na atmosfera, em concentrações traços, porém maiores em solos agrícolas. Os níveis naturais do metal encontrados na água doce variam de 2 a 10 µg L⁻¹ e na água do mar de 0,2 a 0,7 µg L⁻¹. O níquel emitido no ambiente por fontes naturais e por fontes antropogênicas se desloca no ambiente, por meio de processos químicos e físicos e por transporte biológico. O transporte e distribuição do níquel particulado é fortemente pelo tamanho da partícula e por condições meteorológicas. O níquel atinge a hidrosfera por meio de deposição de material particulado, remoção por erosão de solos e rochas, lançamento de lixo municipal e efluentes industriais. Nos rios, o níquel é transportado na forma de partículas com material orgânico e pode ser depositado nos sedimentos por processo de precipitação, complexação e adsorção em argila. O níquel não é acumulado por organismos aquáticos em quantidades significativas.

A contaminação por níquel pode causar câncer, lesões no sistema respiratório, distúrbios gastrintestinais, alterações no sistema imunológico e dermatites. A IARC classifica o níquel metálico e suas ligas como possíveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2B) e os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1) (SÃO PAULO, 2012c).

O CONAMA estabeleceu como 2 mg L⁻¹ o valor máximo permitido para a concentração total de níquel para lançamento direto de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011); para o lançamento indireto de esgotos não domésticos, em Minas Gerais, o valor limite é 5 mg L⁻¹ (MINAS GERAIS, 2014).

4.3.3 Chumbo

Elemento químico de número atômico 82, símbolo Pb, classificado como metal de pós-transição (JONES, 2002). Sua abundância na crosta terrestre é 0,0014%,

¹⁰ BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1993.

¹¹ VEIT, M.T. **Estimação de parâmetros de transferência de massa para biofixação de cromo(III) e níquel(II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula***. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, 2006.

sendo o 36º mais abundante. Sua concentração na água do mar é de $3,0 \times 10^{-9}\%$. Os eletrodos $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ e Pb^{2+}/Pb possuem potenciais padrão respectivamente, iguais a +1,45 V e – 0,13 V (LIDE, 2005). A mais importante fonte primária de chumbo é o mineral galena, cujo constituinte principal é o sulfeto de chumbo.

São inúmeras as aplicações do chumbo. Na forma metálica ele é empregado na área de radioproteção, devido à sua grande radiopacidade, bem como na área de construção, pois é um importante constituinte de soldas, mas encontra sua principal aplicação na fabricação de baterias elétricas e acumuladores.

Tradicionalmente, os compostos de chumbo vêm sendo utilizados na fabricação de cerâmicas vitrificadas, esmaltes, tintas, cristais, cosméticos e artefatos tecnológicos, como pilhas, baterias e monitores de computadores.

Gabriel et al (2014) apontam que a substituição da tecnologia *Cathode Ray Tube* (CRT), pelas novas tecnologias de plasma, *liquid crystal display* (LCD) e *light-emitting diode* (LED), tornou obsoletos os antigos monitores, que passaram a ser descartados como resíduos sólidos. Os autores afirmam que é cada vez mais marcante a presença dos chamados resíduos tecnológicos junto ao resíduo sólido urbano, recomendam uma coleta adequada, associada à intensificação dos programas de reciclagem e abordam especificamente os monitores descartados:

Dentre todos os tipos de resíduos eletrônicos, os monitores de computador do tipo CRT (Tubos de Raios Catódicos) destacam-se neste contexto pela representatividade em termos de volume e massa e pela composição destes equipamentos. Em um monitor são encontrados diversos materiais perigosos como, por exemplo, revestimentos de fósforo nos tubos de raios catódicos, alto teor de chumbo no vidro, capacitores contendo mercúrio e polímeros contendo retardantes de chama, normalmente a base de bromo. O descarte incorreto, junto ao lixo doméstico ou diretamente no solo, em rios ou lagos bem como a queima destes resíduos sem que haja um controle das emissões, são apontados [...] como causadores de graves problemas ambientais, principalmente no que se refere a poluição por chumbo, bifenilos polibromados (PBB), éteres difenil polibromados (PBDE) (GABRIEL et al, 2014, p. 825).

Conquanto os apontamentos sejam pertinentes, a contaminação ambiental pelo chumbo não pode ser presumida. Esta afirmação se baseia no fato de a imobilização de resíduos químicos perigosos em vidro ser uma das formas mais eficazes de imobilização (WEBER et al, 2009). Para resolver a questão, são adequados ensaios de lixiviação.

A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais têm proposto novas aplicações para compostos de chumbo que há muito não eram postos em evidência, como o titanato e o óxido, ambos atualmente envolvidos em estudos sobre preparação de filmes finos. Para Leal (2006),

O estudo de filmes finos tem sido de grande interesse científico e tecnológico, pois os mesmos são aplicados como dispositivos, ou seja, parte integrante de um sistema que tem uma função bem definida. Devido à necessidade cada vez maior de miniaturização no setor tecnológico, a utilização de filmes finos como dispositivo é crescente (LEAL, 2006, p. 6).

Lima (2011) realizou estudos sobre estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), em cuja preparação utilizou o monóxido de chumbo. Segundo o autor, esse sistema

[...] vem sendo amplamente estudado devido às interessantes propriedades físicas para composições próximas ao Contorno de Fases Morfotrópico (CFM). A compreensão da fenomenologia de filmes ferroelétricos está atualmente sob intensa investigação, pois o fenômeno da ferroeletricidade exibe uma dependência intrínseca com relação à dimensão das amostras. O processamento de filmes é muito importante para o desenvolvimento da miniaturização de dispositivos eletrônicos com baixo consumo de energia e baixa tensão de operação (LIMA, 2011, p. 5).

Segundo Von Sperling (2014), o chumbo não participa da constituição e nem desempenha funções nutricionais ou bioquímicas em nenhum organismo vivo. Sua presença em microorganismos, plantas ou animais é prejudicial em qualquer concentração. Porém, conforme a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, do estado de São Paulo (2012a),

embora alguns sintomas clínicos da toxicidade são aparentes em concentrações de 70 $\mu\text{g}/\text{dL}$ de chumbo no sangue, muitos distúrbios importantes ocorrem em concentrações mais baixas. Desde a década de 1980 os estudos têm relacionado concentrações menores que 10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ de Pb no sangue de crianças entre 1 e 5 anos com diminuição cognitiva e no QI, com efeitos evidentes em concentrações ao redor de 2 $\mu\text{g}/\text{dL}$ (SÃO PAULO, 2012a).

A intoxicação por chumbo denomina-se saturnismo ou plumbismo. Estudos toxicológicos demonstraram que esse elemento tem os seguintes efeitos, dentre outros, sobre a saúde humana: anemia, disfunção renal, dores abdominais (cólica, espasmo, rigidez), encefalopatia (sonolência, distúrbios mentais, convulsão, coma), neurite periférica (paralisia), problemas pulmonares, teratogênico (REIDLER;

GÜNTHER, 2003), agressividade, irritabilidade, dores de cabeça, perda de memória, insônia, pesadelos, alteração da inteligência (VON SPERLING, 2014).

O chumbo, cádmio, cromo e mercúrio são considerados os elementos metálicos de maior toxicidade e sua utilização em aulas experimentais deve ser cercada de rigorosas medidas de proteção e segurança pessoal e ambiental, recolhendo-se cuidadosamente os resíduos químicos gerados.

As reservas mundiais lavráveis de minérios de chumbo, das quais 40,5% na Austrália, atingiram 89 milhões de t, em metal contido, em 2013, dos quais apenas 163 mil t (~ 0,18% da reserva global) correspondem às reservas lavráveis brasileiras. A produção mundial de minério/concentrado de chumbo alcançou, no ano de 2013, o total de 5,4 milhões de t em metal contido, dos quais apenas 9 mil t (< 0,002%) correspondem à produção brasileira, 100% no estado de Minas Gerais. Toda a produção foi exportada. Em 2013 o Brasil produziu 152 mil t de chumbo metálico refinado (0,014% da produção mundial que, segundo dados do *International Lead and Zinc Study Group*, somou 11,2 milhões de t), exclusivamente por meio da reciclagem de metal usado, extraído de baterias de automóvel, industriais, de telecomunicações, dentre outros artefatos; no Brasil não há produção primária de chumbo refinado. Todo o chumbo refinado produzido em 2013 foi consumido internamente para a produção de baterias automotivas (81,9%), industriais (9,3%) e produtos químicos (8,8%). Em 2013 o Brasil importou bens semimanufaturados (chumbo eletrolítico em lingote; chumbo com antimônio) que somaram 84 mil t, e bens manufaturados, representados por folhas, tiras, chapas, barras, perfis, fios, pó e escamas de chumbo, que corresponderam a 133 t. Os compostos químicos importados, principalmente, óxidos de chumbo, sulfato neutro de chumbo, titanato de chumbo e plumbatos, alcançaram 585 t. Os bens semimanufaturados exportados, compostos por formas brutas de chumbo, perfizeram 103 t. Os manufaturados (folhas, tiras, chapas, barras, perfis e fios de chumbo) representaram 38 t. Os compostos químicos exportados, monóxido de chumbo e titanato de chumbo, dentre outros, somaram 507 t (TEIXEIRA; SILVA, 2014).

Atualmente, no Brasil, as principais fontes antropogênicas de contaminação ambiental por chumbo são a mineração, em Minas Gerais, o refino e a fabricação de baterias. Encontra-se difundido na atmosfera como material particulado, pois as partículas são transportadas a longas distâncias. A concentração de chumbo no solo geralmente é baixa, maior nas camadas superficiais, devido à deposição do material

particulado por gravidade por precipitação atmosférica. A contaminação dos corpos d'água superficiais dá-se principalmente pelo lançamento de efluentes industriais. A International Agency for Research on Cancer (IARC) classifica a substância chumbo como possível cancerígeno, seus compostos inorgânicos como prováveis cancerígenos para o ser humano e não classifica os compostos orgânicos de chumbo quanto à oncogenicidade, por limitação ou inadequação de evidências (SÃO PAULO, 2012a).

O CONAMA estabeleceu como $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ o valor máximo permitido para a concentração total de chumbo para lançamento direto de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011); para o lançamento indireto de esgotos não domésticos, em Minas Gerais, o valor limite é 10 mg L^{-1} (MINAS GERAIS, 2014).

4.3.4 Prata

Elemento químico de número atômico 47, símbolo Ag, classificado como metal de transição (JONES, 2002). Sua abundância na crosta terrestre é 0,0000075%, ocupando a 68ª. posição. Sua concentração na água do mar é $4,0 \times 10^{-9}\%$. O eletrodo Ag^{1+}/Ag possui potencial padrão igual a + 0,80 V (LIDE, 2005). A prata é considerada um metal traço (BENDASSOLI, 2003, p. 578).

A prata metálica cristalina possui a maior condutividade elétrica dentre todos os metais, grande resistência química e grande maleabilidade. Dessas propriedades derivam as principais aplicações industriais desse metal e de suas ligas: confecção de instrumentos científicos, joias e objetos de adorno, eletrodomésticos, pilhas e baterias, telefone celular, televisores de plasma e computadores. Muitos compostos de prata são fotossensíveis e por essa propriedade utilizados na indústria fotográfica/radiográfica em todo o mundo, com grande geração de resíduos (RIBEIRO et al, 2003), mas esse uso vem diminuindo com a crescente substituição dessa tecnologia por tecnologias digitais.

Compostos de prata que liberam íons Ag^{+} possuem ação antimicrobiana. “O cátion de prata [...] (Ag^{+}) é ativo contra uma grande variedade de patógenos bacterianos (HOFFMAN, 1984; HUGO, 1992), fungos (WRIGHT et al, 1999) e vírus (MONTES et al, 1986)”¹² (PRATA, sd). Seu uso tradicional inclui fabricação de

¹² HOFFMANN, S. **Silver sulfadiazine**: an antibacterial agent for topical use in burns. 1984. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6377481>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

medicamentos para combate a infecções e desinfecção de água para consumo humano, especialmente, em hospitais, por pacientes com sistema imunológico comprometido.

O desenvolvimento das nanopartículas de prata, que podem ser facilmente incorporadas a diversos substratos, possibilitou estender a aplicação da ação antimicrobiana dos íons prata ao processamento industrial de alimentos, à indústria têxtil e de vestuário e à produção de eletrodomésticos (revestimento em refrigeradores e purificadores de ar, máquinas de lavar roupas, com geração de nanopartículas *in situ*) e à fabricação de compósitos de plásticos para confecção de objetos para uso infantil (DIRIENZO, 2006).

A prata e seus compostos são rotineiramente utilizados em aulas práticas sobre reações de precipitação, testes qualitativos, análise de água, medicamentos e produtos químicos (determinação do teor de íon cloreto), tratamento de superfícies, eletroquímica, em que são geradas soluções residuais e resíduos sólidos.

Em 2013, as reservas lavráveis mundiais de prata atingiram 520 mil t de metal contido, representando um decréscimo de 3,7% em relação ao ano de 2012, das quais 3.890 t (0,8% das reservas mundiais) situadas no Brasil. Apenas um terço das reservas mundiais correspondem a depósitos em que a prata é o constituinte principal; os dois terços restantes correspondem a ocorrência de prata em minérios de ouro, cobre, chumbo e zinco.

A produção mundial de minério/concentrado atingiu em 2013 um total de 25,5 mil t. Para essa produção o Brasil contribuiu 22,4 t (~ 0,1%).

A produção brasileira de prata refinada em 2013 foi 38,2 t em metal primário e 34,3 t em metal secundário, obtido por reciclagem de sucatas, cuja principal recuperadora foi a empresa Umicore¹³, em São Paulo. Segundo o *The Silver Institute*, houve em 2013 um déficit de produção frente ao consumo mundial de prata na quantidade de 3.204 t (RIBEIRO, 2014).

HUGO, W. In: RUSSELL, A., HUGO, W., AYLIFFE, G. (Eds). Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization. **Blackwell Scientific**, v. 2, p 3-6,1992.
MONTES, L., MUCHINIK, G., FOX, C. Response to varicella-zoster virus and herpes zoster to silver sulfadiazine. **Cutis**, n. 38, v. 6, p.363-5, 1986.
WRIGHT, J. LAM, K.; HANSEN, D.; BURREL, R. Efficacy of topical silver against fungal burn wound pathogens. **Am J Infect Control**, n. 27, v. 4, p. 344-50, 1999.

¹³ Umicore é um grupo de tecnologia de materiais que atua em todos os continentes e focaliza as seguintes áreas de negócios: catálise, materiais energéticos, performance de materiais e reciclagem.

Em 2013 o Brasil importou 232 t de produtos semimanufaturados, principalmente prata em forma bruta, em forma de barras, fios e chapas; 12 t de produtos manufaturados, obras de prata, e 4 t de compostos químicos, compreendendo nitrato e vitelinato de prata.

Em 2013 o Brasil exportou 1699 t de bens primários contendo prata; 41 t de produtos semimanufaturados (prata em barra, fios e chapas); 28 t de produtos manufaturados (obras em prata) e 87 t de compostos químicos.

No Brasil, as principais fontes antropogênicas de contaminação ambiental por prata são a extração, metalurgia e refino da prata e as atividades laboratoriais nas indústrias, no ensino e na pesquisa. Segundo Bendassolli (2003, p. 578) “vários trabalhos encontrados na literatura abordam os problemas ambientais causados pela Ag em diversos rios no mundo, relatando contaminação de origem antropogênica em sedimentos, água e organismos aquáticos”. O principal composto de prata é o seu nitrato, considerado muito tóxico para os organismos aquáticos (MERCK, 2014). A expansão na produção e aplicação de nanopartículas de prata não é acompanhada por acúmulo de dados sobre os efeitos dessas partículas na saúde humana e no ambiente (GLINSKI, 2011).

O CONAMA estabeleceu como $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ o valor máximo permitido para a concentração total de prata para lançamento direto de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011); para o lançamento indireto de esgotos não domésticos, em Minas Gerais, o valor limite é 5 mg L^{-1} (MINAS GERAIS, 2014), cinquenta vezes superior ao padrão para lançamento direto. Em vista do potencial de aplicação da prata à saúde humana, constantemente incrementado por novas pesquisas, tanto na área de Engenharia de Materiais, quanto na área de Química Bioinorgânica, e que se trata de “elemento traço” com “risco de escassez”, considera-se que uma redução drástica nesse valor incentivaria as medidas de coleta e reciclagem de resíduos com prata.

4.4 Resíduos químicos laboratoriais

Segundo Mazzini (2011, p. 429) o termo resíduo designa

material remanescente de algum processo e que pode ter valor intrínseco, *podendo ser passível de uso para o próprio gerador* ou não, com ou sem tratamento. Os resíduos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas e infectocontagiosas, e com base na identificação de contaminantes presentes em sua massa. A

definição de resíduo compreende um único tipo de resíduo, ou a mistura de vários (grifo nosso).

A expressão *resíduo químico* é utilizada, no Brasil, há mais de duas décadas; no âmbito das regulamentações ambientais, por exemplo, (a) na NBR 12807/93, que “define os termos empregados em relação aos resíduos de serviços de saúde”, (b) na NBR 12808/93, que trata do “manuseio de resíduos de serviços de saúde”, na qual se define resíduo químico como resíduo que possa provocar, conforme parâmetros estabelecidos na NBR 10.004/87, danos à saúde ou ao meio, e na (c) Resolução da Diretoria Colegiada da ANVISA, RDC 306/04 (BRASIL, 2004) que “dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde”, que considera explicitamente os resíduos contendo substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, como os resíduos contendo metais pesados, reagentes para laboratório, inclusive os recipientes contaminados por estes, os efluentes de processadores de imagem (reveladores e fixadores), os efluentes dos equipamentos automatizados utilizados em análises clínicas e demais produtos considerados perigosos, conforme classificação da NBR 10.004/04 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (tóxicos, corrosivos, inflamáveis e reativos).

Nesta pesquisa constatou-se que, a partir de meados da década de 1990, o gerenciamento dos resíduos químicos laboratoriais torna-se uma questão de pesquisa científica no Brasil.

Jardim (1998, p. 671) destaca a importância ambiental dos resíduos químicos gerados em instituições de ensino e pesquisa e conclama as universidades a implantarem seus programas de gestão de resíduos químicos, apresentando as linhas básicas a serem seguidas, com base em experiências compiladas na literatura internacional e na experiência “vivenciada e aprimorada no Instituto de Química da Unicamp, e mais especificamente, no Laboratório de Química Ambiental”.

Afonso et al (2003), Alberguini, Silva e Rezende (2003), Bendassolli et al (2003), Gerbase (2005), Giovannini e Bendassolli (2008), Kremer, Laurentino, Junkes (2014), Mistura, Vaniel e Linck (2010), Stiirmer, Arruda e Rodríguez (2014), Tavares e Bendassolli (2005), dentre vários outros, relatam proposta/implantação/implementação de programas de gestão/gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em instituições brasileiras de ensino e pesquisa. Nos trabalhos iniciais, a

caracterização dos resíduos considera apenas a quantidade gerada e a diversidade química:

Além das indústrias, as universidades e centros de pesquisa também acabam por gerar resíduos químicos, que, embora *em pequenas quantidades*, são encarados como um problema devido à *diversidade* com que são gerados, o que contribui para que essas instituições de ensino e pesquisa estejam, gradativamente, implementando seus Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos (GIOVANNINI; BENDASSOLLI, 2008, p. 676, grifo nosso).

Posteriormente, a caracterização dos resíduos passa a incluir, progressivamente, a sua quantificação, fundamental para as ações de redução, reuso e reciclagem: “[...] em laboratórios de universidades, escolas e institutos de pesquisa também são gerados resíduos de *elevada diversidade e volume reduzido*, mas que podem representar 1% do total de resíduos perigosos produzidos em um país desenvolvido” (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005, p. 732, grifo nosso). Penatti, Guimarães e Silva (sd) relatam o desenvolvimento de uma sistemática padronizada de quantificações dos resíduos provenientes do processamento dos produtos químicos em laboratórios de pesquisa e de análises químicas. Trabalhos recentes fornecem dados quantitativos úteis: geração média de 7,17 L/mês/laboratório (KREMER; LAURENTINO; JUNKES, 2014) e coleta de 260 L de resíduo em um semestre letivo, constituído, majoritariamente, por soluções aquosas de espécies inorgânicas:

[...] o volume de resíduos inorgânicos é consideravelmente maior que os outros tipos de resíduos, por se tratar de soluções aquosas utilizadas em todos os laboratórios. O segundo resíduo gerado em maior quantidade foi o de soluções contendo metais pesados, gerado em maior parte no laboratório de Química Analítica. Dentre todas as categorias, esta é a que apresenta maior risco ao meio ambiente (STIIRMER; ARRUDA; RODRÍGUEZ, 2014, p. 3).

Não foram localizadas informações sobre os resíduos gerados nos laboratórios químicos de outros setores, como o industrial e o de serviços. Porém são recorrentes na literatura técnica recomendações sobre coleta e disposição final de resíduos químicos laboratoriais, como as constantes dos quadros 1, 2 e 3, a seguir. Dessas recomendações pode ser deduzida, com relativa precisão, sua natureza química e física.

Quadro 1: Substâncias que não devem ser dispostas no sistema de esgoto sanitário

Inflamáveis	acetona, acetonitrila, benzeno, éter etílico, tolueno, xileno
Ácidos	ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido
Bases	hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio
Metais	arsênio, bário, cobre, chumbo, mercúrio, molibdênio, níquel, ósmio, tálio,
Tóxicas	fenol, hidrazina, cianetos, sulfetos, acrilonitrila

Fonte: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (2008)

Quadro 2: Substâncias que podem ser dispostas no sistema de esgoto sanitário

bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio
carbonato de sódio, carbonato potássio, carbonato magnésio, carbonato cálcio
Iodeto de sódio, iodeto de potássio
ácidos e bases após neutralização
acetato de sódio, acetato de potássio, acetato de amônio
aminoácidos e seus sais
ácido cítrico e seus sais de sódio, potássio, magnésio e amônio
ácido láctico e seus sais de sódio, potássio, magnésio e amônio

Fonte: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (2008)

Quadro 3: Tipos de coletores de resíduos químicos laboratoriais

A	solventes orgânicos e soluções orgânicas que não contenham halogênio
B	solventes orgânicos e soluções orgânicas que contenham halogênio
C	resíduos sólidos orgânicos de produtos químicos
D	soluções salinas (ácidos, bases e sais)
E	resíduos inorgânicos tóxicos, assim como os sais de metais pesados e suas soluções
F	compostos combustíveis tóxicos
G	mercúrio e seus sais; todos coletados separadamente
H	sais metálicos regeneráveis; cada metal deve ser recolhido separadamente
I	sólidos inorgânicos de produtos químicos embalados em frascos plásticos ou na embalagem original do fabricante
K	restos de vidros, metal ou plásticos, todos coletados separadamente

Fonte: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (2008).

É razoável supor que os resíduos gerados em laboratórios químicos da área industrial e da área de serviços sejam qualitativamente semelhantes aos gerados em aulas práticas dos cursos que formam profissionais da área de Química, muitos dentre os últimos com “alto potencial de recuperação” (RIBEIRO et al, 2013), podendo ser empregados em processos com alto desempenho ambiental:

A crescente preocupação em minimizar o impacto ambiental decorrente das atividades antropogênicas nas últimas décadas leva a maior demanda por processos e materiais com alto desempenho ambiental. Por alto desempenho ambiental, entende-se menor demanda de energia, menor consumo de insumos não renováveis e que geram menor quantidade de resíduos (FERREIRA; SILVA; DUARTE, 2014, p. 30).

4.5 Processos oxidativos avançados

Uma parte significativa das soluções químicas aquosas residuais que contêm íons metálicos contêm também espécies orgânicas. Como exemplo podem ser citadas (a) as soluções residuais geradas em determinações titulométricas, nas quais são empregados titulantes e/ou indicadores orgânicos e (b) soluções residuais geradas em síntese de complexos constituídos por grupos orgânicos ligados a centros metálicos. Para a recuperação de íons metálicos na forma de substâncias inorgânicas, a partir dessas soluções, pode ser necessário remover ou degradar espécies orgânicas.

São conhecidos vários processos *convencionais* de degradação, como os microbiológicos: oxidação bacteriológica e redução fotossintética por algas (ORUPOLD et al, 1997¹⁴ apud BRITO; SILVA, 2012); os químicos por via úmida: oxidação com cloro, dióxido de cloro ou permanganato de potássio (SANCHES; SILVA; VIEIRA, 2003) e os químicos térmicos: incineração e calcinação.

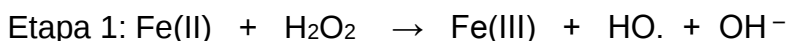
Atualmente são conhecidos processos oxidativos mais eficientes, designados como processos *avançados*, que superam os processos convencionais em vários aspectos: degradação mais completa de espécies orgânicas, atingindo-se até sua mineralização (em dióxido de carbono); menor geração de produtos tóxicos recalcitrantes e menores custos operacionais. Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos de oxidação que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila –espécie altamente oxidante ($E^0 = 2,8 \text{ eV}$) e não seletiva.

Segundo Nascimento et al (2007), o radical hidroxila reage com a maioria das substâncias orgânicas; por uma cinética de segunda ordem. As principais reações podem envolver abstração de hidrogênio, adição a ligações insaturadas ou anéis aromáticos e transferência de elétrons.

Exemplos de POAs são os que se baseiam na fotocatalise heterogênea com TiO_2 e radiação UV; os que se baseiam na fotodecomposição de H_2O_2 por radiação UV e os processos que se baseiam na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em radical hidroxila e em íon hidróxido, na presença de Fe(II) , conhecida como reação de Fenton.

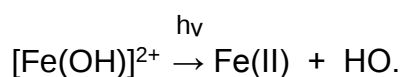
¹⁴ ORUPOLD, K.; OHLSSON, A.; HENRYSSON, T. Batch trials to simulate biological treatment in lagoons of leachate from oil-shale ash heaps. **Oil Shale**, v. 14, n. 4, p. 474-487, 1997.

O mecanismo clássico simplificado dessa reação admite que na primeira etapa da reação o Fe(II) é oxidado a Fe(III), sendo restaurado na segunda etapa:



A reação de redução térmica do Fe(III) é muito mais lenta que a reação de oxidação do Fe(II), sendo determinante da velocidade da reação.

A reação de redução do Fe(III) pode ser fortemente acelerada pela radiação UV-Vis, constituindo o chamado processo foto-Fenton. A faixa ótima de pH para essa reação é 2 - 4; nesta faixa, a espécie Fe(III) predominante em solução aquosa é $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$, que apresenta bandas de absorção entre 200 e 410 nm. Essas espécies produzem radical hidroxila de acordo com a equação:



O Fe(III) pode formar complexos com espécies orgânicas; esses complexos podem absorver radiação na região UV-Vis e ser fotolisados por meio de uma reação de transferência de carga do ligante ao metal, fornecendo Fe^{2+} e $\text{HO}\cdot$, com bom rendimento quântico (NASCIMENTO et al, 2007).

“[Os POAs] têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e de solos contaminados” (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

4.6 A precipitação como método de recuperação de íons metálicos

O fenômeno denominado precipitação pode ser definido como a migração de espécies químicas, a partir de uma solução, para constituir uma fase sólida (VOGEL, 1981). A precipitação pode ser física ou química; a primeira não envolve consumo de reagente químico.

Como método de recuperação de íons metálicos, a partir de soluções aquosas residuais, a precipitação consiste em levar o sistema a condições tais que o limite de solubilidade da espécie de interesse seja ultrapassado. Dentre essas condições, citam-se: temperatura, pressão, quantidade de solvente e quantidade de outros solutos.

São conhecidas várias técnicas de obtenção, em escala de laboratório, de materiais sólidos, a partir de soluções químicas diluídas. Dentre essas, citam-se as que se baseiam em: (a) eliminação completa do solvente; (b) evaporação lenta e incompleta do solvente, (c) variação da temperatura do sistema e consequente abaixamento da solubilidade do soluto, (d) adição de um segundo solvente no qual o soluto seja menos solúvel que no primeiro, (e) adição de um reagente que forme com a espécie de interesse um produto pouco solúvel e (f) eletrodeposição. As técnicas (a), (b) e (c) são classificadas como de precipitação física; as técnicas (d), (e) e (f) são classificadas como de precipitação química. Todas estão descritas a seguir.

4.6.1 *Técnicas físicas de precipitação*

4.6.1.1 Eliminação completa do solvente

A técnica consiste em se transferir a solução isenta de sólidos para um cristalizador ou para um béquer e manter o sistema aberto, em aquecimento brando, até que todo o solvente volatilize. O processo pode ser acelerado por agitação do sistema. No caso de solutos instáveis, utiliza-se um equipamento denominado evaporador rotativo, que aplica ao sistema, simultaneamente, aquecimento, agitação e redução da pressão interna do sistema.

4.6.1.2 Evaporação lenta e incompleta do solvente

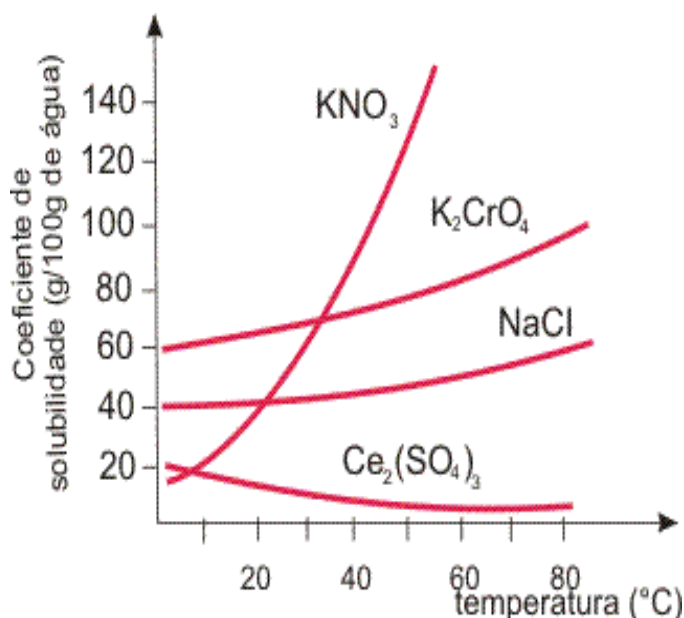
A técnica baseada na evaporação lenta e incompleta do solvente consiste em se transferir a solução isenta de sólidos para um cristalizador adequado e manter o sistema em repouso em condições tais que o solvente evapore *lentamente*. A velocidade de evaporação pode ser controlada cobrindo-se o sistema com uma folha de alumínio perfurada (ou outro material mais conveniente), controlando-se o tamanho, a quantidade e a distribuição dos orifícios. Baixas velocidades de evaporação do solvente favorecem a formação de cristais grandes, que apresentam uma menor superfície de contato com a “água-mãe”, relativamente à formação de material microcristalino, e por isso tendem a reter menos impurezas. A volatilização incompleta do solvente permite a permanência, no sistema, de parte da “água-mãe”, na qual os cristais formados podem permanecer imersos e protegidos de sofrerem alterações por eflorescência. Vários fatores interferem no processo, como

a volatilidade do solvente (que deve ser pequena, para que o processo seja lento), a forma e dimensões do cristizador, a temperatura, a qualidade da atmosfera e a natureza da substância a se solidificar.

4.6.1.3 Variação da temperatura do sistema e consequente abaixamento da solubilidade da espécie de interesse

É patente a dependência da solubilidade de uma substância em relação à temperatura; em geral, essa relação é uma função crescente, verificando-se, entretanto, casos como o do sulfato de cério(III), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, descrito graficamente na figura 2.

Figura 3: Curvas de solubilidade de sais - KNO_3 , K_2CrO_4 , NaCl , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$



Fonte: Portal de Estudos em Química (PEQ) – www.profpc.com.br

Assim, variando-se adequadamente a temperatura de uma porção de uma solução aquosa é possível abaixar a solubilidade do soluto. A técnica de precipitação baseada nesse fato consiste em submeter a solução filtrada a uma variação de temperatura, utilizando para isso um banho de gelo (ou uma mistura frigorífica como gelo-cloreto de sódio, ou um refrigerador, ou *freezer*) ou um equipamento para aquecimento, conforme o comportamento da curva de solubilidade (ou de saturação). É necessário acompanhar as variações de temperatura sofridas pelo sistema, especialmente no caso de precipitação de sais hidratados (hidratos) cujo grau de hidratação pode depender da temperatura (CHIRARA; SEKI, 1952), e prevenir a

solidificação do solvente, o que pode ser feito adicionando-se ao sistema uma certa quantidade de uma espécie solúvel adequada, definida com base na teoria das propriedades coligativas das soluções/efeito crioscópico (KOTZ, 2005). O precipitado deve ser isolado por filtração, na mesma temperatura em que for formado.

4.6.2 *Técnicas químicas de precipitação*

4.6.2.1 Adição de um segundo solvente no qual a espécie de interesse seja menos solúvel que no primeiro

É patente também a dependência da solubilidade de uma substância em relação à natureza do solvente, uma vez que a solubilidade relaciona-se diretamente à intensidade das interações soluto/solvente. Adição de um segundo solvente a uma solução, no qual o soluto seja menos solúvel que no primeiro, pode levar à precipitação do soluto. Esse fato serve de base a uma importante técnica de precipitação de soluto inorgânico, a partir de solução aquosa, que consiste em adicionar à solução um segundo solvente orgânico. O precipitado deve ser removido assim que formado, para prevenir a ocorrência de reações indesejáveis.

4.6.2.2 Adição de um reagente que forme com a espécie de interesse um produto pouco solúvel

Uma importante técnica de recuperação de íons metálicos a partir de soluções residuais é a precipitação química desses íons, na forma de hidróxido ou de sal. Abrange os seguintes passos: (a) determinação dos ânions que reagem com os cátions de interesse para formar produtos pouco solúveis, mediante análise de valores de constante de produto de solubilidade (K_{ps}) e considerações sobre toxicidade, abundância e disponibilidade; (b) cálculo das quantidades das substâncias que fornecem os ânions, a serem adicionadas a determinados volumes de soluções residuais; (c) solubilização dessas substâncias em solvente adequado; (d) reunião da solução residual e da solução precipitante, em condições que favoreçam a formação do precipitado e (e) isolamento e purificação do precipitado. Segundo Gupta (2003), a precipitação química provocada por adição de um reagente precipitante (iônico) ao sistema recebe o nome de precipitação iônica. Mediante rápida interação entre ânions

e cátions, formam-se pequenos núcleos individuais (processo conhecido como nucleação), que continuam a crescer, resultando no precipitado.

Nos últimos anos, essa técnica alcançou enorme destaque, por possibilitar a recuperação de átomos de elementos químicos valiosos ou que se tornaram escassos, como é o caso da prata, e também por permitirem concentrar em pequenos volumes, na forma de sais ou hidróxidos, íons metálicos muito tóxicos, como Pb^{2+} , inicialmente distribuídos em grandes volumes de soluções residuais.

4.6.2.3 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma reação eletroquímica em que um dos produtos se deposita sobre a superfície de um suporte adequado. Fornece um método simples para extração de elementos químicos de uma solução aquosa. Normalmente é realizada em uma célula eletrolítica, que consiste de dois eletrodos de material condutor imersos em uma solução. A aplicação de uma força eletromotriz externa entre os dois eletrodos provoca uma redução em um dos eletrodos (catodo) e uma oxidação no outro (anodo). A deposição pode ocorrer em qualquer dos dois eletrodos.

Silva (2008) relata eletrodeposição de chumbo metálico, sobre carbono vítreo, em meio ácido (HBF_4) e em meio alcalino (KOH).

A eletrodeposição também serve de base para a determinação gravimétrica de metais, em que o incremento de massa do eletrodo (geralmente o catodo) corresponde à massa do depósito. A exatidão dos métodos eletrogravimétricos corresponde a erros relativos iguais a 0,1% ou menores (OHLWEILER, 1974, p. 909), o que indica que o método pode ser aplicado à extração de metais com alto rendimento.

“Alguns métodos empregam a deposição anódica, por exemplo, na determinação de chumbo como dióxido de chumbo em platina ou cloreto como cloreto de prata em prata” (SKOOG, 2006, p. 606).

A eletrodeposição pode ser conduzida por três modos diferentes, em que: 1- a força eletromotriz aplicada à célula é mantida constante; 2- a corrente que passa através da célula é mantida constante; 3- o potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante. Os dois primeiros modos não são específicos; assim, a espécie de interesse deve ser, dentre as espécies presentes na solução, a única mais redutível

que o íon hidrogênio (hidrônio), nas condições da eletrólise. A eletrólise com potencial de eletrodo controlado é mais seletiva, permitindo separações eletrolíticas.

As características dos depósitos formados dependem das condições em que as eletrodeposições são realizadas e influenciam sua estabilidade em relação à atmosfera. Os depósitos fortemente aderentes, densos, lisos e brilhantes são finamente granulados e podem ser lavados, secados e medidos sem perdas mecânicas ou alterações à atmosfera. Os depósitos esponjosos, pulverulentos ou em flocos são menos puros e menos aderentes.

Os principais fatores que influenciam nas características dos depósitos são os processos eletrolíticos competitivos, a densidade da corrente, a temperatura, a agitação e a presença de agentes complexantes. Os processos competitivos podem ser controlados mediante adição de substâncias denominadas despolarizantes, para serem preferencialmente oxidadas ou reduzidas, evitando a geração de gases que perturbariam o crescimento ordenado dos cristais do depósito (OHLWEILER, 1974).

A deposição eletrolítica tem sido empregada por mais de um século na determinação gravimétrica de metais (SKOOG, 2006, p. 606), mas, atualmente, seu principal emprego parece ser na pesquisa aplicada à eletro-recuperação de metais.

Foi descrito um processo hidrometalúrgico *novel* para recuperação de cobre a partir de sucatas eletrônicas que, em sua etapa final, emprega a eletrodeposição:

Estudamos um novo processo hidrometalúrgico poupador de energia para recuperação de cobre a partir de sucatas eletrônicas. Este processo consiste em três etapas: lixiviação, purificação e *separação eletrolítica*, e é caracterizado pelo emprego de uma solução alcalina amoniacal e separação electrolítica de Cu(I). Num estudo prévio, nós realizamos as experiências de lixiviação e relatamos que o cobre de uma placa de circuito impresso (PCB) dissolveu como Cu(I) em soluções de Cu(I)-Cu-(II)-NH₃-(NH₄)₂SO₄ sob atmosfera de nitrogênio.

A separação electrolítica do cobre também é importante a fim de desenvolver o processo de recuperação de cobre (KOYAMA et al, 2006, p. 2077, grifo nosso).

Provazi, Espinosa e Tenório (2012) relataram estudo sobre parâmetros de eletrodeposição (galvanostática e potenciostática) de cobre, níquel, manganês e cobalto, como etapa final do processo de recuperação desses metais a partir de pilhas e baterias exauridas, antecedida de processamento pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

Santanilla (2012) estudou a recuperação de níquel, por um processo semelhante, a partir de licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefone celular.

As três pesquisas citadas indicam que a eletrodeposição, como método de recuperação de metais, se aplica a soluções residuais diluídas, pré-tratadas, para fornecer metais de alta pureza.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Aspectos gerais

Foram abordadas, experimentalmente, soluções aquosas residuais, remanescentes de processos laboratoriais, caracterizadas por conterem íons de metais de grande aplicabilidade tecnológica, que no estado dissolvido, são tóxicos ao homem e agressivos ao meio ambiente. Nessas soluções, esses íons, livres ou combinados, possuem baixas concentrações, porém superiores aos limites máximos para lançamento em corpos d'água receptores, estabelecidos na Resolução CONAMA 430/11, que também veda a diluição dessas soluções por água de melhor qualidade, para o fim de adequar sua concentração aos padrões de lançamento. Essas concentrações são também superiores aos limites máximos para lançamento indireto de efluentes líquidos não domésticos, em Minas Gerais, Brasil, conforme a Norma Técnica 187/5 (MINAS GERAIS, 2014).

Foram estudadas duas classes de processos hidrometalúrgicos para a recuperação de íons de metais: (a) processos baseados em *precipitação física, que não envolvem reações químicas*, nem consumo de reagentes químicos e (b) processos baseados em *precipitação química, que incluem reações iônicas e reações eletrolíticas*.

Os processos baseados em *precipitação física* foram aplicados à recuperação de íons dos metais cobre e níquel, na forma de materiais cerâmicos, constituídos por espécies presentes na própria solução residual.

Os processos baseados em *precipitação química*, foram aplicados à recuperação de íons de chumbo e de prata, na forma de sais pouco solúveis em água; bem como na recuperação de íons de cobre, como metal em alta pureza, por eletrodeposição. Em cada caso, buscou-se avaliar um conjunto de parâmetros operacionais hidrometalúrgicos, pelas características dos materiais cerâmicos e metálicos obtidos, especialmente composição química e grau de pureza.

Os precipitados cerâmicos obtidos foram caracterizados por métodos clássicos e por métodos instrumentais de análise (MP, FRX, TGA, MEV, DRX, FTIR); os depósitos metálicos foram caracterizados por MEV e DRX.

Foi realizado também um estudo sobre a viabilidade técnica da utilização dos depósitos metálicos obtidos para preparação de soluções padrão espectroquímicas de íons metálicos, materiais com grande valor agregado. Trata-se de aplicação bastante

específica, que requer padrões com um grau de pureza maior ou igual a 99,9%. Nesta etapa, foram adotados procedimentos que possibilitam a coleta dos óxidos de nitrogênio formados no processo de dissolução dos depósitos de cobre em solução de ácido nítrico (gases NOx).

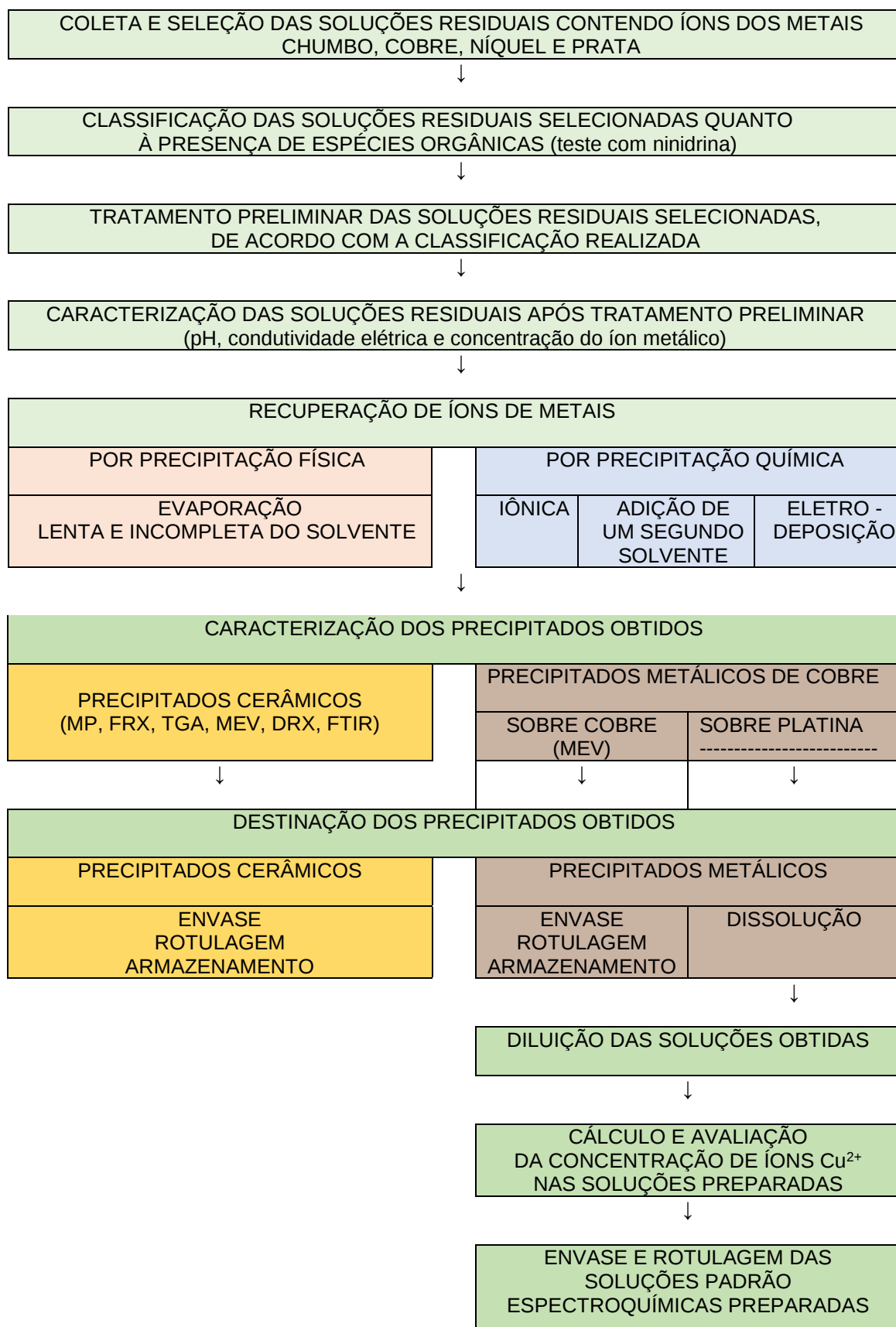
As soluções residuais, geradas na etapa da eletrodeposição, podem conter espécies nitrogenadas (amônia, ureia, íon amônio, íon nitrato, íon nitrito), íons sulfato e sulfito, além de íons metálicos; foram devidamente armazenadas e, na continuação desta pesquisa, serão avaliadas quanto ao potencial para o preparo de adubos.

Em pesquisa futura, será estudada a viabilidade econômica e ambiental do processo de preparação das soluções padrão de íons metálicos para implementação em instituições de pesquisa, de prestação de serviço e indústrias.

5.2 Parte experimental

A figura 3 apresenta, esquematicamente, as etapas da parte experimental desta pesquisa.

Figura 4: Etapas da parte experimental



Fonte: A Autora

5.2.1 Reagentes químicos, dispersões e soluções

No quadro 4 encontra-se a relação dos reagentes químicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, o nome do respectivo fabricante e informações sobre sua toxicidade, conforme Merck Millipore.

Quadro 4: Reagentes químicos utilizados nos procedimentos experimentais

Reagente	Notação do constituinte principal	Fabricante	Toxicidade
Acetona P.A.	C_3H_6O	VE TEC	Tóxico para o sistema nervoso central; irritante para os olhos.
Ácido acético glacial	C_2H_4O	VE TEC	Aguda – oral e dérmica. Prejuízo sério aos olhos/irritação aos olhos. Sistêmica em órgão alvo após única exposição.
Ácido nítrico P.A.	HNO_3	Synth	Líquido oxidante; provoca queimaduras severas na pele e dano aos olhos.
Ácido sulfúrico P.A.	H_2SO_4	Neon	Provoca queimaduras severas na pele e dano aos olhos.
Amido P.A.	$(C_6H_{10}O_5)_n$	VE TEC	Substância não perigosa.
Bicarbonato de sódio P.A.	$NaHCO_3$	Êxodo	Substância não classificada como perigosa, de acordo com a legislação da União Europeia.
Brometo de potássio P.A.	KBr	Reagen	Irritante para os olhos.
Cloreto de amônio P.A.	NH_4Cl	ISO FAR	Nocivo se ingerido. Provoca irritação ocular grave.
Cloreto de potássio P.A.	KCl	IMPEX	Substância não perigosa.
Cloreto de sódio P.A.	NaCl	VE TEC	Substância não perigosa.
Cromato de sódio P.A.	$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$	Merck	Pode causar câncer por inalação e alterações genéticas Tóxico para os organismos.
Dimetilglioxima P.A.	$C_4H_8N_2O_2$	QM – Química Moderna	Sólido inflamável.
Fluoreto de sódio P.A.	NaF	Berzog	Tóxico, se ingerido; provoca irritação à pele e olhos.

Reagente	Notação do constituinte principal	Fabricante	Toxicidade
Hidróxido de amônio P.A.	NH_3	VETEC	Provoca queimadura severa à pele, dano aos olhos e irritação nas vias respiratórias; tóxicos para os organismos aquáticos.
Hidróxido de cálcio P.A.	Ca(OH)_2	VETEC	Provoca irritação à pele e vias respiratórias e lesões oculares graves.
Hidróxido de sódio P.A.	NaOH	VETEC	Pode causar queimaduras na pele; danoso se for inalado; pode ser fatal se ingerido.
Iodeto de potássio P.A.	KI	Isofar	Não classificado como perigoso.
Murexida (purpurato de amônio) P.A.	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$	Química Moderna	Substância não perigosa.
Negro de Eriocromo T P.A.	$\text{NaC}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$	Merck	Perigoso ao ambiente aquático.
Ninidrina P.A.	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$	VETEC	Toxicidade aguda se ingerido; irritante para a pele e olhos.
Nitrato de bário P.A.	$\text{Ba(NO}_3)_2$	QM	Tóxico se ingerido; nocivo se inalado; provoca irritação ocular grave.
Nitrato de prata P.A.	AgNO_3	Merck	Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos. Muito tóxico para os ambientes aquáticos.
Óxido de zinco P.A.	ZnO	Reagen	Muito tóxico para os ambientes aquáticos, com efeitos prolongados.
Peróxido de hidrogênio P.A.	H_2O_2	VETEC	Produto perigoso, oxidante e corrosivo.
Sal dissódico do EDTA P.A.	$\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$	Synth	Toxicidade aguda, se inalado. Pode causar danos ao trato respiratório.
Sulfato ferroso hepta-hidratado P.A.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	VETEC	Nocivo se ingerido. Provoca irritação à pele e irritação ocular grave.
Sulfato férrico amoniacal P.A.	$\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Merck	Substância não perigosa. Quando em pó, pode causar irritação nas mucosas nasais.
Tartarato de sódio e potássio P.A.	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VETEC	Substância não perigosa.

Fonte: A Autora

No quadro 5 encontra-se a descrição das dispersões sólidas utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa.

Quadro 5: Descrição das dispersões sólidas utilizadas nos procedimentos experimentais

Dispersão	Fase dispersa	Fase dispersante	Concentração	Função
Dispersão sólida de murexida	Murexida	Cloreto de sódio	1 % m/m	Indicador metalocrômico
Dispersão sólida de negro de eriocromo T	Negro de eriocromo T	Cloreto de sódio	1 % m/m	Indicador metalocrômico

Fonte: A Autora

No quadro 6 encontra-se a descrição das soluções químicas não residuais empregadas no desenvolvimento desta pesquisa.

Quadro 6: Descrição das soluções químicas não residuais utilizadas nos procedimentos experimentais

Solução	Notação do soluto	Nome do solvente	Concentração	Função
Solução de iodeto de potássio	KI	Água destilada	7,3 % m/v	Precipitação de íons Pb^{2+}
Solução de ninidrina / etanol / ácido acético glacial	$C_9H_6O_4$	Acetona	2% m/v	Identificação de aminoácidos
Solução do sal dissódico do EDTA		Água ultrapura	$1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	Titulante na determinação quantitativa de metais
Solução de óxido de zinco em meio sulfúrico	ZnO	Água Ultrapura/ Ácido sulfúrico.	$1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	Titulante na determinação quantitativa de metais
Solução de nitrato de prata	$AgNO_3$	Água destilada	$1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	Titulante na padronização da solução de tiocianato de potássio

Fonte: A Autora

Além das soluções acima descritas, foram preparadas soluções de amostras dos materiais obtidos no processamento hidrometalúrgico das soluções residuais para recuperação de íons metálicos, que foram utilizadas para a caracterização desses

materiais; soluções que compuseram os meios reacionais dos processos de eletrodeposição e as soluções padrão.

5.2.2 Aparelhos, equipamentos e instrumentos

A seguir são apresentados os principais aparelhos, equipamentos e instrumentos utilizados nesta pesquisa.

A obtenção dos precipitados foi realizada utilizando-se aparelhos, equipamentos e instrumentos disponíveis na Unidade I do CEFET-MG.

As análises de TOC, TC, IC e TN foram realizadas no Laboratório de Análises Instrumental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Os ensaios instrumentais de caracterização das soluções residuais e dos precipitados obtidos foram realizados em laboratórios de quatro instituições diferentes. Os ensaios de pH e de condutividade elétrica foram realizados no Laboratório de Técnicas Clássicas (LTC), da Unidade de Química Analítica, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Os ensaios de FRX, MEV e TGA/DTA foram realizados no Laboratório de Análise e Caracterização de Materiais (LACM) da empresa PHOSTHER Tecnologia em Aglomerações (Santa Luzia-MG). Os ensaios de FTIR foram realizados no Laboratório de Caracterização (LC) do Departamento de Química (DeQUI), do CEFET-MG e no LACM. Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG. Os ensaios de PF e as análises por EAM foram realizadas, respectivamente, no Laboratório de Química Orgânica (LQO) e no LAQI, do DeQUI, do CEFET-MG.

5.2.2.1 Aparelho para filtração “a vácuo”

O aparelho é constituído por um compressor de ar, um frasco de segurança (*trap*), um kitazato e um funil filtrante com placa de vidro sinterizado, todos conectados entre si. Está representado na figura 4.

Figura 5: Aparelho para filtração “a vácuo”



Fonte: LQGI, CEFET-MG, 2017.

5.2.2.2 Analizador de carbono

O analisador de carbono da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPN, é um instrumento que mede a concentração de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (TOC) em soluções aquosas. O TOC – VCPN pode também medir o nitrogênio total (TN) quando a unidade TNM -1 está instalada. A sigla CPN corresponde a *Combustion, PC Controlled, Normal Sensitive*. Está representado pela figura 5.

Figura 6: Analisador TOC/NT



(a) Analisador TOC – VCPN com amostrador de injeção automática



(b) Unidade TNM -1

Fonte: DESA – UFMG (2015)

5.2.2.3 Potenciômetro (pHmetro) de bancada

O potenciômetro (pHmetro), da marca Metrohm, modelo 744, é um instrumento que mede a concentração hidrogeniônica de soluções aquosas, com precisão e reprodutibilidade. Tensão: 230 V, 50Hz; corrente 50mA, faixa de pH 0-14. Está representado na figura 6.

Figura 7: Potenciômetro (pHmetro) de bancada



Fonte: LTC – CDTN (2017)

5.2.2.4 Condutivímetro de bancada

O condutivímetro da marca Metrohm, modelo 712, é um instrumento que mede a condutividade elétrica de soluções aquosas. Opera na faixa de tensão 100 - 240 V e frequência 50 - 60 Hz. Está representado na figura 7.

Figura 8: Condutivímetro de bancada



Fonte: LTC – CDTN (2017)

5.2.2.5 Banho Maria Microprocessado

O banho maria de 8 bocas microprocessado, modelo Q334M-18, da marca Quimis. Está representado na figura 8.

Figura 9: Equipamento Banho Maria



Fonte: LQGI – CEFET-MG (2017)

5.2.2.6 Evaporador rotativo

O evaporador rotativo analógico, com controle de rotação 10 a 120 rpm, banho maria incorporado. Está representado na figura 9.

Figura 10: Evaporador rotativo analógico



Fonte: LQO – CEFET-MG (2017)

5.2.2.7 Eletroanalizador de metais

O eletroanalizador de metais da marca Quimis, modelo Q297.2, é um instrumento usado na determinação gravimétrica de metais mediante quantificação da massa de depósitos obtidos por via eletrolítica. O instrumento possui bornes de saída para 10 volts, 10 ampères, corrente contínua, controle eletrônico da intensidade de corrente, galvanômetros indicadores de corrente e de tensão, chave reversora de polaridade, suporte específico para eletrodos (cátodo e ânodo), um par de eletrodos de platina e placa aquecedora com agitação magnética. Está representado na figura 10.

Figura 11: Eletroanalizador de metais



(a) Eletroanalizador



(b) Eletrodos de platina

Fonte: LPQ – CEFET-MG (2017)

5.2.2.8 Aparelho digital de ponto de fusão

O aparelho digital para determinação do ponto de fusão da marca Microquímica, modelo MQAPF-302, permite observar, visualmente, o comportamento de mudança de estado físico macroscópico de materiais sólidos para líquido, durante o aquecimento. Alcança 350°C como temperatura máxima, com taxa de aquecimento selecionável de 1 a 20 °C min⁻¹ e resolução de leitura igual a 0,1 °C. O aumento do sistema óptico é 12 vezes. Está representado na figura 11.

Figura 12: Aparelho para Ponto de Fusão



Fonte: LQO (2017)

5.2.2.9 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX)

O espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, da marca Shimadzu, modelo EDX – 720, é um instrumento para análise química elementar semi-quantitativa, na faixa do sódio ao urânio, com recipiente para amostras de tamanho de até 300 mm de diâmetro e 150 mm de altura. Para os ensaios de FRX utilizou-se um ambiente a vácuo, com colimador de 10 mm, tensão do tubo de 50 kV, corrente no tubo de 100 μA e tempo de irradiação por 300 s. O equipamento possui um trocador automático de colimadores, sistema de câmera CCD para visualização da amostra e motor acionador de carrossel para amostras líquidas e sólidas. Está representado na figura 12.

Figura 13: Espectrômetro de fluorescência de raios X



Fonte: LACM - PHOSTER (2017)

5.2.2.9 Espectrofotômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram utilizados dois aparelhos de FTIR, um espectrofotômetro de infravermelho, modelo IRAffinity - 1S (empresa Phosther – Santa Luzia-MG), e o espectrofotômetro de infravermelho, modelo IR Prestige 21 (CEFET-MG), ambos da marca Shimadzu, são instrumentos que permitem identificar espécies químicas, no estado sólido, líquido ou gasoso. A absorção de certos comprimentos de onda do feixe de radiação infravermelha pela amostra pode ser relacionada à presença de grupos funcionais específicos. Além disso, cada substância possui um espectro de infravermelho específico, para um conjunto de condições experimentais, se considerado quanto à posição e formato de picos e bandas. Estão representados nas figuras 13 e 14.

Figura 14: Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)



Fonte: LACM - PHOSTHER (2017)

Figura 15: Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)



Fonte: LC – CEFET-MG (2017)

5.2.2.10 Difratômetro de raios X (DRX)

A difração de Raio X foi realizada em um equipamento modelo 7000 DRX da Shimadzu, com tubo de emissão de Cu. Para as amostras estudadas, utilizou-se um ângulo de varredura de 10 a 80° com velocidade de 0.5°/minuto, sendo a corrente e tensão utilizada de 30 mA e 40 KV, respectivamente. Esta técnica é de extrema importância, pois permite analisar quantitativamente a presença de óxidos ou contaminantes, além da avaliação da cristalinidade e a identificação das fases majoritária, minoritárias de materiais, sendo fundamental para a produção de padrões análise e controle da pureza dos precipitados. Com o auxílio do software *Xpowder* e das fichas JCPDS (Join Cards Pattern Difracion Stand) foram confirmadas as estruturas cristalinas obtidos durante e após o processamento dos materiais estudados. Está representado na figura 15.

Figura 16: Difratorômetro de raios X (modelo teta-teta)



a- Vista interna

b- Vista externa

Fonte: LCM – CEFET-MG (2017)

5.2.2.11 Microscópios eletrônicos de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado (MEV/EDS)

Foram utilizados dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV), um da marca Shimadzu, modelo SUPERSCAN SSX-550 (CEFET-MG), com espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado, e outro da marca Tescan, modelo Vega 3 (empresa Phosther – Santa Luzia-MG). Ambos foram operados com detector SE (elétrons secundários) para imagens de morfologia. Utilizou-se uma tensão de carregamento de 20 kV e diâmetro de feixe de elétrons de 12, capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície das amostras, escaneando-a com um feixe de elétrons. As imagens têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial e a composição química de uma amostra de um dado material. Estão representados, respectivamente, nas figuras 16 e 17.

Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado – CEFET-MG



Fonte: DEMAT, CEFET-MG (2017)

Figura 18: Microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado – PHOSTER

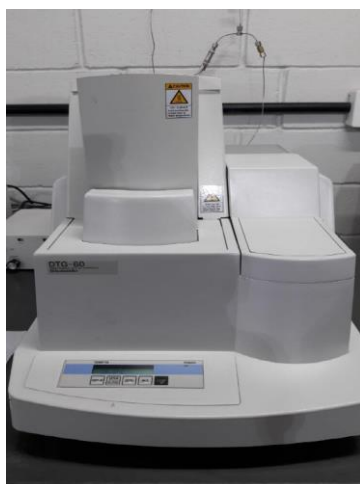


Fonte: LACM - PHOSTER (2017)

5.2.2.12 Analísador Térmico (TGA/DTA)

O analisador térmico DTG 60, da marca Shimadzu é composto por uma termobalança acoplada a um controlador de fluxo de gás e um software gerenciador do sistema. Executa simultaneamente análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Opera com atmosfera controlada, sendo as mais comumente utilizadas a de dinitrogênio e a de ar ultrapuros. Possui dispositivo para controle de taxa de aquecimento e recipientes para amostra e material de referência, construídos, em geral em platina ou alumina. Estão representados, respectivamente, (Phosther e CEFET-MG), nas figuras 18 e 19.

Figura 19: Analisador térmico – PHOSTER



Fonte: LACM - PHOSTER (2017)

Figura 20: Analisador térmico – CEFET-MG



Fonte: LC – DeQUI, CEFET-MG (2016)

5.2.2.13 Balança Analítica

Balança analítica com precisão de décimo de miligrama, da marca Mettler Toledo. Está representada na figura 20.

Figura 21: Balança analítica



Fonte: LPQ – DeQUI, CEFET-MG (2017)

5.2.2.14 Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível

O Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível da marca Varian, modelo Cary 50, (figura 21) é destinado para análise de elementos químicos por espectrofotometria na região do Ultravioleta (UV) e do Visível (Vis). É constituído por uma fonte de radiação eletromagnética, um monocromador e um detector. É utilizado para medidas de absorbância em análises por Espectrofotometria de absorção molecular (EAM).

Figura 22: Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível



Fonte: LAQI – CEFET-MG (2016)

5.2.3 Procedimentos experimentais

A seguir serão descritos os procedimentos de coleta, classificação, tratamento e caracterização das soluções residuais aqui estudadas.

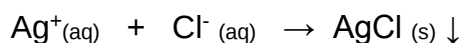
5.2.3.1 Coleta e seleção das soluções residuais contendo íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata

Foram coletadas no CEFET-MG, na Unidade I, soluções aquosas residuais contendo, separadamente, íons de chumbo, cobre, níquel e prata – algumas contendo também espécies orgânicas –, geradas em procedimentos laboratoriais que empregam reagentes de grau analítico (P.A.), água destilada ou deionizada ou ultrapura e recipientes quimicamente limpos; tais como: sobras de soluções diluídas em frascos armazenadores, água-mãe de processos de recristalização e crescimento de cristais, porções usadas em rinsagens e em pipetações, sobras de soluções padrão de curvas analíticas e filtrados gerados em sínteses de compostos pouco solúveis; todas com grande potencial de recuperação.

A seleção das soluções químicas residuais se baseou nos seguintes critérios de admissão: (a) frasco armazenador e rótulo bem-conservados, (b) ausência de sólidos aparentes, (c) correlação concentração - volume adequada à obtenção de soluções residuais finais com, pelo menos, $7,0 \times 10^{-2}$ mol de íons do elemento metálico e (d) ausência de íon cloreto e de íon nitrato (para as soluções de íons de cobre).

A admissibilidade de cada solução foi decidida com base em inspeção visual e em testes qualitativos clássicos.

Para identificação do íon cloreto foi aplicado o teste que se baseia na baixa solubilidade do sal cloreto de prata, AgCl, cujo K_{PS} , a 25 °C, é igual a $1,82 \times 10^{-10}$. O teste consiste na adição, sob agitação, de uma porção da solução residual a uma porção de solução de nitrato de prata, AgNO₃, nesta ordem, ambas à temperatura ambiente. A formação de uma turvação ou de um precipitado branco, conforme a intensidade da formação de sólidos, indica a presença de ânions Cl⁻.



Foram tomadas, separadamente, *aliquants* de 2,0 mL de cada solução residual, excetuada a de íons prata, em triplicata, para tubos de ensaio. Cada *aliquant* foi adicionado a 1,0 mL de solução de nitrato de prata (AgNO_3) 3 mol L^{-1} . As soluções para as quais foi observada formação de precipitado ou de turvação não foram admitidas a esta pesquisa e foram devolvidas ao seu gerador. Os resíduos químicos gerados na realização dos testes foram coletados para recuperação dos átomos de prata ($9,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ou $\sim 0,97 \text{ g}$).

Para identificação do íon nitrato foi aplicado o teste do anel marrom. Foram tomadas, separadamente, *aliquants* de 2,0 mL de cada solução residual, em triplicata, para tubos de ensaio. A cada tubo foi adicionada solução sulfúrica de sulfato ferroso. A formação do complexo $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$, na forma de um anel marrom (figura 22), indicou a presença de íon nitrato (VOGEL, 1981). As soluções para as quais foi observado o anel marrom não foram admitidas a esta pesquisa e foram devolvidas ao seu gerador. Os resíduos gerados na aplicação do teste foram coletados e encaminhados a outra pesquisa em desenvolvimento no DeQUI da Unidade I do CEFET-MG.

Figura 23: Teste do anel marrom (resultado positivo)

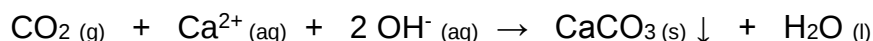


Fonte: A Autora

5.2.3.2 Classificação das soluções residuais selecionadas quanto à presença de espécies orgânicas

As soluções residuais admitidas foram classificadas quanto à presença de espécies orgânicas, mediante testes clássicos de identificação. Considerando as espécies orgânicas prováveis (glicina, íon glicinato, dimetilglioxima, íon dimetilglioximato e etanol), foram aplicados o teste com ninidrina para aminoácidos, cujo resultado positivo é indicado pelo aparecimento de uma “coloração azul escura ou roxa, conhecida como púrpura de Ruhemann” (LIMA, 2013, p. 47), e o teste com reagente de Fenton, cujo resultado positivo é indicado pela liberação de gás

carbônico, confirmada por reação com solução de hidróxido de cálcio, levando à formação do CaCO_3 (s):



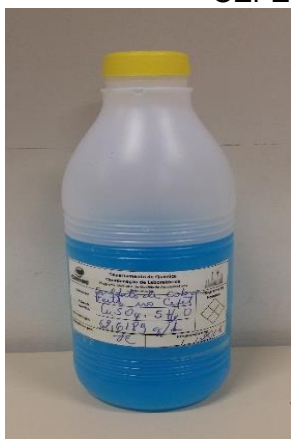
5.2.3.3 Tratamento preliminar das soluções residuais selecionadas, de acordo com a classificação realizada

Como passo preliminar à recuperação de íons metálicos, buscou-se degradar, mediante POA com reagente de Fenton, as espécies orgânicas presentes em algumas das soluções selecionadas.

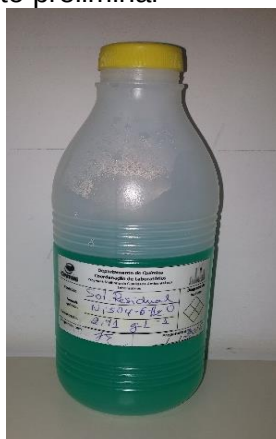
Inicialmente, adicionaram-se, a cada solução residual, cerca de 2 mL de ácido sulfúrico concentrado; 0,75 g de sulfato ferroso heptaidratado recristalizado e, gota a gota, 15 mL de solução de peróxido de hidrogênio a 30 %, com agitação. Os sistemas reacionais foram mantidos em repouso por 8 dias. O desenvolvimento das reações de degradação foi acompanhado por análise de carbono orgânico total (TOC) em amostras dos meios reacionais, realizada no analisador representado na figura 5. O preparo das amostras consistiu na remoção dos íons metálicos presentes nas mesmas, mediante reação com hidróxido de sódio (no estado sólido) e filtração, para remoção do precipitado formado.

Após o período de 8 dias, os íons metálicos de interesse foram isolados na forma de sal (sulfato), que foi dissolvido em água destilada. As soluções resultantes e as demais soluções residuais coletadas foram reunidas, *segundo o elemento metálico*, homogeneizadas, filtradas em funil filtrante de vidro borossilicato dotado de placa de vidro sinterizado, de porosidade 4 (ou P16, conforme a ISO 4793), de valor nominal do diâmetro máximo dos poros de 10 a 16 μm , indicado para trabalhos preparatórios que envolvem sólidos muito finos (LABORGLAS, sd) e acondicionadas em frascos de polietileno, devidamente rotulados, e mantidas ao abrigo da luz. Estão representadas na figura 23.

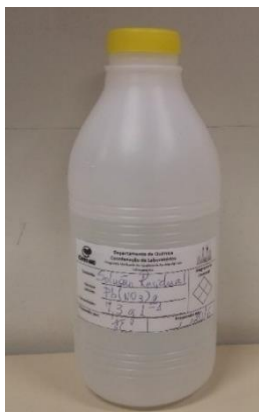
Figura 24: Soluções químicas residuais coletadas em laboratórios da Unidade I, do CEFET-MG, após tratamento preliminar



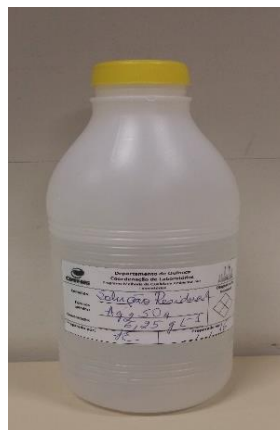
(a) Solução residual com íons de cobre



(b) Solução residual com íons de níquel



(c) Solução residual com íons de chumbo



(d) Solução residual com íons de prata

Fonte: A Autora

A extensão das reações de degradação foi avaliada por análise de TOC, TC, IC e TN em amostras dos meios reacionais, realizada no analisador representado na figura 5. O preparo das amostras consistiu na remoção dos íons metálicos presentes, mediante adição de hidróxido de sódio e remoção do precipitado formado, por filtração.

5.2.3.4 Caracterização das soluções residuais após tratamento preliminar

As soluções foram caracterizadas quanto aos seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica e teor do elemento metálico de interesse. Os dois primeiros foram determinados pelo Laboratório de Técnicas Clássicas (LTC), do CDTN.

Os teores dos elementos metálicos foram determinados por complexometria com sal dissódico do EDTA ou por volumetria de precipitação, conforme especificado no quadro 7.

Quadro 7: Dosagem do elemento metálico nas soluções químicas residuais

Solução químicas residuais	Elemento metálico	Método	Titulante	Indicador
Solução residual com íons de cobre	Cobre	Volumetria de Complexação	Solução do sal dissódico do EDTA P.A.	Murexida
Solução residual com íons de níquel	Níquel	Volumetria de Complexação	Solução do sal dissódico do EDTA P.A.	Eriocromo T
Solução residual com íons de chumbo	Chumbo	Volumetria de Complexação	Solução do sal dissódico do EDTA P.A.	Eriocromo T
Solução residual com íons de prata	Prata	Volumetria de precipitação	Solução de tiocianato de potássio P.A.	Eriocromo T

Fonte: A Autora

A complexometria com sal dissódico do EDTA abrange a determinação quantitativa de quase todos os cátions metálicos e, dentre esses, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Ag^+ . Foi escolhida, neste trabalho, para a determinação dos três primeiros, com o fim de facilitar o tratamento dos resíduos que viriam a ser gerados, pois, em cada um, a espécie metálica estaria quelada pelo ligante derivado do EDTA. Na dosagem de Ag^+ por complexometria com sal dissódico do EDTA gera-se um resíduo que contém um complexo de níquel, junto ao de prata; por essa razão optou-se pela volumetria de precipitação (método de Volhard).

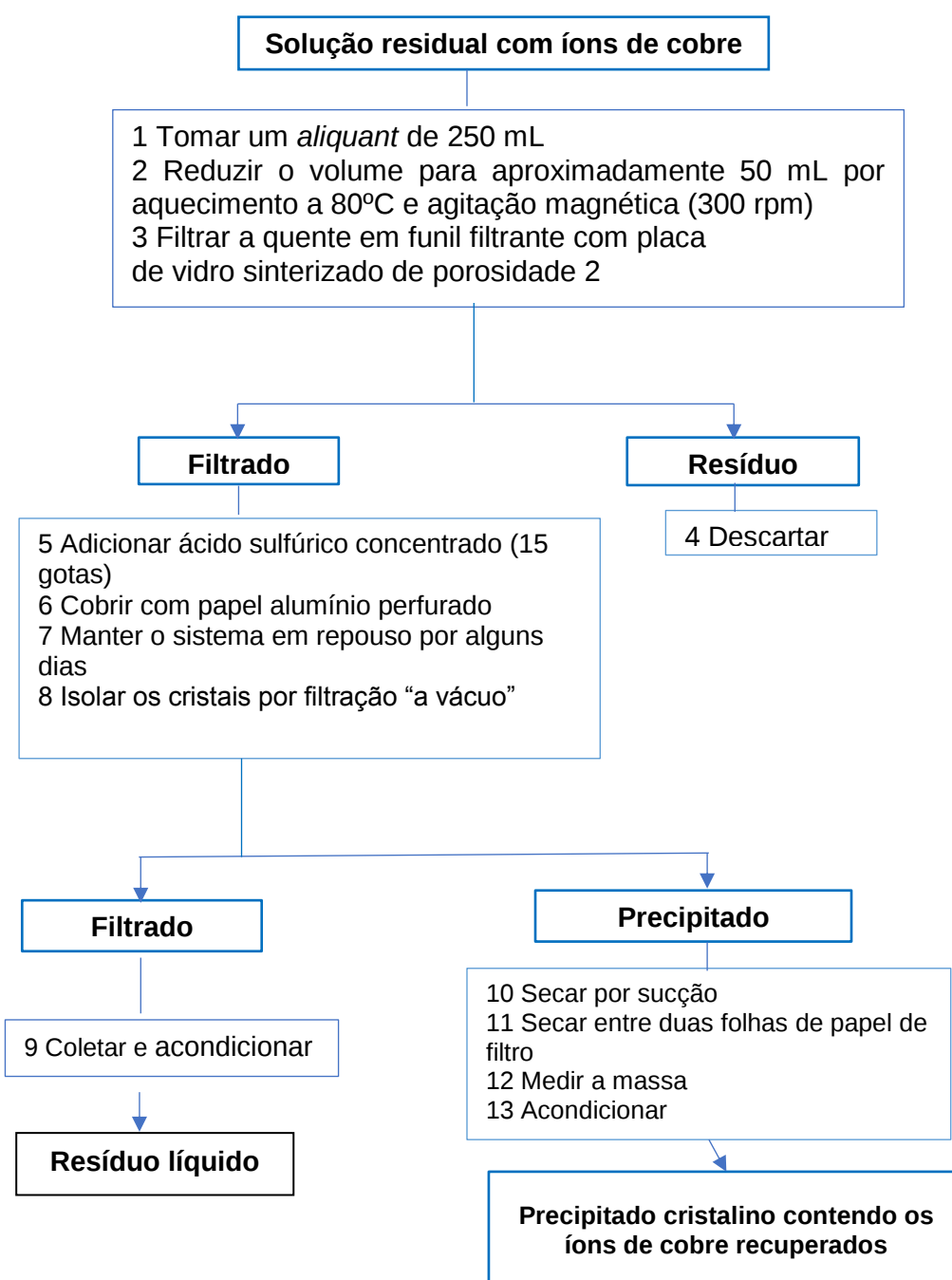
5.2.3.5 Recuperação de íons de metais a partir das soluções caracterizadas

A seguir são apresentados os procedimentos empregados na recuperação de íons dos elementos cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e prata (Ag), na forma de materiais cerâmicos (saís), e do cobre, na forma de precipitados metálicos, a partir das soluções residuais selecionadas e caracterizadas.

5.2.3.5.1 Recuperação de íons de cobre por precipitação física

Para a recuperação de átomos do elemento químico cobre, presentes como cátions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ na solução residual, acima apresentada, foi empregada a técnica baseada na evaporação lenta e incompleta do solvente, por uma rota representada na figura 24.

Figura 25: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de cobre por evaporação lenta e incompleta do solvente



Inicialmente, reduziu-se o volume de um *aliquant* de 250 mL da solução residual de íons Cu^{2+} , por aquecimento a 80°C e agitação magnética, até cerca de 50 mL. Em

seguida, o sistema foi retirado do aquecimento e se lhe adicionaram 15 gotas de solução concentrada de ácido sulfúrico, previamente filtrada “a vácuo” em funil filtrante com placa de vidro sinterizado de porosidade 2. O sistema foi homogeneizado, filtrado “a vácuo” (- 200 mm Hg) em funil filtrante com placa porosa de vidro sinterizado de porosidade 4 e coberto com uma folha de alumínio revestida internamente por polietileno, na qual foram feitas muitas pequenas perfurações, e mantido em repouso por cerca de sete dias. O precipitado formado foi isolado por filtração “a vácuo” em funil filtrante com placa de vidro sinterizado de porosidade 2, utilizando-se o aparelho representado na figura 4; seco por sucção e entre folhas de papel de filtro; quantificado por medida de massa em balança analítica, acondicionado em frasco de vidro borossilicato dotado de tampa e armazenado em condições ambientes. O filtrado foi coletado como resíduo químico, acondicionado em frasco de vidro borossilicato, adequadamente rotulado e armazenado para novo tratamento, a ser feito posteriormente.

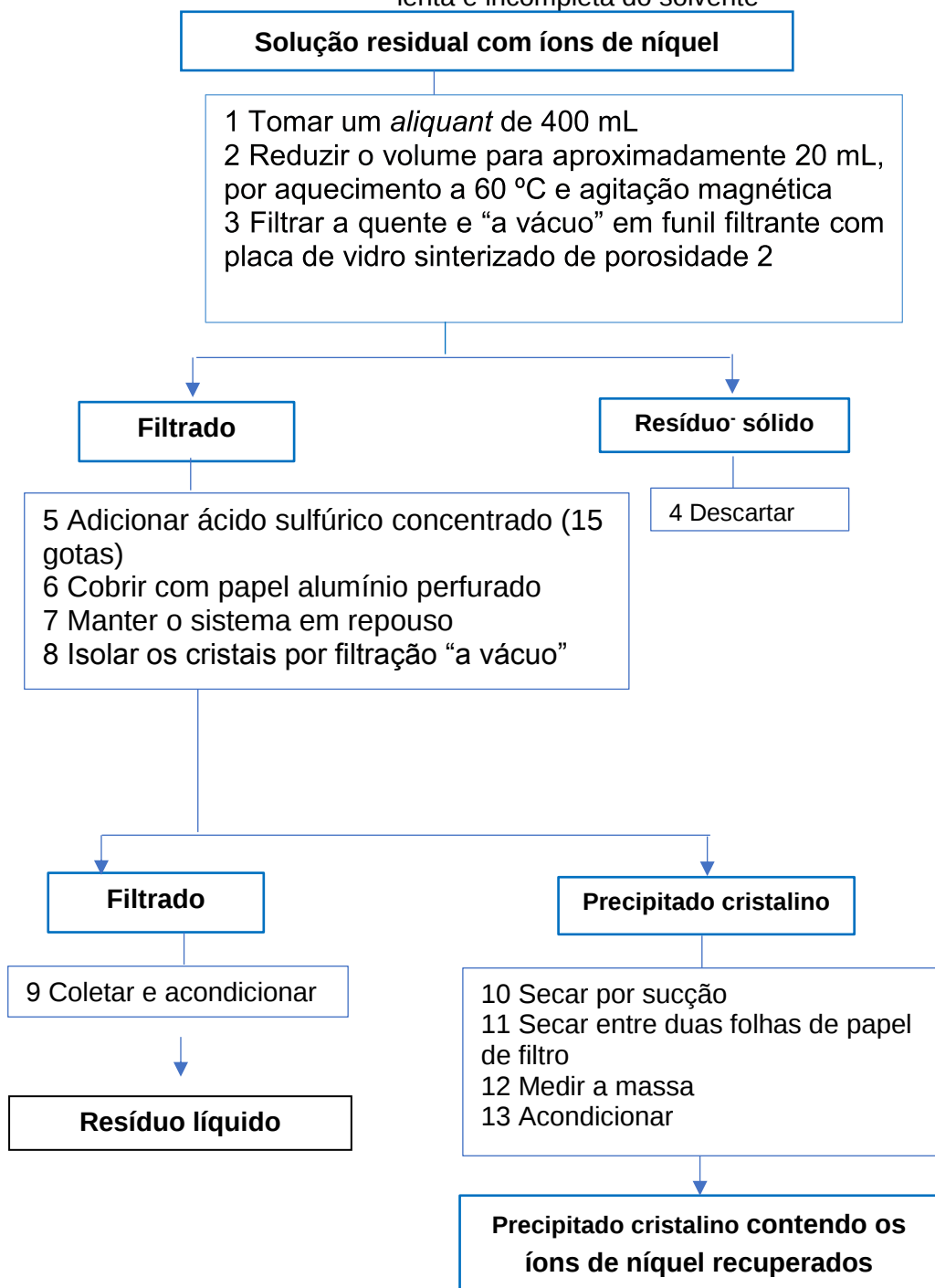
5.2.3.5.2 Recuperação de íons de níquel por precipitação física

Para a recuperação de átomos do elemento químico níquel, presentes como cátions $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ na solução residual apresentada no item 5.2.3.3, foi empregada a técnica baseada na evaporação lenta e incompleta do solvente.

Inicialmente, reduziu-se o volume de um *aliquant* de 400 mL da solução residual de íons Ni^{2+} , por aquecimento a 60 °C e agitação magnética, até cerca de 20 mL. Em seguida, o sistema foi retirado do aquecimento e adicionaram-se 15 gotas de solução concentrada de ácido sulfúrico previamente filtrada “a vácuo” em funil filtrante com placa de vidro sinterizado de porosidade 2. O sistema foi coberto com uma folha de alumínio revestida internamente por polietileno com muitas perfurações milimétricas e mantido em repouso. Ao fim de três dias, observou-se a formação de cristais grandes, de cor verde intenso, que se transformaram, lentamente, em cristais menores de coloração verde-azulada. Esses cristais foram isolados por filtração “a vácuo” em funil filtrante com placa de vidro sinterizado de porosidade 2, secos por sucção e entre folhas de papel de filtro, quantificados por medida de massa em balança analítica, acondicionados em frasco de vidro borossilicato dotado de tampa e armazenado em condições ambientes. O filtrado foi rigorosamente coletado como resíduo químico perigoso (devido à alta toxicidade dos íons de níquel), acondicionado em frascos de

polietileno, adequadamente rotulados e armazenados para novo tratamento a ser feito posteriormente. Este procedimento experimental está ilustrado na figura 25, a seguir.

Figura 26: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de níquel por evaporação lenta e incompleta do solvente

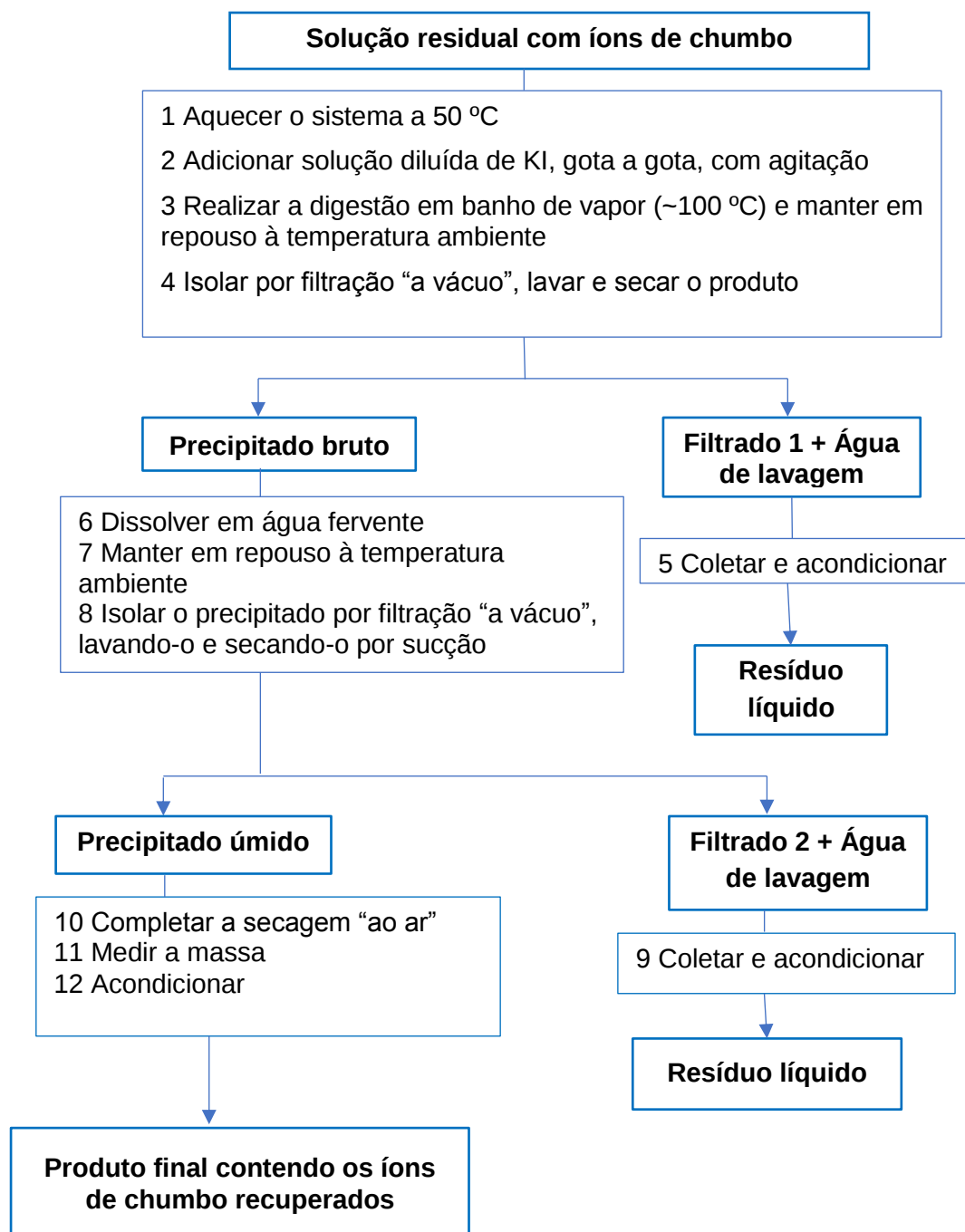


5.2.3.5.3 Recuperação de íons de chumbo por precipitação química

A recuperação de íons de chumbo foi executada mediante precipitação química iônica, utilizando-se um arranjo experimental simples constituído por um agitador magnético com aquecimento, um béquer de 400 mL, um funil de adição e um termômetro; um banho maria e um aparelho para filtração “a vácuo”.

Um *aliquant* de 10,0 mL de solução residual de íons de chumbo foi diluído a 200 mL com água destilada. O sistema foi aquecido a 50 °C. Foram adicionados, gota a gota, sob aquecimento e forte agitação magnética, 25,0 mL de solução de iodeto de potássio 7,3 % m/v. Após a adição, o sistema foi coberto com vidro de relógio e mantido em digestão no banho de vapor, por 1 hora, e em repouso, à temperatura ambiente, por 7 dias. O material formado foi então isolado por filtração “a vácuo” (- 200 mm Hg), em papel de filtro quantitativo faixa azul sobre funil de Büchner e lavado com cerca de 250 mL de água à temperatura ambiente. Em seguida, foi dissolvido na menor quantidade de água destilada fervente (aproximadamente 210 mL); o sistema foi coberto com *parafilm*, e mantido em repouso à temperatura ambiente por 7 dias. Ocorreu a precipitação de um material que foi isolado e lavado como descrito acima, seco por sucção e por exposição à atmosfera sobre o papel de filtro. Foi então removido mecanicamente, quantificado por medida de massa em balança analítica e acondicionado em frasco de vidro borossilicato dotado de tampa. Os filtrados e as águas de lavagem foram rigorosamente coletados como resíduo químico perigoso (devido à alta toxicidade dos íons de chumbo), acondicionados em frascos de polietileno, adequadamente rotulados e armazenados para novo tratamento a ser feito posteriormente. Este procedimento experimental está ilustrado na figura 26.

Figura 27: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de chumbo por precipitação química iônica



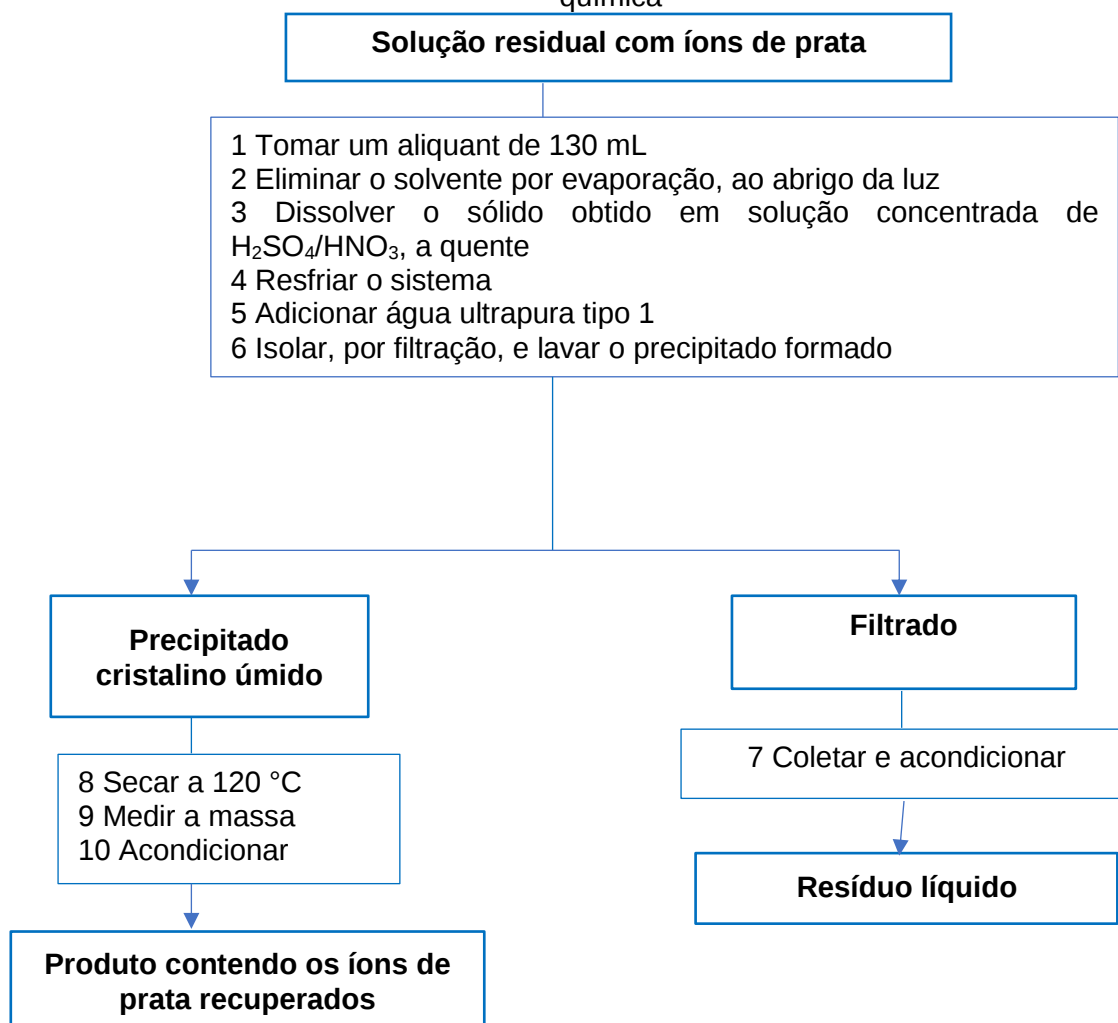
5.2.3.5.4 Recuperação de íons de prata por precipitação química

Átomos do elemento químico prata, presentes como cátions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ na solução residual, apresentada no item 5.2.3.3, foram recuperados por precipitação química mediante adição de um segundo solvente.

Inicialmente, reduziu-se o volume de um *aliquant* de 130 mL da solução residual até a secura. Utilizou-se, inicialmente, sem sucesso, um evaporador rotativo (figura 9), temperatura do banho 98 °C e pressão interna aproximadamente igual a - 250 mm Hg. A redução de volume foi efetivada por aquecimento suave, mantendo-se o sistema protegido da luz.

O sólido obtido foi recristalizado com base em Perrin, Almarego e Perrin (1980). Assim, foi dissolvido, a quente, em solução concentrada de ácido sulfúrico contendo traço de ácido nítrico. À solução resultante, após ser resfriada, adicionou-se água ultrapura tipo 1. Formou-se um precipitado branco que foi isolado por filtração em funil filtrante com placa de vidro sinterizado de porosidade 2, lavado com água ultrapura tipo 1, seco em estufa a 120°C, quantificado por medida de massa em balança analítica, acondicionado em frasco de polietileno preto e armazenado em dessecador, ao abrigo da luz. O filtrado foi rigorosamente coletado como resíduo químico perigoso, acondicionado em frasco de vidro borossilicato, adequadamente rotulado e armazenado para novo tratamento, a ser feito posteriormente. Este procedimento experimental está ilustrado na figura 27.

Figura 28: Fluxograma ilustrativo da rota de recuperação de íons de prata por precipitação química



5.2.3.5.5 Recuperação de íons de cobre por precipitação química

Íons do elemento químico cobre presentes na solução residual, apresentada no item 5.2.3.3, foram recuperados também por *precipitação química*, empregando-se a eletrodeposição, segundo os parâmetros especificados na tabela 1, abaixo. O meio reacional foi preparado reunindo-se 65,63 mL de solução residual (cuja concentração em íons Cu^{2+} é igual a $17,45 \text{ g L}^{-1}$); 28,4 g de sulfato de sódio anidro P.A. (eletrólito) e água destilada suficiente para 2,0 L, resultando em uma concentração inicial de Cu^{2+} igual a $0,57 \text{ g L}^{-1}$. Foi utilizado um aparelho constituído por uma fonte de diferença de potencial, um agitador magnético, um béquer de 2000 mL, catodos de cobre metálico, anodo de grafite em bastão, suporte para eletrodos em madeira e fios condutores de

eletricidade, dotados de garras. O aparelho foi montado em uma capela de exaustão. Está representado na figura 28, a seguir.

Figura 29: Aparelho empregado na eletrodeposição de cobre sobre catodo de cobre



Fonte: MAZOYER; RIBEIRO; SILVA, RADZIEJEWSKI (2015)

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos e eletroquímicos empregados na recuperação de íons de cobre por precipitação química

Parâmetro	Unidade	Valor
Concentração Inicial de Cu^{2+}	g L^{-1}	0,57
Concentração do eletrólito (Na_2SO_4)	g L^{-1}	14,2
Volume inicial do meio reacional	mL	2000
pH	----	~ 4
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	~ 20
Velocidade de agitação	rpm	~ 200
Catodo	----	Lâmina de cobre
Anodo	----	Bastão de grafite
Potencial aplicado à célula eletrolítica	V	4,7
Corrente	A	1
Área do catodo (lâminas de cobre)	cm^2	~ 2 x 56
Densidade de corrente	A cm^{-1}	0,009
Tempo de eletrólise	min	3600

Fonte: A Autora

5.2.3.6 Caracterização dos precipitados obtidos

Todos os precipitados obtidos foram caracterizados por inspeção visual auxiliada por lupa, com aumento de 40 x.

Os precipitados cerâmicos foram caracterizados por análise qualitativa clássica, *primeiramente*, e por métodos instrumentais, a saber, PF, FRX, FTIR, TGA/DTA, MEV/EDS e DRX.

A técnica de determinação de ponto de fusão (PF) foi empregada para se observar, visualmente, o comportamento dos precipitados durante o aquecimento.

Os precipitados metálicos foram caracterizados por inspeção visual auxiliada por lupa e por MEV/EDS, com aumento de até 5000 x.

Os instrumentos utilizados para caracterização instrumental estão descritos no item 5.2.2.

As condições nas quais os ensaios instrumentais foram realizados encontram-se compiladas no quadro 8, abaixo.

Devido ao brilho reflexivo intenso apresentado pelo precipitado obtido na recuperação dos íons de chumbo, optou-se por verificar a possibilidade de examiná-lo como tal por MEV, sem metalizar a amostra.

Quadro 8: Condições de realização dos ensaios de caracterização instrumental dos precipitados obtidos

Técnica instrumental de caracterização	Condições de realização do ensaio	Instrumento utilizado
MP	- Faixa de temperatura: desde a ambiente até 135 °C - Taxa de aquecimento: 1 °C min⁻¹ - Atmosfera: ar - Aumento do sistema óptico: 12 vezes	Aparelho digital Microquímica MQAPF-302 (LQO)
FRX	- Ambiente a vácuo, - Colimador de 10 mm - Tensão do tubo de 50 kV - Corrente no tubo de 100 µA - Tempo de irradiação por 300 s	Espectrômetro Shimadzu EDX – 720 (LACM)
FTIR	- Faixa espectral: 4000 a 400 cm⁻¹ - Preparo da amostra: pastilha em dispersante sólido, inerte e transparente, seco <i>overnight</i> em célula de BET, “a vácuo”	Espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity – 1S (LACM)
TGA/DTA	- Massa da amostra: ~10 mg - Cadinho: alumina - Faixa de temperatura: desde a ambiente até 600 °C - Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹ - Atmosfera: dinitrogênio (N₂), com vazão igual a 30 cm³ min⁻¹	Analizador térmico Shimadzu DTG 60 (LACM)
MEV/EDS	- Amostras metalizadas por <i>sputtering</i> com paládio e ouro - Amostras do precipitado contendo Pb(II) foram analisadas também sem metalização da amostra	MEV/EDS Shimadzu Superscan SSX-550 (LACM)
DRX	- Temperatura de trabalho: ambiente - Radiação: CuKα (λ= 1,5418 Å) - Tensão: 30 kV - Corrente: 30 mA - Intervalo de varredura: 4 a 85 ° - Velocidade de varredura: 2 ° min⁻¹ - Filtro: Níquel (Ni)	Difratômetro Shimadzu DRX 7000 (LCM)

Fonte: A Autora

A seguir, são descritos os testes qualitativos clássicos aplicados aos precipitados cerâmicos.

5.2.3.6.1 Precipitado cerâmico contendo os íons de cobre recuperados

Foram aplicados os seguintes testes:

- (1) Reação entre solução do material obtido e solução de NaOH 4% m/v
- (2) Reação entre a fase aquosa do sistema resultante do teste (1), acima, e solução saturada de nitrato de bário
- (3) Reação entre a fase sólida do sistema resultante do teste (1), acima, e excesso de solução de NaOH 4% m/v
- (4) Reação entre solução do material obtido e solução de NH_3 1 mol L^{-1}

5.2.3.6.2 Precipitado cerâmico contendo os íons de níquel recuperados

Foram aplicados os seguintes testes:

- (1) Reação entre solução do material obtido e solução alcoólica de dimetilglioxima a 1% m/v, em meio amoniacal.
- (2) Reação entre solução do material obtido e solução saturada de nitrato de bário.

5.2.3.6.3 Precipitado cerâmico contendo os íons de chumbo recuperados

Foram aplicados os seguintes testes:

- (1) Ensaio de solubilidade em solução de KI, 7,3 % m/v
- (2) Reação a quente com solução de NaOH, 4 % m/v
- (3) Reação entre o produto sólido do teste (2), acima, devidamente isolado e purificado, e solução de NaOH, 4 % m/v
- (4) Reação entre o produto do teste (3), acima, e solução concentrada de peróxido de hidrogênio
- (5) Reação entre o sobrenadante do teste (2), acima, e solução concentrada de peróxido de hidrogênio.

5.2.3.6.4 Precipitado cerâmico contendo os íons de prata recuperados

Foram aplicados os seguintes testes:

- (1) Solubilidade em ácido sulfúrico concentrado
- (2) Reação entre solução do material obtido e solução de cloreto de hidrogênio a 10 % m/v.
- (3) Reação entre solução do material obtido e solução saturada de nitrato de bário.

5.2.3.7 Envase e rotulagem dos materiais cerâmicos obtidos

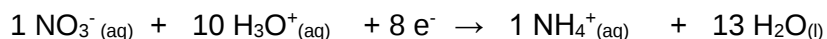
Os materiais cerâmicos obtidos foram acondicionados em frascos de polietileno preto, dotados de tampa rosqueada, e convenientemente rotulados.

5.2.3.8 Preparação das soluções padrão espectroquímicas de íons Cu²⁺

A preparação das soluções padrão espectroquímicas de íons Cu²⁺ envolveu as seguintes etapas: (a) preparação do depósito metálico eletrolítico de cobre, a partir do precipitado cerâmico obtido, neste trabalho, no processo de recuperação dos íons de cobre; (b) dissolução dos depósitos eletrolíticos de cobre metálico; (c) diluição das soluções obtidas; (d) cálculo da concentração de íons Cu²⁺ nas soluções padrão espectroquímicas resultantes e (e) avaliação da concentração de íons Cu²⁺ nas soluções padrão espectroquímicas preparadas, tomando-se como material de referência uma solução padrão espectroquímica comercialmente disponível.

5.2.3.8.1 Preparação do depósito metálico eletrolítico de cobre

Foram empregadas condições descritas na literatura e compiladas por Crepaldi e Silva (197-). Os experimentos seguiram o seguinte desenho: 100,0 mL de solução 40,0000 g L⁻¹ do precipitado cerâmico foram transferidos, em triplicata, para bquer de 250 mL, de forma alta, e adicionadas pequenas porções de solução concentrada de ácido sulfúrico (2 mL), que atua como estabilizante do Cu²⁺, e solução de ácido nítrico 1:1 (1 mL), como despolarizante do catodo, segundo a reação representada por:



A solução resultante foi eletrolisada à temperatura ambiente, com agitação (200 rpm), no eletroanalizador de metais, empregando-se eletrodos de platina cilíndricos, em tela, aplicando-se uma tensão de 2 a 4 V, obtendo-se uma corrente de 3 a 4 A. O tempo de eletrólise foi mantido em 1 hora. Esses parâmetros estão compilados na tabela 2, abaixo. Os depósitos de cobre metálico obtidos foram lavados em água ultrapura tipo 1 e em acetona P.A., foram secos em estufa por 5 minutos a 100 °C, resfriados sobre sílica, em dessecador, e quantificados em balança analítica,

com exatidão de décimo de miligrama. A rota de obtenção dos depósitos metálicos está representada na figura 29, abaixo.

Figura 30: Fluxograma ilustrativo da preparação e quantificação de cobre metálico a partir do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de cobre

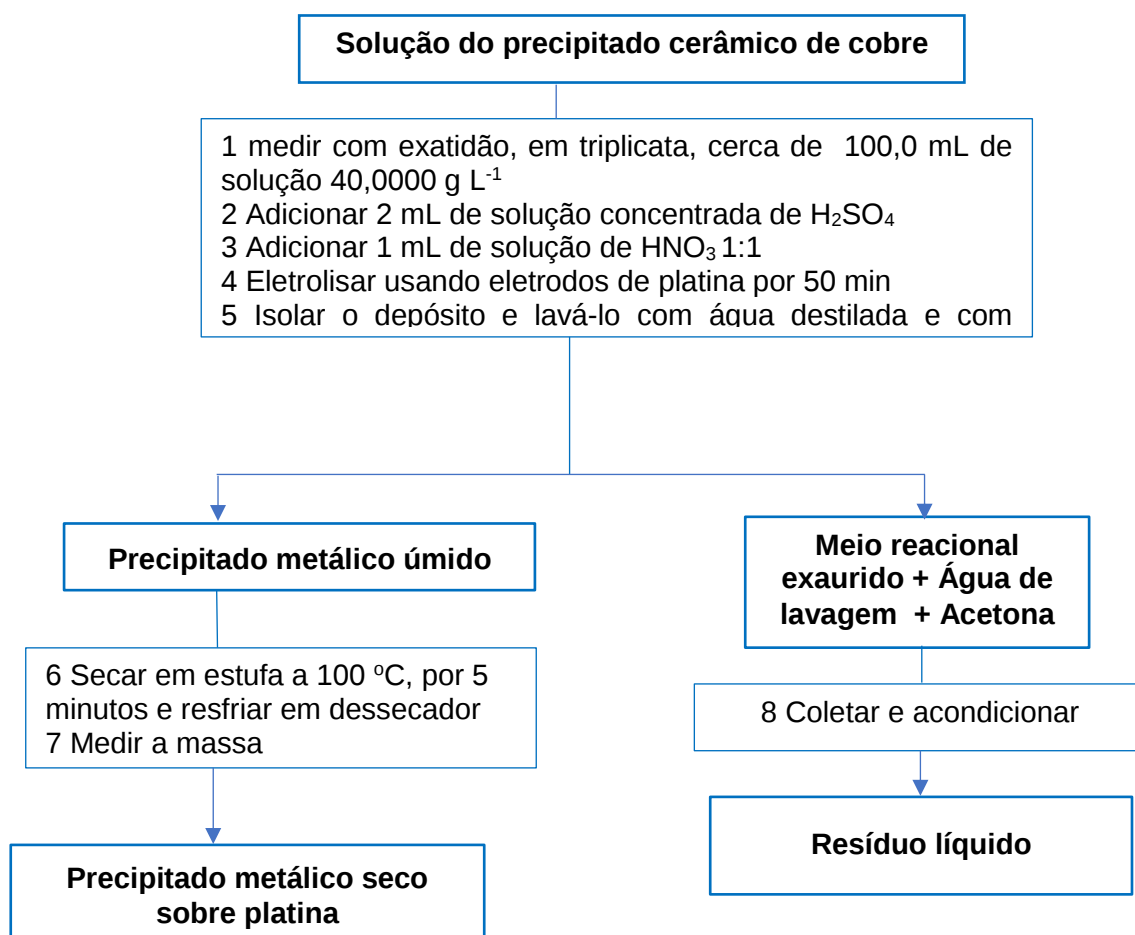


Tabela 2: Parâmetros físico-químicos e eletroquímicos empregados na preparação do depósito metálico de cobre sobre platina

Parâmetro	Unidade	Valor
Concentração Inicial de Cu^{2+}	g L^{-1}	~ 10
Volume inicial do meio reacional	mL	~ 100
pH	----	< 1
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	~ 25
Velocidade de agitação	rpm	~ 250
Potencial aplicado à célula eletrolítica	V	2
Corrente	A	entre 3 e 4
Tempo de eletrólise	min	50

Fonte: A Autora

5.2.3.8.2 Dissolução dos depósitos metálicos

Os depósitos metálicos foram dissolvidos em solução de ácido nítrico 1:1, a 60°C , absorvendo-se os gases liberados em solução residual de hidróxido de sódio. Utilizou-se um arranjo experimental desenvolvido especialmente para essa finalidade.

5.2.3.8.3 Diluição das soluções obtidas para obtenção das soluções padrão

As soluções obtidas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico e diluídas a 1000,0 mL com água ultrapura tipo 1.

5.2.3.8.5 Cálculo da concentração de íons Cu^{2+} nas soluções padrão preparadas

As concentrações de íons cobre nessas soluções foram calculadas com base nos dados de medida de massa e expressas em mg L^{-1} e em ppm.

5.2.3.8.5 Avaliação da concentração das soluções padrão preparadas

Para avaliação da concentração das soluções padrão preparadas foram tomadas amostras dessas soluções que foram analisadas quanto ao teor de cobre por EAA, utilizando-se o espectrofotômetro representado na figura 21 e solução padrão de íons Cu^{2+} , disponível comercialmente, de concentração $(1001 \pm 2) \text{ mg L}^{-1}$. O desenvolvimento da cor foi realizado por complexação dos íons cobre com amônia, em solução aquosa.

5.2.3.8.6 Acondicionamento e rotulagem das soluções padrão preparadas

As soluções padrão espectroquímicas preparadas foram acondicionadas em frascos armazenadores de polietileno de elevada pureza, dotados de tampa rosqueada, e rotuladas convenientemente.

5.2.3.7 Gerenciamento dos Novos Resíduos

Todos os procedimentos foram executados de modo a evitar ou minimizar a geração de resíduos. Os resíduos gerados nesta pesquisa foram coletados segundo o princípio da segregação máxima, quantificados, adequadamente acondicionados, rotulados, registrados, descritos e destinados, segundo a hierarquia: reuso, reciclagem *in situ*, tratamento para disposição final dos rejeitos. Em particular, os óxidos de nitrogênio formados na dissolução do cobre eletrolítico foram coletados em solução residual de hidróxido de sódio e o resíduo resultante foi reunido às soluções residuais geradas nos processos de eletrólise.

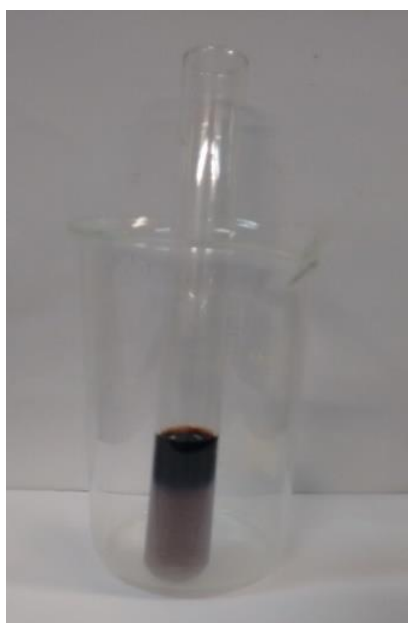
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados e discutidos, a seguir, os resultados (a) dos testes de identificação de espécies orgânicas aplicados às soluções residuais selecionadas, (b) das análises de TOC, TC, IC e TN realizadas para se verificar a extensão das reações de degradação, (c) das medidas e análises para caracterização das soluções residuais, (d) do processamento hidrometalúrgico das soluções residuais para recuperação de átomos dos metais Cu, Ni, Pb e Ag, (e) dos ensaios de caracterização clássica e instrumental dos precipitados obtidos e (f) os relativos à preparação e avaliação da concentração de soluções padrão espectroquímicas de íons Cu^{2+} .

6.1 Identificação de espécies orgânicas nas soluções residuais

A aplicação do teste com o reagente de Fenton, descrito no item 5.2.3.2, indicou presença de espécies orgânicas em três soluções residuais, entre as selecionadas. Observou-se evolução de gás, que reagiu com solução de hidróxido de cálcio produzindo forte turvação. Para uma dessas soluções, o teste com ninidrina, para aminoácidos, descrito no item 5.2.3.2, também apresentou resultado positivo, evidenciado pelo aparecimento de uma coloração roxa, mostrada na figura 30.

Figura 31: Teste da ninidrina para aminoácidos (resultado positivo)



Fonte: A Autora.

6.2 Extensão das reações de degradação

Na tabela 3, abaixo, encontram-se as descrições das três soluções residuais para as quais foram obtidos resultados positivos para espécies orgânicas, antes e após efetuação da reação de degradação. A descrição das três soluções, como tais, consiste na apresentação do valor do volume da solução (v) e dos valores estimados para seu teor de carbono orgânico (m_{COe}), e de nitrogênio (m_{Ne}) e para a concentração de carbono orgânico (C_{COe}) e de nitrogênio (C_{Ne}). A descrição das três soluções, após a reação de degradação, consiste na apresentação dos resultados das análises de TOC, TC, IC e TN, vide tabela 3.

Tabela 3: Descrição das soluções residuais contendo espécies orgânicas: antes e após tratamento para degradação (por POA)

Soluções residuais contendo matéria orgânica	Antes da degradação					Após degradação			
	v (L)	m_{COe} (mg)	m_{Ne} (mg)	C_{COe} (mg L ⁻¹)	C_{Ne} (mg L ⁻¹)	C_{TOC} (mg L ⁻¹)	C_{IC} (mg L ⁻¹)	C_{TC} (mg L ⁻¹)	C_{TN} (mg L ⁻¹)
1	0,135	-	-	-	-	24,52	1,57	26,10	17,36
2	0,059	332,8	194,1	5640,68	3289,83	230,3	5,10	235,4	254,1
3	0,039	172,9	100,9	4433,33	2587,18	24,24	0,22	24,46	182,7

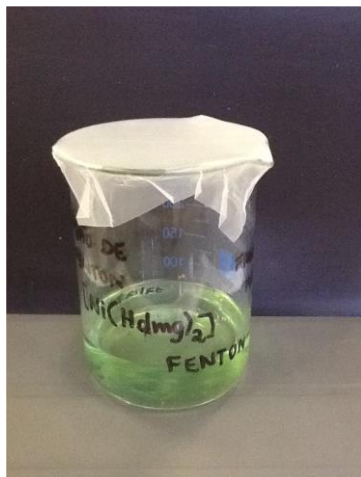
v : volume, m_{COe} : massa de carbono orgânico estimada, m_{Ce} : massa de carbono orgânico, m_{Ne} : massa de nitrogênio total estimada, C_{COe} : concentração de carbono orgânico estimada, C_{Ne} : concentração de nitrogênio estimada, C_{TOC} : concentração de carbono orgânico total, C_{IC} : concentração de carbono inorgânico, C_{TC} : concentração de carbono total, C_{NT} : concentração de nitrogênio total

Fonte: A Autora

No rótulo da solução residual identificada acima pelo número 1, não constavam informações que permitissem estimar as massas das quantidades iniciais de carbono e de nitrogênio, o que impossibilitou estimar a porcentagem de degradação de matéria orgânica para essa solução. Para as soluções 2 e 3, os resultados das análises de TOC indicam degradação quase completa da matéria orgânica, respectivamente, 95,92 % e 99,45 % m/m; os resultados das análises de TC e TN indicam perdas de carbono e de nitrogênio, na forma de produtos voláteis, respectivamente iguais a 95,82 % e 99,44 % de carbono e 92,28 % e 92,94 % de nitrogênio.

A figura 31 mostra a solução residual 3, após a degradação da matéria orgânica, e os cristais de sulfato de níquel(II).nH₂O obtidos a partir dessa solução. Como relatado no item 5.2.3.3, esses cristais foram dissolvidos em água destilada e a solução resultante foi reunida às demais soluções residuais contendo íons de níquel.

Figura 32: Aspecto da solução residual 3 após a degradação da matéria orgânica e cristais de sulfato de níquel(II).nH₂O



(a) Solução



(b) Precipitado

Fonte: A Autora

6.3 Caracterização físico-química das soluções residuais pré-tratadas

Como relatado no item 5.2.3.3, o pré-tratamento das soluções residuais selecionadas envolveu degradação de matéria orgânica e isolamento dos íons metálicos de interesse como sais; dissolução dos sais em água destilada; reunião das soluções residuais selecionadas, segundo o elemento metálico de interesse; filtração e acondicionamento em frascos de polietileno. Os resultados das medidas e análises efetuadas à vista dos parâmetros estabelecidos no item 5.2.3.4, para caracterização dessas soluções, encontram-se na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos das soluções residuais pré-tratadas

Soluções residuais	v (mL)	C _{se} (g L ⁻¹)	m _{se} (g)	m _{mie} (g)	C _{mie} (g L ⁻¹)	C _{mim} (g L ⁻¹)	pH	σ (μS cm ⁻¹)
Solução com cátions Cu ²⁺	1600	62,62	100,19	25,49	15,09	17,45	1,80	24,89
Solução com cátions Ni ²⁺	1380	27,2	37,5	8,4	6,08	6,20	4,37	9,07
Solução com cátions Pb ²⁺	640	146	93,44	58,4	91,25	89,43	4,20	----
Solução com cátions Ag ¹⁺	1900	6.25	11,88	8,22	4,33	4,18	5,93	4,18

v: volume da solução residual, C_{se}: concentração estimada do soluto, m_{se}: massa do soluto estimada, m_{mie}: massa do elemento metálico de interesse estimada, C_{mie}: concentração do elemento metálico de interesse estimada, C_{mim}: concentração do elemento metálico de interesse medida, pH: potencial hidrogeniônico da solução, σ: condutividade elétrica da solução

Fonte: A Autora

As estimativas dos valores de (a) concentração do soluto, (b) massa do soluto, (c) concentração do metal de interesse e (d) massa do metal de interesse basearam-se em informações constantes no rótulo das soluções residuais selecionadas, dentre as coletadas.

Os valores de C_{mim} correspondem às concentrações dos metais de interesse nas soluções residuais pré-tratadas, medidas experimentalmente empregando-se métodos volumétricos, como relatado no item 5.2.3.4, e expressas em g L⁻¹. De acordo com esses valores, foram coletadas as seguintes quantidades de átomos dos metais de interesse: 0,44 mol de átomos de cobre, cuja massa é 27,92 g; 0,146 mol de átomos de níquel, cuja massa é 8,56 g; 0,27 mol de átomos de chumbo, cuja massa é 57,23 g e 0,07 mol de átomos de prata, cuja massa é 7,94 g. Apesar da grande quantidade de resíduos laboratoriais contendo prata disponíveis na Unidade I do CEFET-MG, poucos eram os que apresentavam grande potencial de reaproveitamento, como mencionado no primeiro capítulo deste trabalho.

Todas as soluções residuais selecionadas e pré-tratadas são ácidas e possuem condutividade elétrica compatível com a de soluções aquosas diluídas de sais inorgânicos. As concentrações hidrogeniônicas situam-se na faixa: $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-1,8}$ mol L⁻¹. O baixo valor do pH da solução com cátions Cu²⁺ sugere tratar-se de uma solução com mais de um soluto, dentre os quais, um ácido.

6.4 Recuperação de íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata a partir das soluções residuais caracterizadas

A seguir são apresentados os resultados do processamento hidrometalúrgico das soluções residuais caracterizadas, para recuperação de átomos dos metais cobre, níquel, chumbo e prata, na forma de precipitados cerâmicos, e do metal cobre, na forma de precipitado metálico.

6.4.1 Recuperação de íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata na forma de precipitados cerâmicos

Neste item são apresentados e discutidos os resultados do processamento das quatro soluções residuais para recuperação dos íons de cobre, níquel, chumbo e prata na forma de precipitados cerâmicos.

6.4.1.1 Resultado do processo de recuperação dos íons de cobre por precipitação física

Executado o procedimento descrito no item 5.2.3.5.1, obteve-se um cristal de cor azul intenso, que cresceu sob a água-mãe até atingir, aproximadamente, as dimensões 2,5 cm x 1,5 cm x 1,0 cm. Está mostrado na figura 32.

Figura 33: Aspecto do cristal obtido por precipitação física, no processo de recuperação dos íons de cobre, com hábito compatível com o sistema cristalino triclinico (Fotografia)



Fonte: A Autora

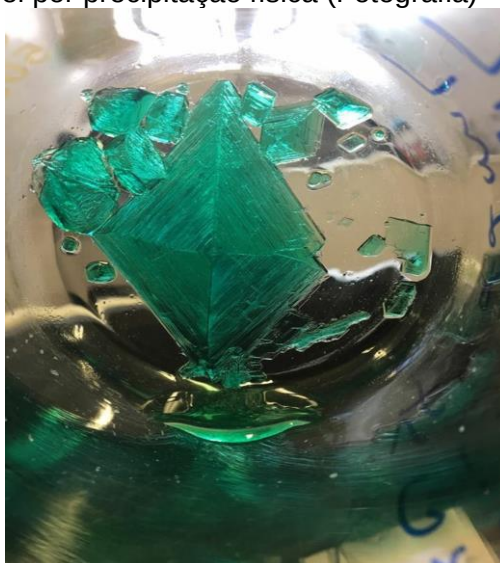
Este cristal tem aparência típica de um cristal de sulfato de cobre(II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), considerando-se a sua cor e hábito cristalino, compatível com o sistema de cristalização triclinico. Esse sal pode se cristalizar com aparência semelhante ao hábito cristalino do mineral calcantita, sendo que ambos possuem a mesma composição química. Alguns hábitos são próprios de um determinado mineral, apesar de a maioria dos minerais apresentarem vários hábitos diferentes, por influência de vários fatores, especialmente, (a) condições de crescimento como temperatura, pressão, espaço disponível e (b) presença de impurezas durante o crescimento; não havendo uma correlação exata entre hábito e sistema cristalino. O tamanho deste cristal é bastante intrigante e faz questionar se seria um monocristal.

Posteriormente, formaram-se outros cristais menores, alguns muito menores, perfazendo 16,4523 g.

6.4.1.2 Resultado do processo de recuperação dos íons de níquel por precipitação física

Executado o procedimento descrito no item 5.2.3.5.2, foram obtidos, inicialmente, belíssimos cristais muito bem-formados, de grandes dimensões, de coloração verde intenso, brilhantes, em contato com a “água-mãe”. Foram registrados por fotografia, apresentada na figura 33, a seguir.

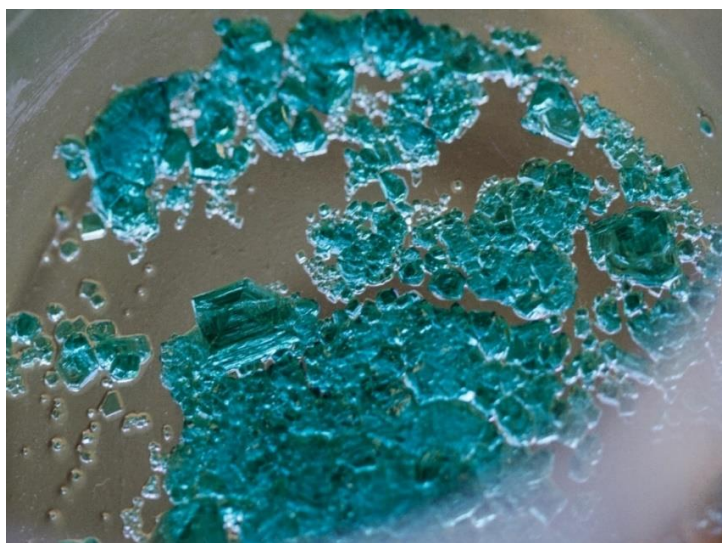
Figura 34: Aspecto dos cristais obtidos no processo de recuperação de íons de níquel por precipitação física (Fotografia)



Fonte: A Autora

Após registro fotográfico, o sistema foi coberto com duas folhas de *parafilm*, permanecendo em condições ambientes (cambiantes) por, aproximadamente, 48 horas. Observou-se, então, que o mesmo estava passando por uma transformação para uma outra forma física, acompanhada de liberação de água no estado líquido. Uma representação do material durante rearranjo cristalino encontra-se na figura 34.

Figura 35: Aspecto do material obtido no processo de recuperação de íons de níquel, durante rearranjo cristalino (Fotografia)



Fonte: A Autora

A literatura registra vários diferentes hidratos do sulfato de níquel(II). As propriedades de dois desses hidratos estão descritas a seguir, no quadro 9, elaborado com base no *CRC Handbook* (LIDE, 2005).

Quadro 9: Propriedades físico-químicas do sulfato de níquel(II) e de seus hidratos

Nome	FM	Cor	SC	PF (°C)	D (g cm ⁻³)	SQ
Sulfato de níquel(II) (anidro)	NiSO ₄	Amarelo esverdeado	Ortorrômico	840 dec	4,01	-----
Sulfato de níquel(II) hexa-hidratado	NiSO ₄ .6H ₂ O	Verde azulado	Tetragonal	≈100 dec	2.07	LS em EtOH
Sulfato de níquel(II) hepta-hidratado	NiSO ₄ .7H ₂ O	Verde	Ortorrômico	-----	1.98	S em EtOH

FM: fórmula molecular; SC: sistema cristalino; PF: ponto de fusão; D: densidade; SQ: solubilidade qualitativa; LS: levemente solúvel; S: solúvel

Fonte: A Autora

Analisando-se, comparativamente, as propriedades físico-químicas dos dois hidratos, é possível correlacioná-las às propriedades dos dois produtos obtidos experimentalmente nesta pesquisa:

- segundo a literatura, um é verde e o outro verde azulado; o mesmo se observa em relação ao produto inicial e ao produto rearranjado
- cristalizam-se em sistemas diferentes: o hidrato verde cristaliza-se no sistema ortorrômbico e o verde azulado cristaliza-se no sistema tetragonal; o precipitado verde obtido nesta pesquisa possui hábito cristalino bem definido, semelhante ao da forma cristalina bipiramidal, uma das formas cristalinas do sistema ortorrômbico; este sistema, segundo Branco (2014), caracteriza-se por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, cada um com um comprimento; possui três eixos binários de rotação ou um eixo de rotação binário e dois planos de imagem reflexa, permitindo 59 grupos espaciais; produz estruturas de grande complexidade tendo como característica comum a todos os cristais deste sistema o fato de apresentarem, ao menos, um eixo binário de simetria; compreende 28,6 % das espécies minerais conhecidas, sendo exemplos topázio, crisoberilo e zoisita.
- o hepta-hidratado, verde, possui maior solubilidade em etanol e não permite medida de ponto de fusão; esses dois fatos indicam uma menor estabilidade para este composto, o que está de acordo com o rearranjo observado.

Além disso, a análise das fotografias mostra maior quantidade de água líquida no sistema representado na figura 34, o que está de acordo com um menor grau de hidratação para os cristais verde azulados. Esses fatos corroboram a hipótese de transformação dos cristais verdes obtidos em cristais verde azulados.

Foram obtidos 6,1872 g de cristais verde azulados.

6.4.1.3 Resultado do processo de recuperação de íons de chumbo por precipitação química

Executado o procedimento descrito no item 5.2.3.5.3, foi obtido um precipitado, cujo aspecto morfológico está representado na figura 35, a seguir. O precipitado obtido é um material heterogêneo que, à observação visual, apresenta duas morfologias distintas: uma, majoritária, constituída por pequenas lâminas

brilhantes de cor amarelo ouro, e outra formada por um sólido amarelo pulverulento. Sua massa é igual a 1,1894 g.

Figura 36: Aspecto do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de chumbo por precipitação química (Fotografia)



Fonte: A Autora

6.4.1.4 Resultado do processo de recuperação de íons de prata por precipitação química

Executado o procedimento descrito no item 5.2.3.5.4, foi obtido um precipitado, cujo aspecto morfológico está representado na figura 20.

Foram obtidos 434,1 mg de um precipitado constituído por um material homogêneo, cristalino, de cor branca.

6.4.2 Resultado do processo de recuperação de íons de cobre por precipitação química

Executado o procedimento descrito no item 5.2.3.5.5, foram obtidos precipitados metálicos, todos de mesmo aspecto morfológico, representados na figura 36.

Figura 37: Depósitos obtidos no processo de recuperação de íons de cobre por eletrodeposição sobre catodo de cobre



Fonte: MAZOYER; RIBEIRO; SILVA; RADIZIEJEWSKI (2015)

O precipitado se depositou sobre o catodo. Os depósitos obtidos apresentaram-se contínuos e aderentes. Após lavagem com água destilada para remoção de pó de grafite (decorrente da degradação física dos eletrodos de grafite utilizados) e de espécies presentes no meio reacional e secagem em estufa, apresentou cor semelhante à do cobre em pó, porém não apresentou brilho.

6.5 Caracterização dos precipitados obtidos nos processos de recuperação de íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata

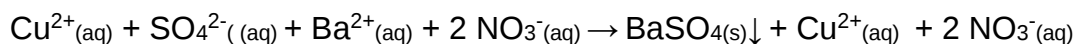
Neste item, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização dos precipitados obtidos nos processos de recuperação dos íons dos metais cobre, níquel, chumbo e prata.

6.5.1 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre

Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos por via clássica; em seguida, os resultados obtidos por via instrumental.

6.5.1.1 Resultados obtidos mediante aplicação de testes qualitativos clássicos

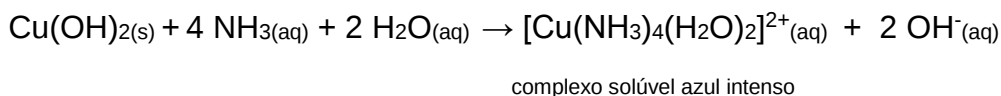
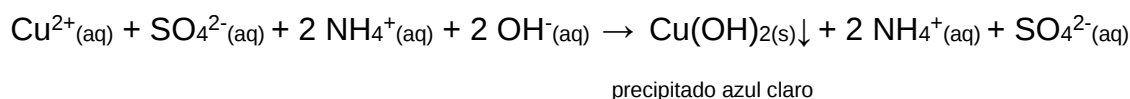
Teste 1 - Este precipitado mostrou-se solúvel em água. Sua solução reagiu com solução de nitrato de bário a 10 % m/m e deu origem a um sólido branco. Este comportamento é exibido pelo sulfato de cobre(II) e por seus hidratos:



Teste 2 - O sobrenadante gerado na aplicação do teste 1, acima, reagiu com solução de hidróxido de sódio (NaOH) para produzir um precipitado gelatinoso azul claro. Esse comportamento é exibido por soluções de sulfato de cobre(II) e por soluções de seus hidratos, que reagem com soluções ricas em ânions hidroxila (OH⁻) para produzir o sólido azul claro denominado hidróxido de cobre(II):



Teste 3 – O sobrenadante gerado na aplicação do teste 1, acima, reagiu com solução de amônia, formando um sólido gelatinoso azul claro. Adição de excesso de solução de amônia levou ao desaparecimento do precipitado azul claro, ao mesmo tempo em que todo o sistema se transformou em uma solução de cor azul intenso. Este comportamento é exibido pelas soluções dos sulfatos de cobre(II), anidro e hidratado:



Os resultados apresentados indicam que o precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação dos íons de cobre contém, em sua composição química, cátions Cu²⁺ e ânions sulfato, SO₄²⁻.

6.5.1.2 Resultados obtidos mediante aplicação de ensaios instrumentais

As condições de realização dos ensaios instrumentais estão citadas no item 5.2.3.6.

6.5.1.2.1 Resultados obtidos mediante aplicação da técnica de determinação do ponto de fusão

Durante o aquecimento de uma amostra do precipitado de cor azul intenso, observou-se, com sistema óptico de magnificação igual a 12 vezes, o início do clareamento das bordas da amostra, em temperatura próxima a 77,0 °C. À medida do aumento da temperatura, a amostra se tornou progressivamente branca; a 99,3 °C, toda a superfície da amostra se mostrou branca e a 110,0 °C, como um pó branco amorfo. Não se observou fusão. A figura 37 mostra o aspecto da amostra do precipitado, no instante em que a mudança de cor se tornou perceptível. Todas as observações são compatíveis com o comportamento do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sulfato de cobre(II) pentahidratado que, ao ser aquecido, perde água de cristalização; fenômeno denominado eflorescência. Durante o ensaio não se observou fusão.

Figura 38: Aspecto da amostra do precipitado cerâmico de cobre, durante o aquecimento (nota-se a formação de sólido esbranquiçado)



Fonte: A Autora

6.5.1.2.2 Resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A aplicação desta técnica forneceu a composição química elementar qualitativa e quantitativa de uma amostra do precipitado, desconsiderando-se os elementos de número atômico menor que 11. Está apresentada na tabela 5, a seguir.

Tabela 5: Composição química elementar qualitativa e quantitativa obtida por FRX para uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação dos íons de cobre (para $Z > 10$)

Elemento químico	Teor (% m/m)
Cu	77,2
S	20,5
P	2,3
K	0,2

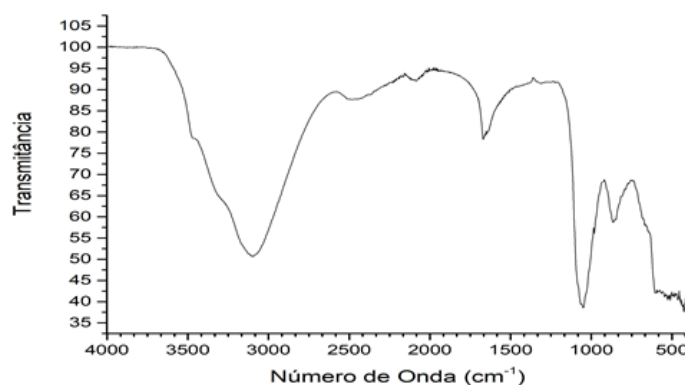
Fonte: A Autora

Verifica-se uma certa divergência entre a razão dos resultados obtidos para as porcentagens de cobre e enxofre no material analisado e a razão entre as porcentagens de cobre e enxofre no CuS (assumindo, por hipótese, a estequiometria baseada na análise de FRX).

6.5.1.2.3 Resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A figura 38 apresenta o espectro de transmissão no IR, obtido para uma amostra do precipitado.

Figura 39: Espectro de transmissão no IR do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre



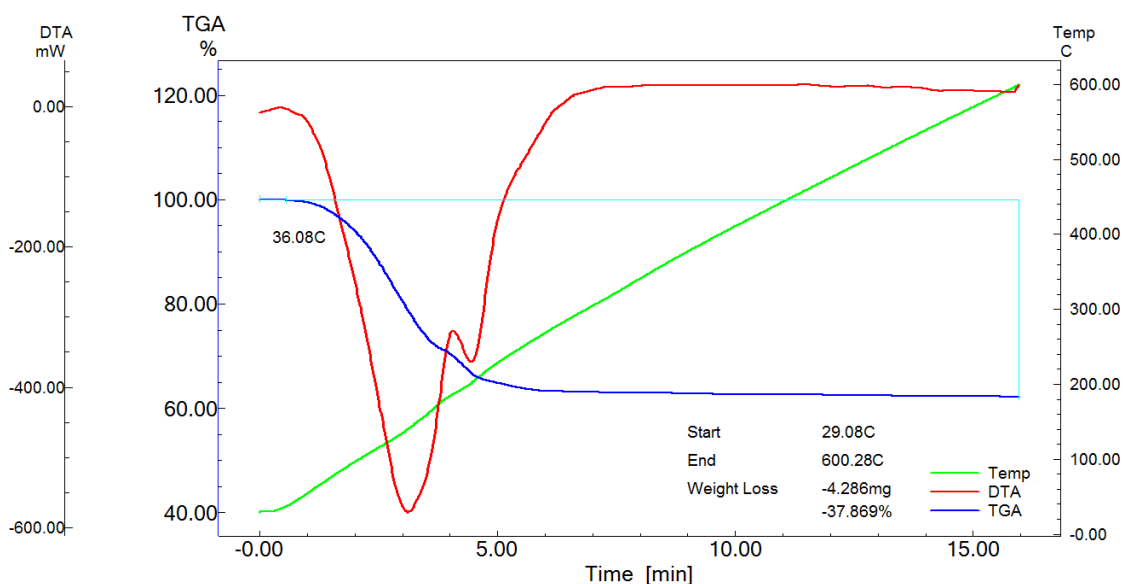
Fonte: A Autora

O espectro obtido é muito semelhante ao registrado na literatura para o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ seco. Porém, a comparação da intensidade relativa das bandas características de água, observadas em torno de 3130 cm^{-1} e 1670 cm^{-1} , no espectro da amostra e no espectro do sulfato de cobre(II) pentaidratado, com a intensidade das demais bandas indica que o precipitado obtido apresenta um teor mais elevado de água, o que pode ser atribuído à presença de água superficial.

6.5.1.2.4 Resultados obtidos por técnicas termooanalíticas

A figura 39 mostra o perfil térmico para uma amostra do precipitado obtido, constituído pelas curvas: TGA (variação percentual da massa da amostra em função do tempo); DTA (variação da diferença entre a temperatura da amostra e a do material de referência em função do tempo) e variação da temperatura da amostra em função do tempo, até 600 °C. Mostra também os valores absoluto e percentual da variação total da massa da amostra.

Figura 40: Perfil térmico do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre



Fonte: A Autora

Verifica-se, com base na curva TGA, que a, aproximadamente, 36 °C tem início uma perda de massa, que prossegue, ininterrupta, até cerca de 400 °C, atingindo, nessa temperatura, o valor 37,869 %. A curva DTA apresenta dois importantes e bem-definidos picos, indicativos da ocorrência de fenômenos endotérmicos, cujos vértices correspondem a valores de temperatura muito próximos de 150 °C e de 210 °C. Na primeira faixa encontra-se o valor (110 °C), registrado como temperatura de decomposição do sulfato de cobre(II) penta-hidratado (LIDE, 2005). Não são observados indícios de ocorrência de outros eventos térmicos, até 600 °C. O valor da perda de massa medido experimentalmente para o material obtido é coerente com a liberação de 5 mols de moléculas de água por mol de sulfato de cobre(II) penta-

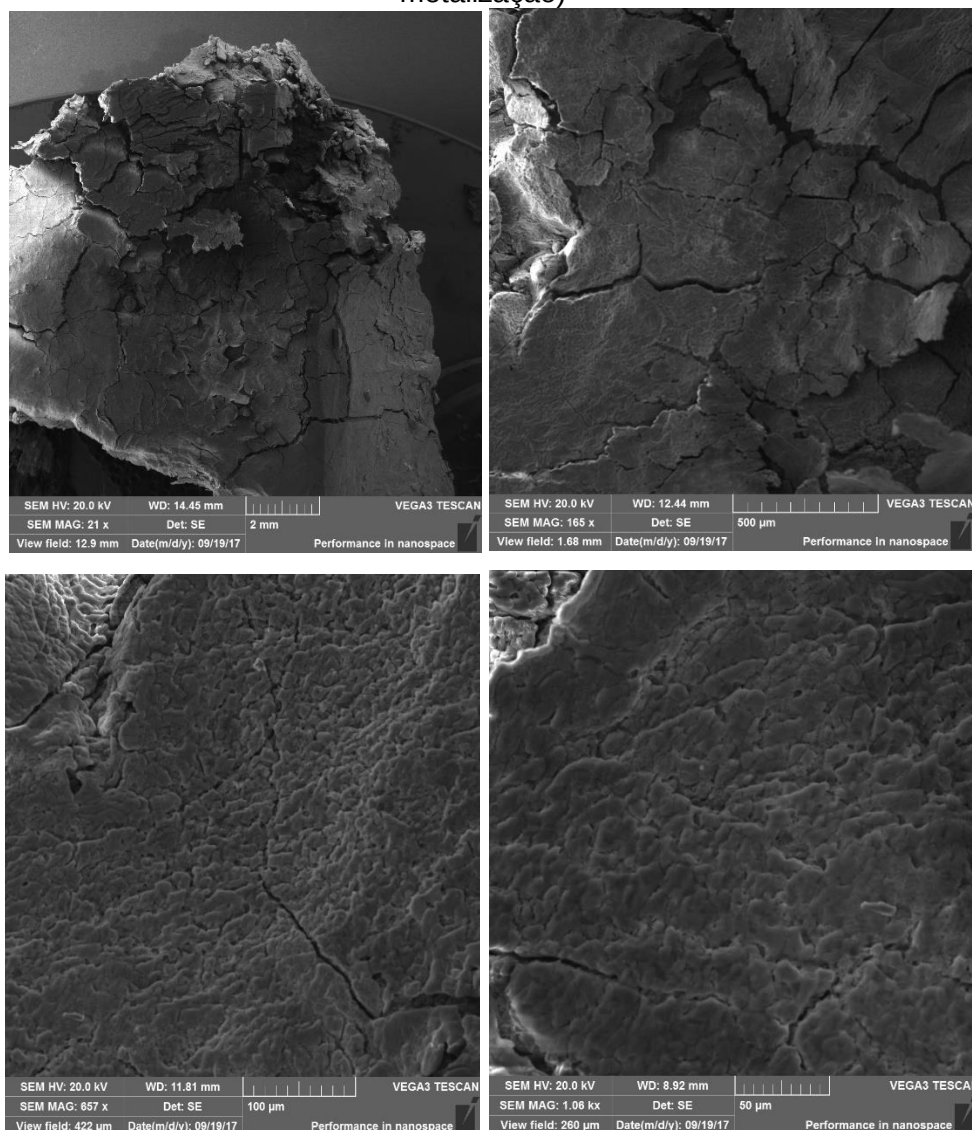
hidratado, embora levemente superior ao valor teórico, igual a 36,072 %, o que pode ser atribuído à presença de umidade superficial ou de água ocluída no precipitado. Note-se a concordância entre os resultados de FTIR e TGA/DTA.

6.5.1.2.5 Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura

A figura 40 mostra fotomicrografias de MEV de uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de cobre, logo após o processamento da correspondente solução residual. Foi realizada metalização da amostra com liga de ouro e paládio.

A aplicação de vácuo à amostra (-10 Pa), necessária ao recobrimento para observação por MEV, aparentemente acelerou a desidratação do material, afetando seu arranjo da estrutura cristalina. À medida que se aproxima da forma anidra, ocorre uma mudança no centro de cores, passando a apresentar uma coloração verde opaca ou cinzenta, enquanto que na sua forma hidratada é azul brilhante.

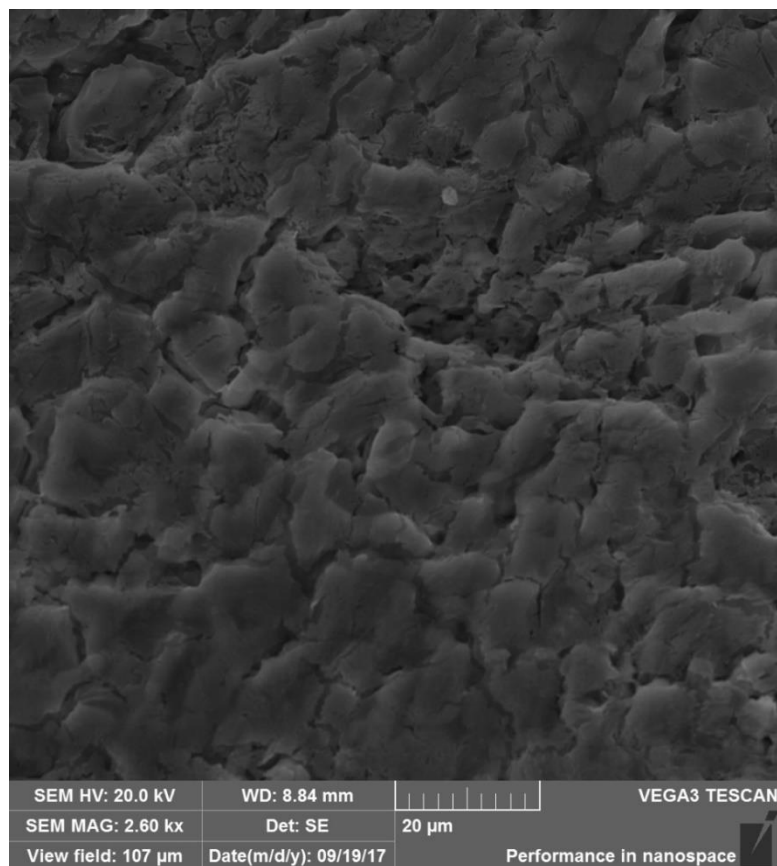
Figura 41: Fotomicrografias de MEV do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de cobre, após possível perda de água, com diferentes aumentos (amostra com metalização)



Fonte: A Autora

A figura 41, a seguir, apresenta a fotomicrografia da mesma amostra, obtida nas mesmas condições, com aumento de 2600 vezes. Observa-se que a superfície é bem uniforme e apresenta estrutura granular.

Figura 42: Fotomicrografia de MEV do precipitado obtido na recuperação de íons de cobre com aumento de 2600 x, detalhes da superfície com aspecto granular.



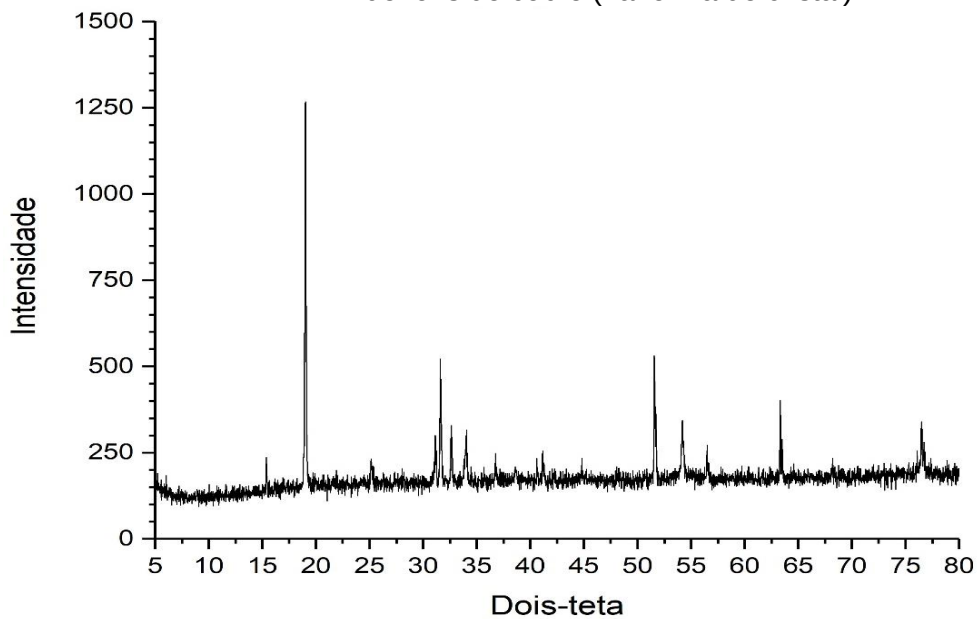
Fonte: A Autora

6.5.1.2.6 Resultados obtidos por difração de raios X

Nas figuras 42 e 43 são apresentados os espectros de difração de raios X (DRX) do precipitado obtido, na forma de cristal e na forma de pó.

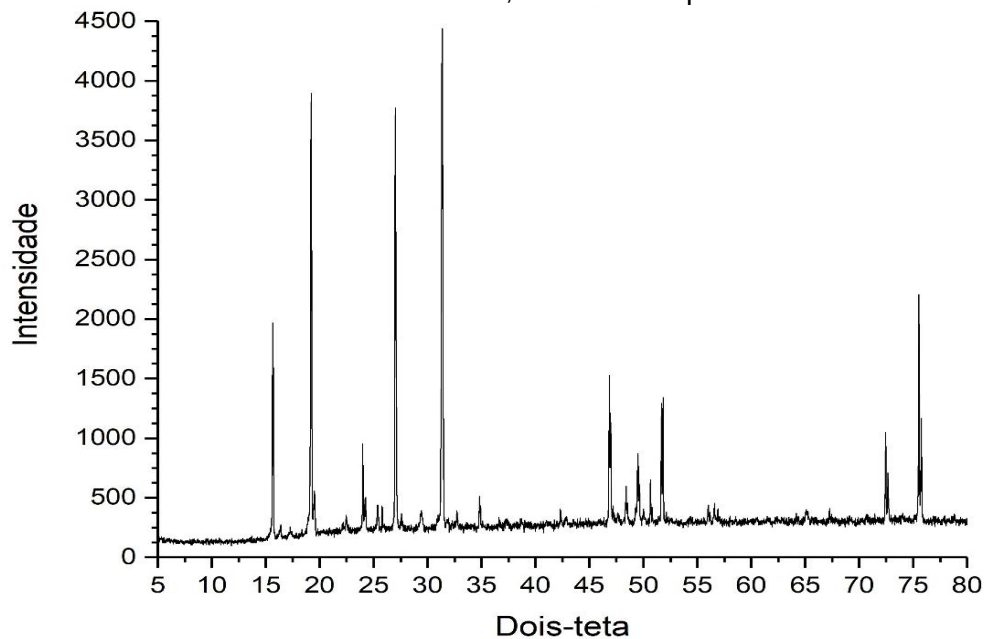
Ambas as amostras apresentam apenas as reflexões características do sulfato de cobre(II) penta-hidratado e foram comparadas com a ficha do ICDD ref. Nº 9-348. Observou-se uma baixíssima amorficidade. Todos as reflexões são referentes à fase cristalina do sulfato de cobre(II) penta-hidratado, com inversões nas alturas relativas dos picos, na amostra em pó e no cristal.

Figura 43: Reflexões de DRX do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre (na forma de cristal)



Fonte: A Autora

Figura 44: Reflexões de DRX do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de cobre, na forma de pó



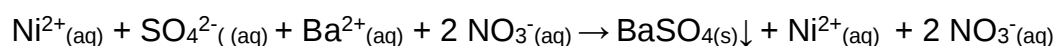
Fonte: A Autora

6.5.2 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de níquel

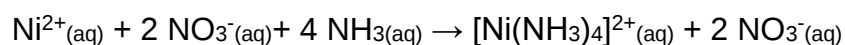
Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos por via clássica; em seguida, os resultados obtidos por via instrumental.

6.5.2.1 Resultados obtidos mediante aplicação de testes qualitativos clássicos

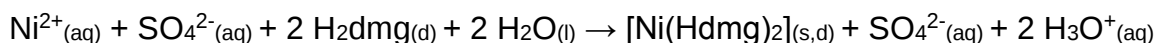
Teste 1 – Este precipitado mostrou-se solúvel em água. Sua solução reagiu com solução de nitrato de bário a 10 % m/m para produzir um sólido branco. Este comportamento é exibido pelas soluções de sulfato de níquel(II) e de seus hidratos, sendo um teste de identificação de ânion sulfato.



Teste 2 – O sobrenadante gerado na aplicação do teste 1, acima, reagiu com solução de amônia e deu origem a uma solução de cor azul intenso. Este comportamento é exibido pelas soluções dos sulfatos de níquel(II), sendo um teste de identificação de íon Ni^{2+} :



Teste 3 – A solução aquosa do precipitado obtido reagiu com solução alcoólica de dimetilglioxima a 1 % m/m e produziu uma espécie vermelha, denominada bis-(hidrogenodimetilglioximato)níquel(II), também conhecida por dimetilglioximato de níquel, cuja observação foi facilitada por basicificação do meio reacional com solução de amônia. Esse comportamento é exibido pelas soluções dos sulfatos de níquel(II), sendo um teste de identificação de íon Ni^{2+} :



Os resultados apresentados indicam que o precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação dos íons de níquel contém, em sua composição química, cátions Ni^{2+} e ânions SO_4^{2-} .

Teste 4 – Pequenos fragmentos de um cristal do precipitado obtido foram adicionados, em triplicata, a 2 mL de álcool etílico P.A., de concentração igual a 95 %.

Não foi observada redução do tamanho dos fragmentos, nem alteração da cor da fase líquida dos sistemas; assim não se observaram evidências que indicassem solubilização do material. À luz da discussão realizada no item 6.4.1.2, este comportamento é coerente com o do sulfato de níquel(II) hexa-hidratado.

6.5.2.2 Resultados obtidos mediante aplicação de ensaios instrumentais

As condições de realização dos ensaios instrumentais estão citadas no item 5.2.3.6.

6.5.2.2.1 Resultados obtidos mediante aplicação da técnica de determinação do ponto de fusão

Inspeção visual, com sistema óptico de magnificação igual a 12 vezes, de um pequeno cristal do precipitado verde azulado, à temperatura ambiente, indicou tratar-se de cristal com hábito tabular, compatível com cristalização no sistema tetragonal, no qual se cristaliza o sal sulfato de níquel(II) hexa-hidratado. A partir de temperatura próxima a 100,0 °C, observou-se alteração da cor da amostra (figura 44), que se tornou progressivamente amarela. O mesmo comportamento é observado para cristais de sulfato de níquel(II) hexa-hidratado e indica perda de água de cristalização, fenômeno denominado eflorescência. Durante o ensaio não se observou fusão.

Figura 45: Aspecto da amostra do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação dos íons de níquel, durante o aquecimento



Fonte: A Autora

6.5.2.2.2 Resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A aplicação desta técnica forneceu a composição química elementar qualitativa e quantitativa de uma amostra do precipitado, desconsiderando-se os elementos de número atômico menor que 11. Está representada na tabela 6, abaixo.

Verifica-se uma enorme discrepância entre a razão dos resultados obtidos para as porcentagens de Ni e S no material analisado (igual a 3,475) e a razão entre as porcentagens de Ni e de S no NiS (igual a 1,35).

Tabela 6: Composição química elementar qualitativa e quantitativa obtida por FRX para uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação dos íons de níquel (para $Z > 10$)

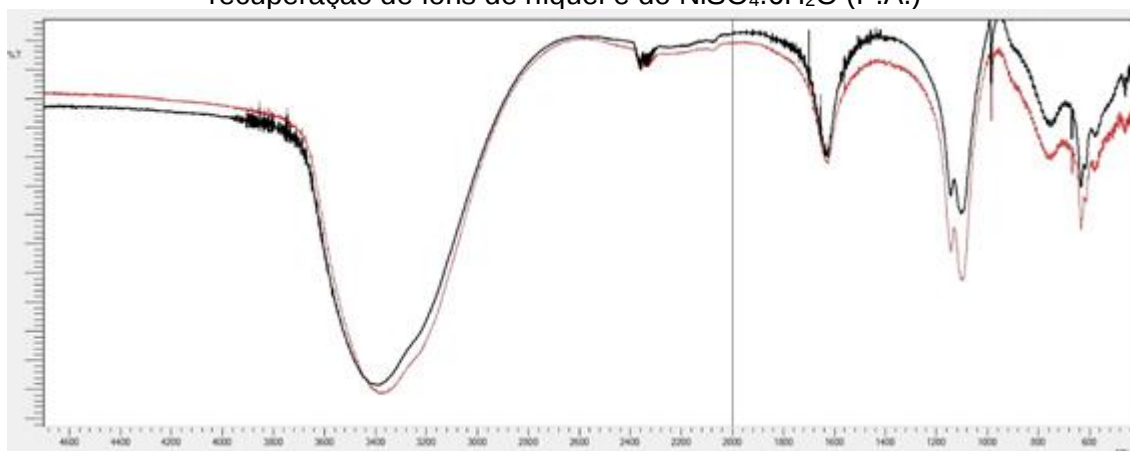
Elemento químico	Teor (% m/m)
Ni	76,9
S	22,1
P	1,0

Fonte: A Autora

6.5.2.2.3 Resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de FOURIER

A figura 45 apresenta o espectro de transmissão no IR, obtido para uma amostra do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de níquel, bem como para uma amostra de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, P.A.

Figura 46: Espectros de transmissão no IR do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de níquel e do $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.)



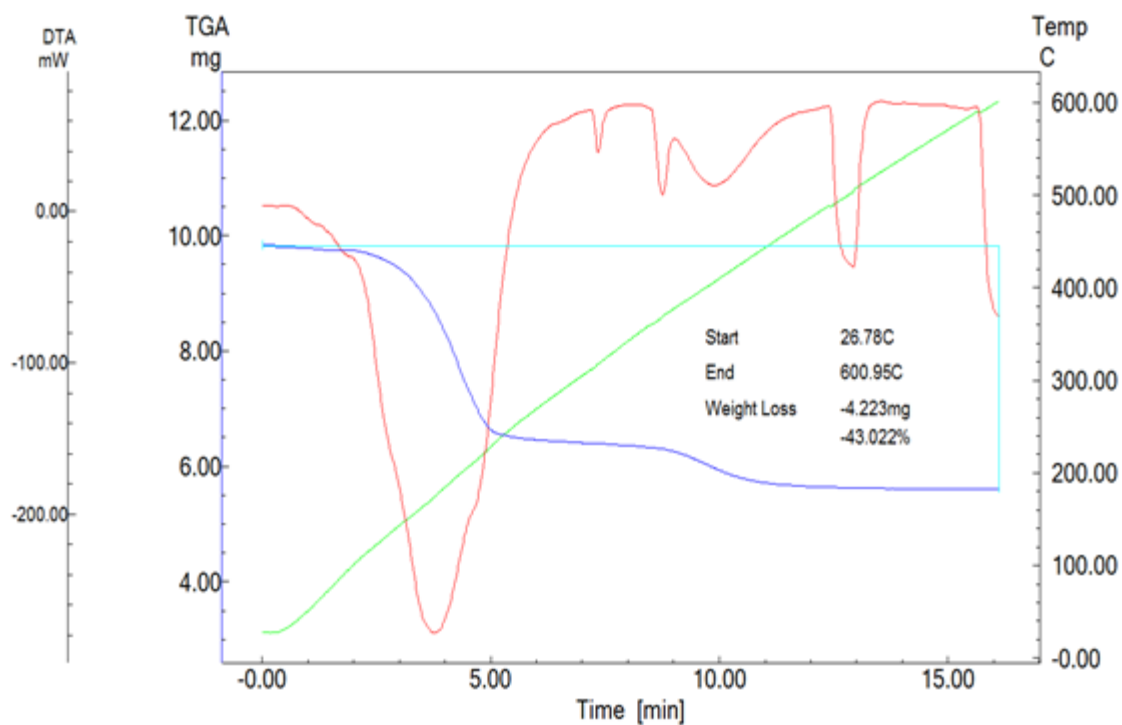
Fonte: A Autora

Os dois espectros são coincidentes, quanto ao formato, largura e posição dos picos e bandas, tanto os característicos de água de cristalização, quanto os característicos de grupos sulfato. Este resultado indica que a composição química do precipitado é a de um sulfato de níquel(II) hidratado, porém não permite afirmar tratar-se do hexa-hidratado. Em estudos espectroscópicos sobre os sulfatos de níquel(II) hexa e hepta-hidratados, Janik, Tytasz e Stanek (1969) afirmam que os espectros IR desses dois hidratos são praticamente os mesmos e que essa constatação evidencia que a ligação da sétima molécula de água é bastante fraca, em comparação com as ligações das outras seis. Mencionam que um suporte adicional a essa conclusão está relacionado com o fato de o sulfato de níquel(II) hepta-hidratado perder a sétima água a uma temperatura muito menor (31,50 °C) que as restantes seis moléculas de água (103 °C). Esta informação elucida também a observação de aumento da quantidade de água líquida no recipiente cristalizador, mostrado na figura 34, corroborando a interpretação das mudanças sofridas pelo sistema como sendo um rearranjo cristalino do composto hepta ao hexa, à temperatura ambiente, em Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

6.5.2.2.4 Resultados obtidos por técnicas termoanalíticas

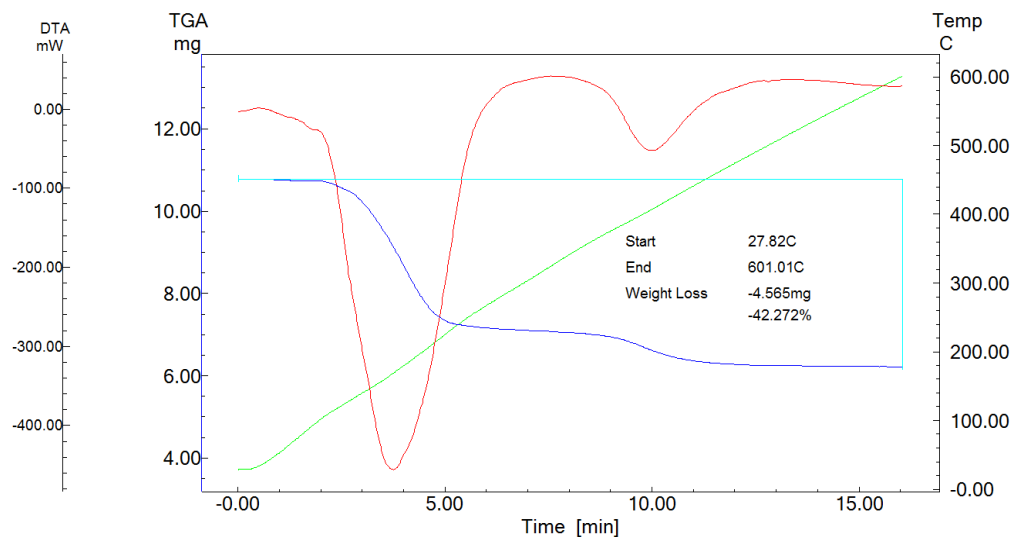
As figuras 46 e 47 mostram o perfil térmico constituído pelas curvas: TGA (variação percentual da massa da amostra em função do tempo); DTA (variação da diferença entre a temperatura da amostra e a do material de referência em função do tempo) e variação da temperatura da amostra em função do tempo, até 600°C, respectivamente para uma amostra do precipitado obtido e para uma amostra do sulfato de níquel(II) hexa-hidratado P.A. Mostra também os respectivos valores absoluto e percentual da variação total da massa da amostra.

Figura 47: Perfil térmico do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de níquel.



Fonte: A Autora

Figura 48: Perfil térmico do $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.)



Fonte: A Autora

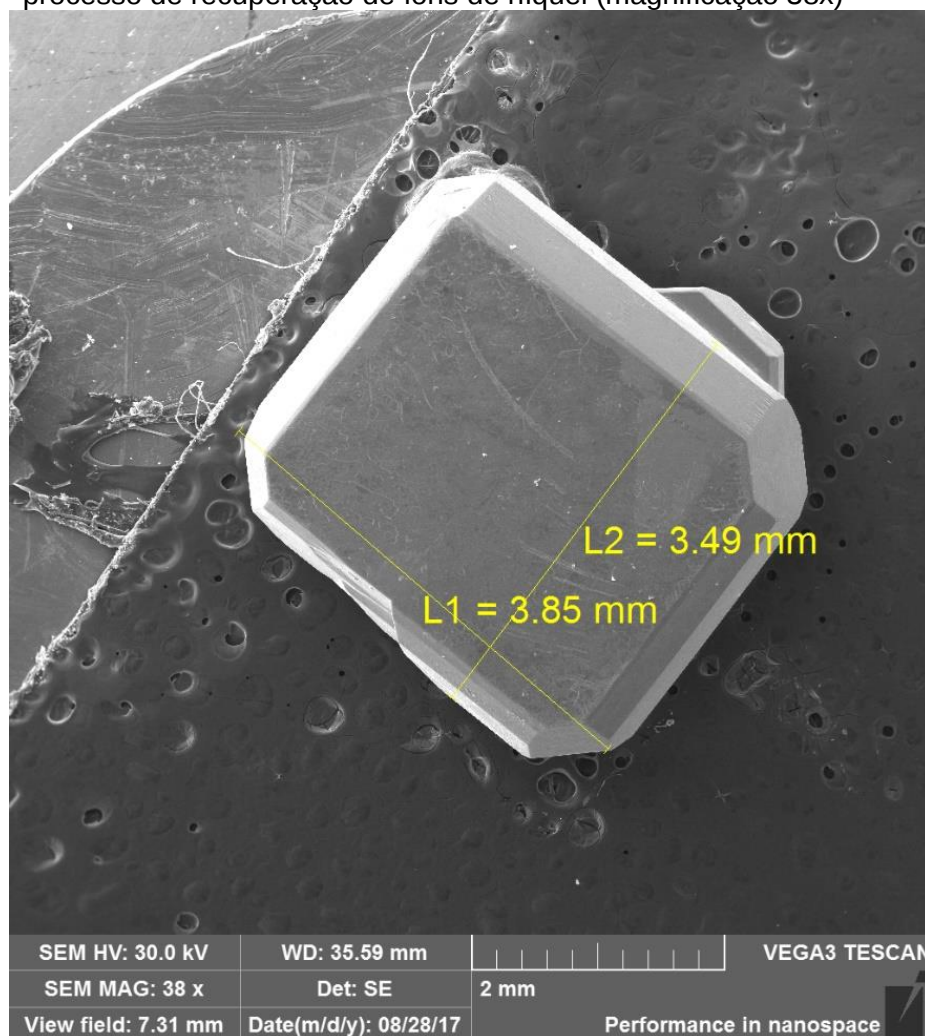
Observa-se que a amostra do precipitado começa a perder massa em uma temperatura inferior a 40 °C. Esse comportamento difere do comportamento da amostra do sulfato de níquel(II) hexa-hidratado P.A., cujas perdas de massa se iniciam após 100 °C. A perda total de massa medida para o precipitado (43,022 %) situa-se entre os

valores calculados para a perda total de água de hidratação do $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (41,113 %) e a do $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (44,889 %). Esses resultados indicam uma possível coexistência dos dois hidratos na amostra analisada. Chihara e Seki (1952) relatam que a recristalização do $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, em água, a 40°C, fornece o $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

6.5.2.2.4 Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura

A figura 48 apresenta uma fotomicrografia de MEV da superfície de um cristal retirado do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de níquel. Verificou-se, pela imagem, o hábito cristalino tabular.

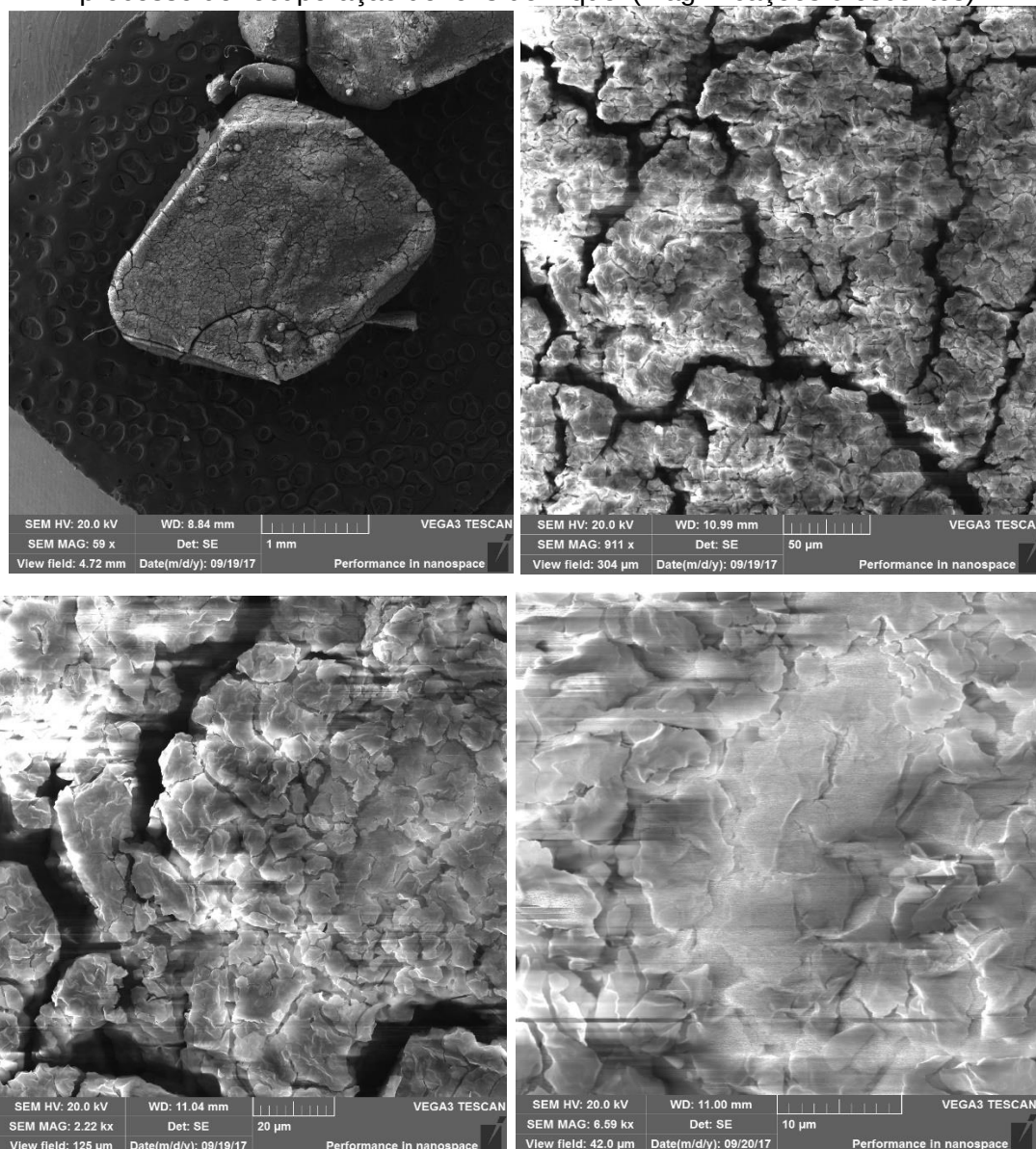
Figura 49: Fotomicrografia de MEV com detalhes da superfície de um cristal formado no processo de recuperação de íons de níquel (magnificação 38x)



Fonte: A Autora

A figura 49 mostra fotomicrografias de MEV do precipitado (logo após o processamento), com diferentes aumentos, e amostras com metalização.

Figura 50: Fotomicrografias de MEV com detalhes da superfície de um cristal formado no processo de recuperação de íons de níquel (magnificações crescentes)

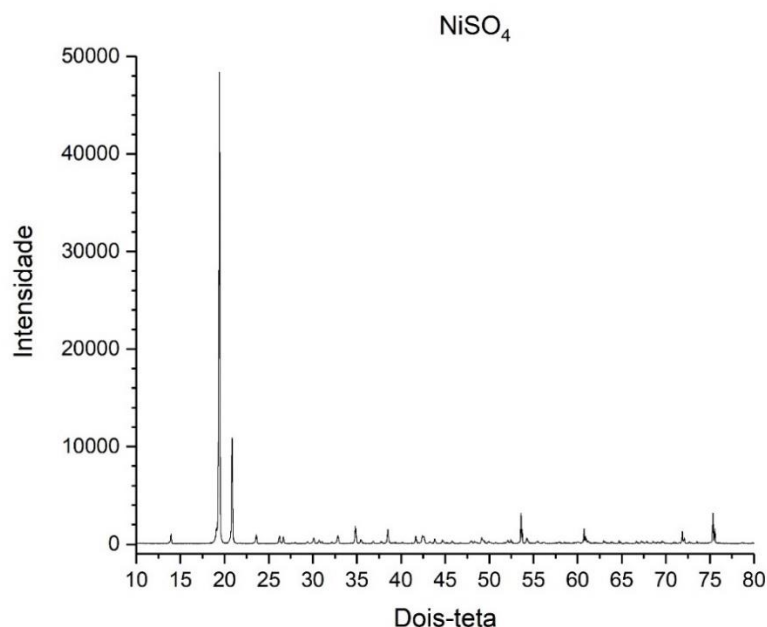


Fonte: A Autora

6.5.2.2.4 Resultados obtidos por difração de raios X

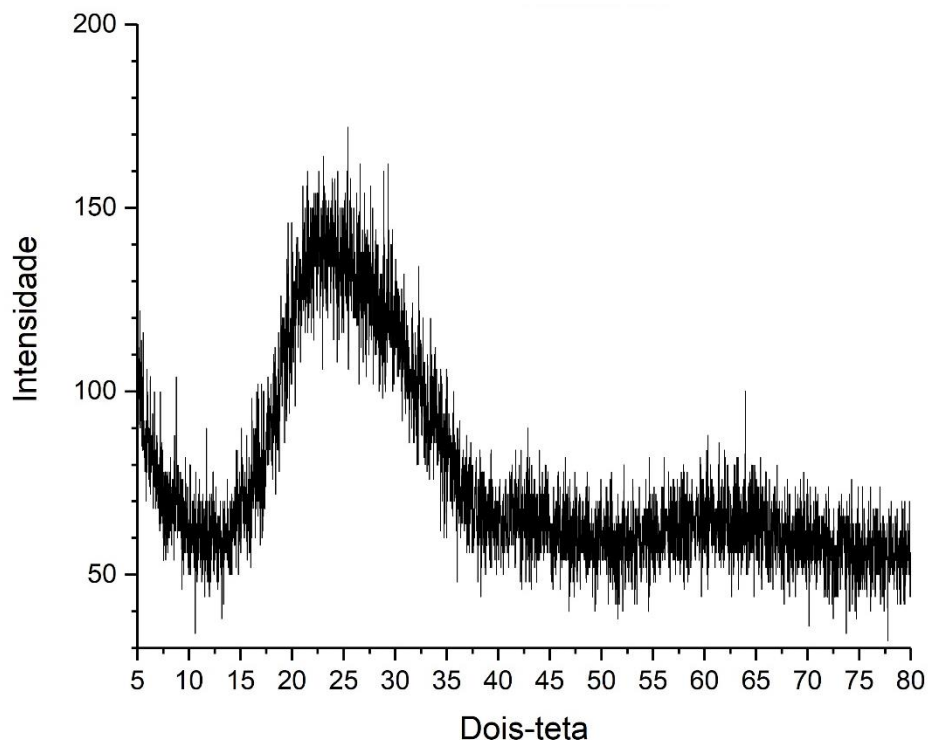
Nas figuras de 50 e 51 são apresentados, respectivamente, os difratogramas do precipitado cristalino verde azulado obtido no processo de recuperação de íons de níquel e do sulfato de níquel(II) hidratado em pó.

Figura 51: Reflexões de DRX do precipitado cristalino verde azulado obtido no processo de recuperação de íons de níquel



Fonte: A Autora

Figura 52: Reflexões de DRX do sulfato de níquel(II) hidratado, em pó



Fonte: A Autora

A amostra apresenta apenas as reflexões características do sulfato de níquel(II) e foram comparadas com a ficha $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ICDD Nº. 01-081-1048). Observou-se uma baixíssima cristalinidade no material em pó. Todas as reflexões do

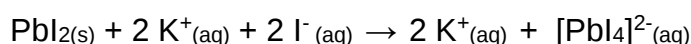
material cristalino verde azulado são referentes à fase cristalina do sulfato de níquel(II).

6.5.3 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de chumbo

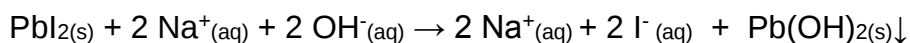
Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos por via clássica; em seguida, os resultados obtidos por via instrumental.

6.5.3.1 Resultados obtidos mediante aplicação de testes qualitativos clássicos

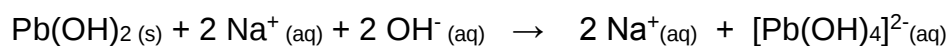
Teste 1 - O produto obtido é pouco solúvel em água, mas solubiliza-se em solução de iodeto de potássio (KI). Esse comportamento é exibido pelo iodeto de chumbo(II) (PbI_2), que reage com ânions iodeto (I^-) para formar o íon complexo solúvel denominado tetra iodo plumbato(II):



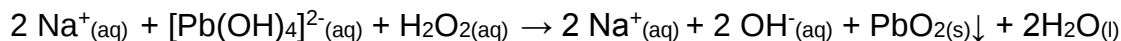
Teste 2 - O produto obtido reage com solução de hidróxido de sódio (NaOH) para produzir um precipitado branco. Esse comportamento é exibido pelo iodeto de chumbo(II), que reage com ânions hidroxila (OH^-) para produzir o sólido branco denominado hidróxido de chumbo(II):



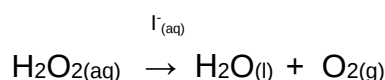
Teste 3 - O precipitado branco resultante da reação entre o produto analisado e solução de NaOH dissolve-se em excesso de solução de NaOH. Esse comportamento é exibido pelo hidróxido de chumbo(II), que reage com solução de NaOH, em excesso, para formar o complexo solúvel denominado tetraidroxoplumbato(II):



Teste 4 - Adicionando-se peróxido de hidrogênio à solução gerada na aplicação do teste (3), observa-se a formação de um sólido preto. Verifica-se o mesmo comportamento ao se substituir o produto em análise pelo iodeto de chumbo(II):



Teste 5 – O produto obtido reagiu com solução de peróxido de hidrogênio, com intensa liberação de gás. O mesmo se observa ao se realizar o teste com iodeto de chumbo(II) P.A. Essa observação está de acordo com a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.



Os resultados apresentados estão de acordo com a presença dos elementos químicos chumbo e iodo na composição química do produto final obtido. Adicionalmente, o material não se distingue do iodeto de chumbo quanto ao comportamento relativo à solubilidade.

Os resultados apresentados indicam que o precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação dos íons de chumbo contém, em sua composição química, átomos do elemento químico chumbo e átomos do elemento químico iodo.

6.5.3.2 Resultados obtidos mediante aplicação de ensaios instrumentais

As condições de realização dos ensaios instrumentais estão citadas no item 5.2.3.6.

6.5.3.2.1 Resultados obtidos mediante aplicação da técnica de determinação do ponto de fusão

Inspeção visual, com sistema óptico de magnificação igual a 12 vezes, de uma pequena amostra do precipitado amarelo obtido no processo de recuperação de íons de chumbo, indicou tratar-se, à temperatura ambiente, de um sólido heterogêneo, constituído por uma fase cristalina e por um material pulverulento. Durante o aquecimento da amostra, não se observou mudança que indicasse eliminação de água

ou evolução de vapores, nem característica física macroscópica que o distinguísse do reagente iodeto de chumbo P.A., também inspecionado pela aplicação da mesma técnica. Não se observou fusão. A figura 52 mostra o aspecto da amostra do precipitado durante aquecimento.

Figura 53: Aspecto do material obtido na recuperação de íons de chumbo, durante aquecimento (até 160°C)



Fonte: A Autora

6.5.3.2.2 Resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A aplicação desta técnica forneceu a composição química elementar qualitativa e quantitativa de duas amostras do precipitado, equivalentes entre si, desconsiderando-se os elementos de número atômico menor que 10. Está apresentada na tabela 7, a seguir.

Tabela 7: Composição química elementar qualitativa e quantitativa obtida por FRX para duas amostras do precipitado cerâmico obtido na recuperação dos íons de chumbo (para $Z > 10$)

Elemento químico	Teor (% m/m) (Ensaio 1)	Teor (% m/m) (Ensaio 2)
Pb	42,71	41,500
I	55,72	55,674
Ba	1,029	1,818
Sr	0,166	-----
Zr	0,147	-----
K	0,141	0,471
Fe	0,079	0,068
Cu	-----	0,070

Fonte: A Autora

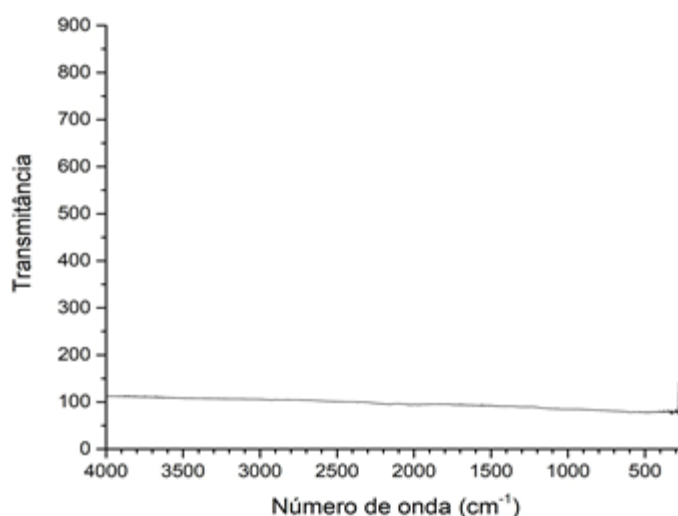
De acordo com esta análise, o teor médio de chumbo (Pb) no precipitado obtido é igual a 42,305 % e o de iodo (I) igual a 55,697 %. Os valores calculados para o teor de Pb e de I no PbI_2 são, respectivamente, iguais a 44,946 % e 55,054 %.

Verifica-se uma razoável concordância entre a razão dos resultados obtidos para as porcentagens de Pb e I no material analisado (igual a 0,759) e a razão entre as porcentagens de Pb e de I no PbI_2 (igual a 0,816). Esses resultados indicam que o precipitado obtido pode ter uma composição estequiométrica próxima de 1 mol de Pb para 2 mols de I.

6.5.3.2.3 Resultados obtidos por espectroscopia no IR por Transformada de Fourier

O espectro no IR do material precipitado foi medido na região de 4000 a 400 cm^{-1} e está representado na figura 53.

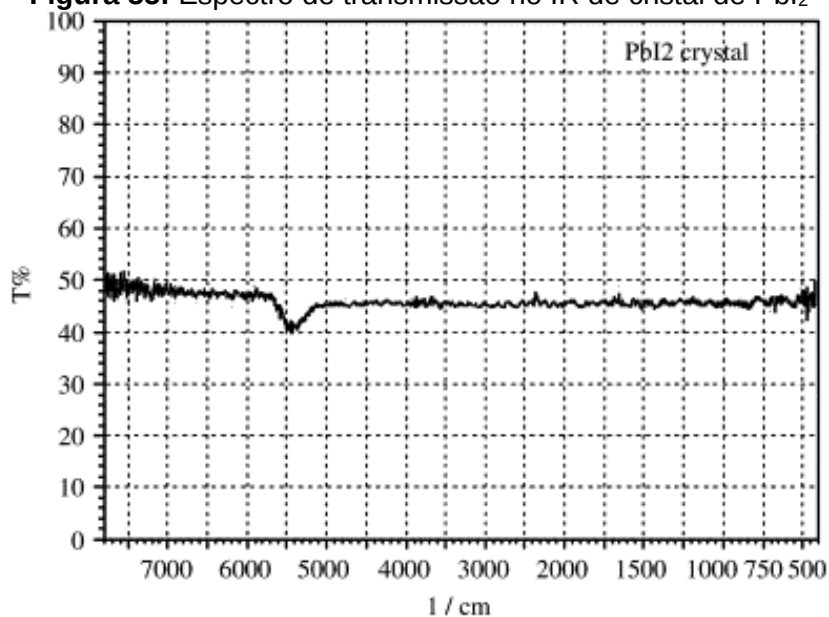
Figura 54: Espectro de transmissão no IR do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de chumbo



Fonte: A Autora

Como esperado, não foi observada nenhuma banda. Este resultado, considerado juntamente com os resultados de TGA/DTA e XRD, indica que o material precipitado não apresenta moléculas de água em sua constituição, sugerindo não ser hidrofílico, uma vez que foi preparado em meio aquoso, seco ao ar e armazenado em condições ambientes. Esse comportamento é exibido também pelo iodeto de chumbo(II), conforme espectro de transmissão no IR obtido para um mono cristal de PbI_2 , mostrado na figura 54.

Figura 55: Espectro de transmissão no IR de cristal de PbI_2

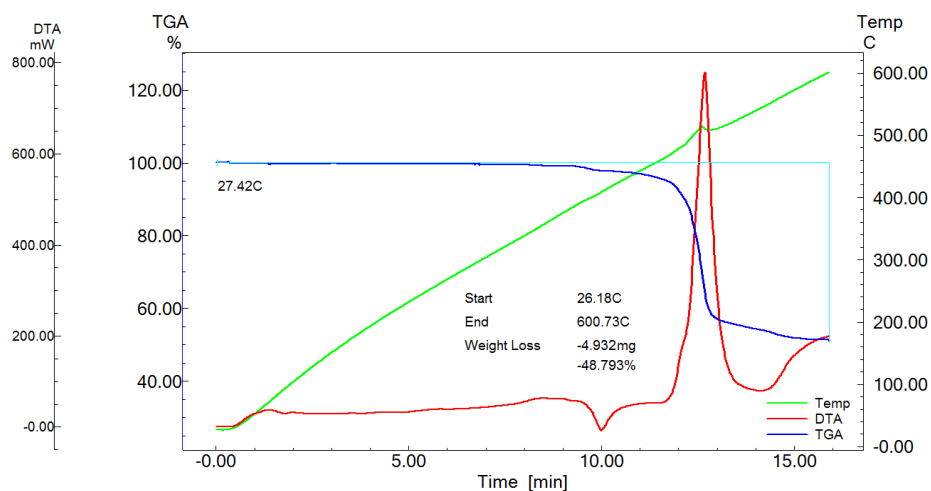


Fonte: HE, Y. et al (2007)

6.5.3.2.4 Resultados obtidos por técnicas termooanalíticas

A figura 55 mostra o perfil térmico para uma amostra do precipitado obtido no processo de recuperação de íons de chumbo, constituído pelas curvas: TGA (variação percentual da massa da amostra em função do tempo); DTA (variação da diferença entre a temperatura da amostra e a do material de referência em função do tempo) e variação da temperatura da amostra em função do tempo, até 600 °C. Mostra também os valores absoluto e percentual da variação total da massa da amostra.

Figura 56: Perfil térmico do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de chumbo



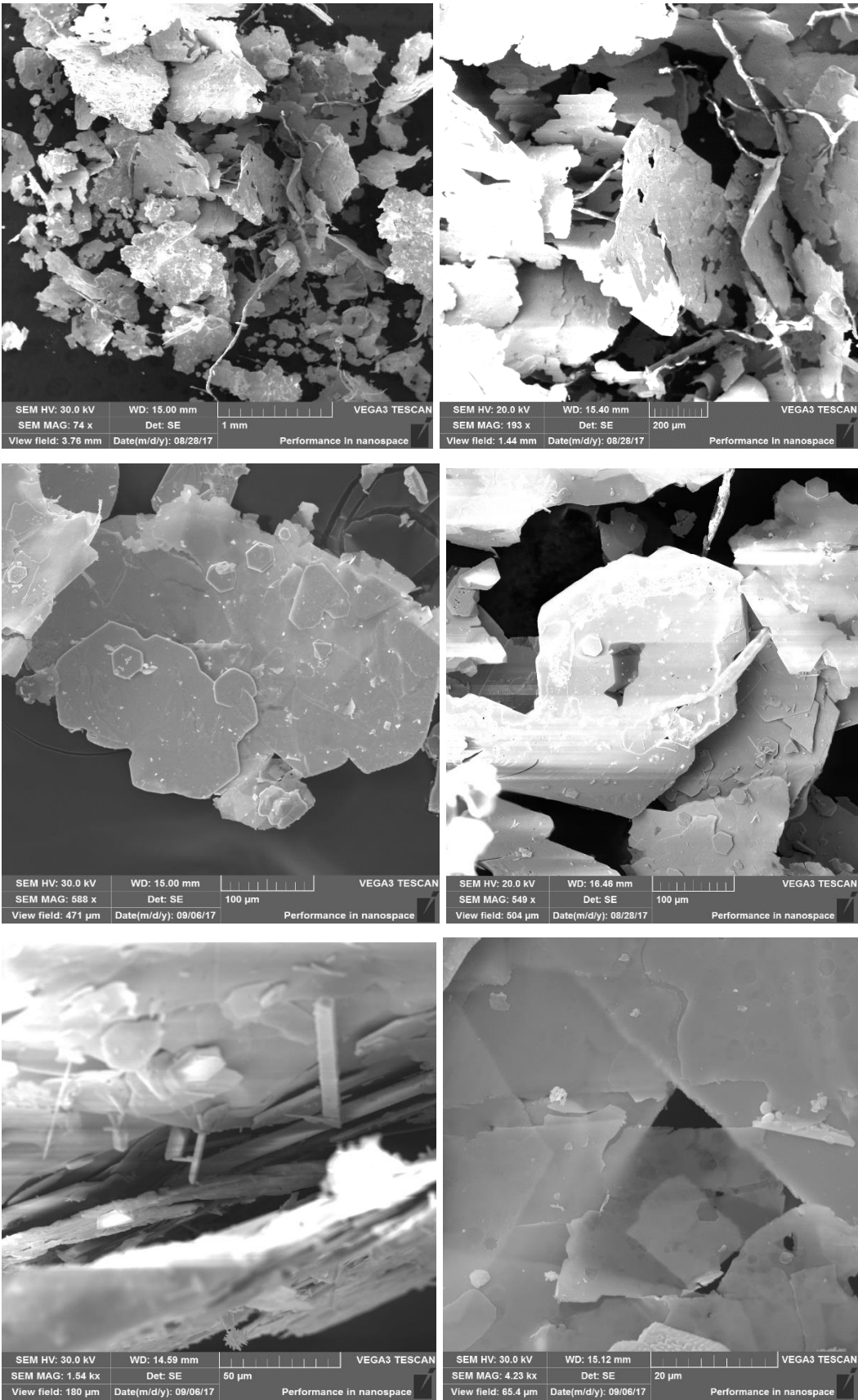
Fonte: A Autora

A amostra se manteve estável até temperatura aproximadamente igual a 350 °C. A partir desse valor de temperatura inicia-se a perda de massa, que prossegue até 600 °C. A curva DTA informa a ocorrência de um evento endotérmico em temperatura próxima a 400 °C, que pode ser interpretado como fusão, indicando que é possível fundir o precipitado e mantê-lo fundido, ainda que por um pequeno intervalo de temperatura. Esta ocorrência é importante, pois é condição para a recristalização controlada e crescimento de cristal de PbI_2 . Observa-se o retorno do sinal da curva DTA à linha base, após a fusão, embora tenha ocorrido uma pequena perda de massa (< 5 %) simultaneamente à fusão. A grande exotermia da reação de desprendimento de iodo (degradação oxidativa) é evidenciada pelo acentuado pico exotérmico na curva DTA, a aproximadamente 500 °C, bem como na curva de temperatura em função do tempo, por uma alteração no ponto correspondente ao máximo do pico. A perda de massa total medida (48,793 %) para aquecimento até 600 °C é inferior à calculada por estequiometria (55,096 %), considerando-se apenas desprendimento de I_2 , a partir de PbI_2 . Porém outro evento exotérmico parece ocorrer em temperatura superior a 600 °C.

6.5.3.2.5 Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura

A seguir são apresentadas análises topológicas de duas amostras do material obtido. As imagens obtidas empregando-se esta técnica, em diferentes aumentos, estão reproduzidas nas figuras 56 e 57. As imagens correspondentes à figura 56 foram obtidas sem metalização da amostra, isto é, sem recobrimento por *sputtering* com ouro e paládio.

Figura 57: Fotomicrografias de MEV de uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de chumbo, com diferentes aumentos, sem metalização da amostra

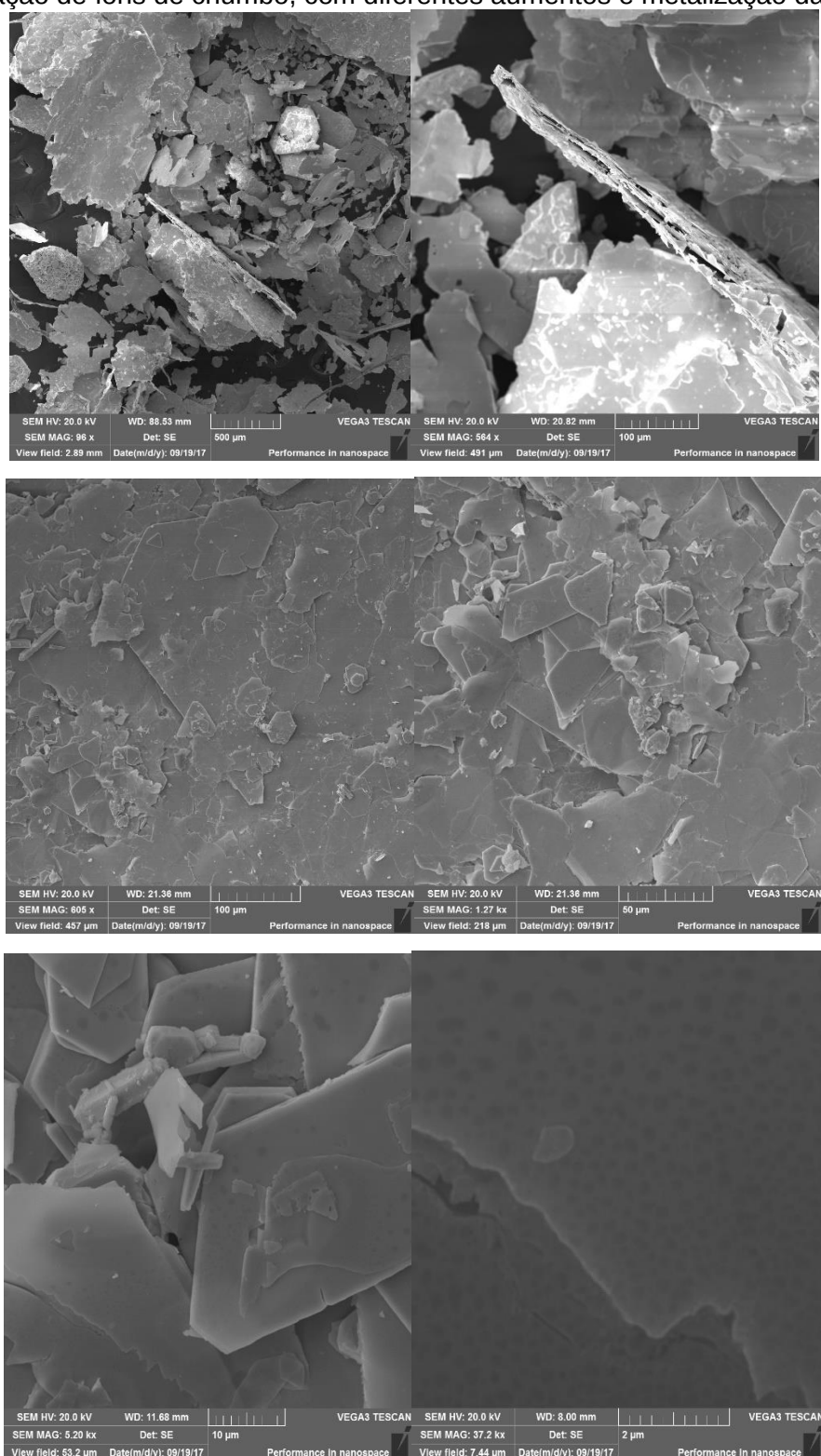


Fonte: A Autora

Observa-se que as imagens obtidas sem metalização da amostra apresentam excelente contraste, o que indica que o material intrinsecamente apresenta boa condutividade elétrica. Apesar de o microscópio eletrônico de varredura (MEV) ser um dos equipamentos mais versáteis na análise de características microestruturais de amostras sólidas, o preparo das amostras, no entanto, demanda certos cuidados. Por exemplo, ao utilizar um feixe de elétrons de alta energia (feixe primário), o equipamento permite a obtenção de imagens com aparência tridimensional e com elevada resolução da superfície como observada nas imagens acima, permitindo a percepção de lâminas finas, com ideia de espessura. Após incidir na amostra, o feixe primário gera sinais diferentes que são, por sua vez, captados por detectores diferentes. No caso da figura 56 as imagens são provenientes dos elétrons secundários (SE). Os elétrons secundários possuem energia inferior a 50 eV e o contraste na imagem é dado pela topografia da amostra. Em geral, as amostras analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, sejam de metais, polímeros, materiais biológicos (dentes, ossos, insetos, plantas) são previamente metalizadas, pois não apresentam boa condutividade elétrica e tendem a acumular a carga elétrica do feixe primário, por esse motivo gerando distorções ou borrões nas imagens, chamados de artefatos. Deste modo, torna-se necessário o recobrimento das amostras com ouro (processo de metalização) ou carbono (processo de evaporação), pois ambos os elementos possuem a capacidade de aterrará-las; o recobrimento com ouro ainda melhora o nível de emissão de elétrons secundários. Entretanto, nestas amostras não foram requeridos, aparentemente, os protocolos de metalização ou evaporação, sendo que as imagens não sofreram quaisquer alterações morfológicas.

A figura 57 corresponde a imagens com diferentes aumentos, obtidas com metalização das amostras por *sputtering* com uma liga de ouro e paládio.

Figura 58: Fotomicrografias de MEV de uma amostra do precipitado cerâmico obtido na recuperação de íons de chumbo, com diferentes aumentos e metalização da amostra

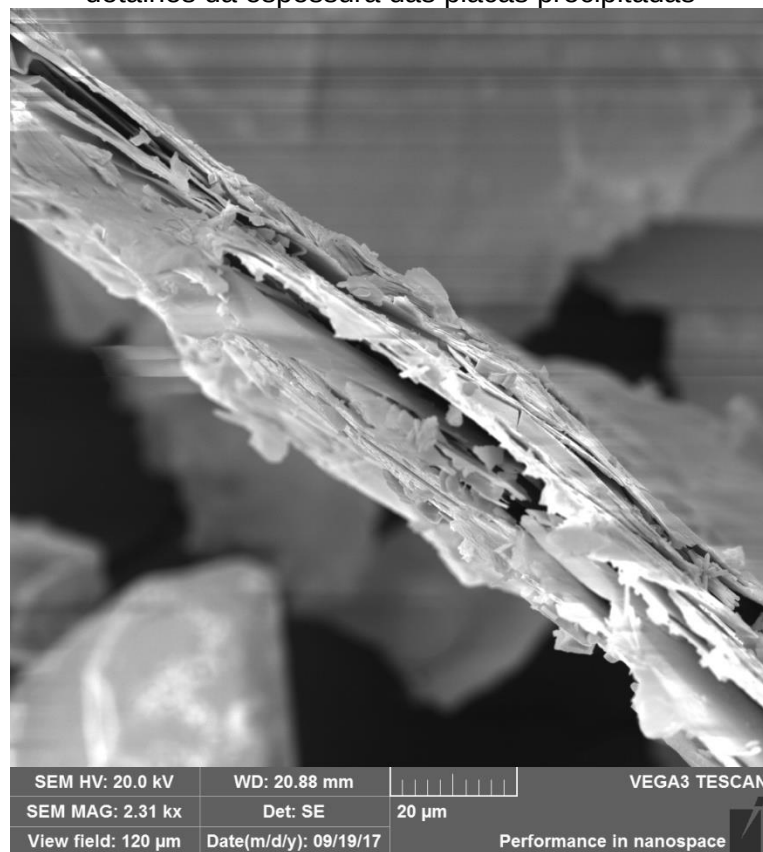


Fonte: A Autora

A figura 58 corresponde a uma fotomicrografia, com aumento de aproximadamente 2300 vezes, da amostra do precipitado cerâmico obtido no

processo de recuperação de íons de chumbo, com metalização pela liga de ouro e paládio, com lamínulas de topo, sendo possível observar as placas de precipitação.

Figura 59: Fotomicrografia de MEV do material precipitado com 2300 x de aumento, detalhes da espessura das placas precipitadas



Fonte: A Autora

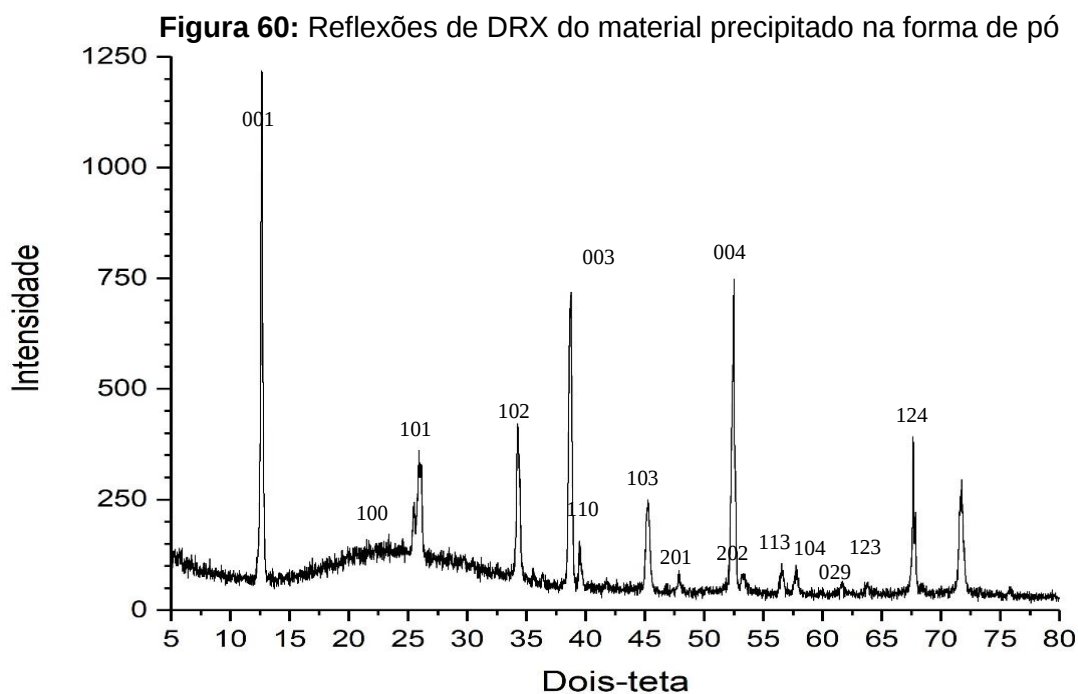
É possível identificar pacotes de nanoplacas empilhadas com geometria poligonal, de aspecto morfológico bem regular. A literatura afirma que a síntese hidrometalúrgica do iodeto de chumbo (PbI_2) facilita obter pacotes do tipo descrito, formados, em muitos casos, de material monocristalino (MA et al, 2005).

O iodeto de chumbo vem sendo estudado há algumas décadas em nível mundial, com destaque para o Brasil e a China, visando ao desenvolvimento de um material adequado à substituição de detectores de fótons de raios X, aplicados na área de mamografia, e à detecção de raios gama. É uma substância promissora. Porém, devido à peculiaridade de suas propriedades relativas à condutividade elétrica, estequiometria e cristalinidade, sua aplicação tecnológica como material tem exigido muito estudo experimental. A principal busca é por metodologias de obtenção de cristais puros. Vários processos têm sido relatados, como os baseados na técnica de

Bridgman (OLIVEIRA, 2001), o método hidrotérmico (MA et al, 2005) e o TVM (ZHU et al, 2007). Nesses estudos, emprega-se exaustivamente a MEV como técnica de caracterização. Não obstante, a obtenção de imagens de MEV sem metalização da amostra não foi relatada na literatura consultada.

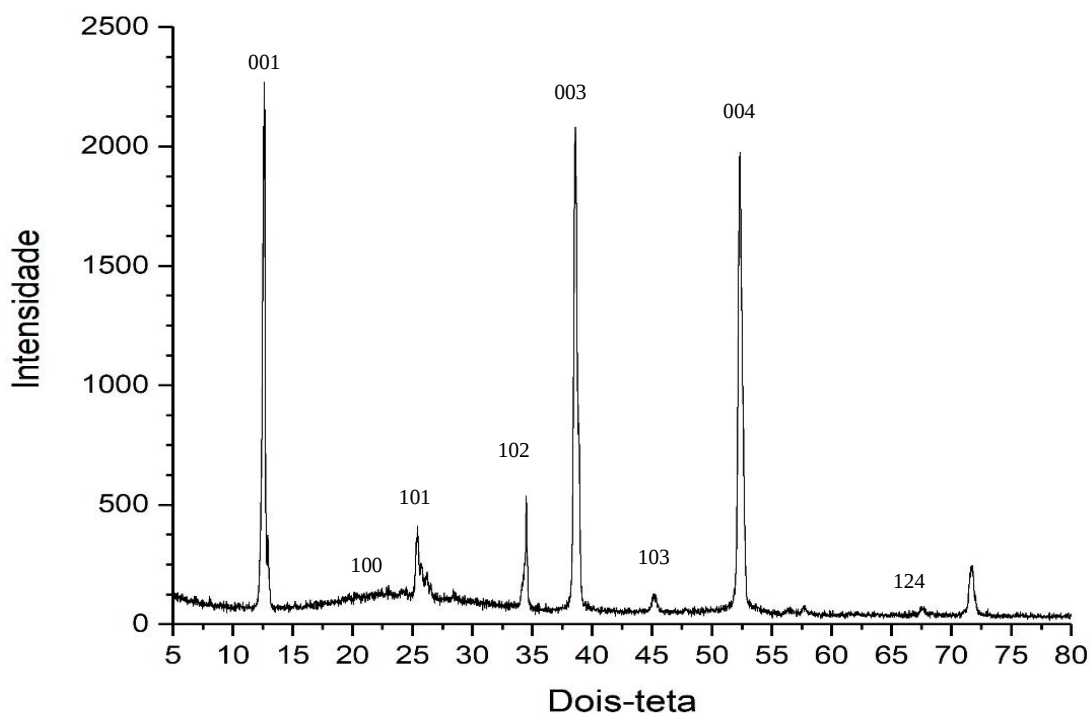
6.5.3.2.6 Resultados obtidos por difração de raios X

Nas figuras 59 e 60 são apresentados os difratogramas de raios X de uma amostra do pó e de uma amostra das placas (lamínulas ou folhas), presentes no precipitado obtido.



Fonte: A Autora

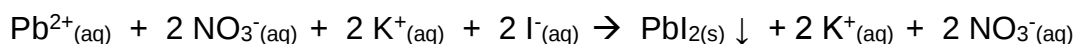
Figura 61: Reflexões de DRX do material precipitado na forma de folhas



Fonte: A Autora

As reflexões foram comparadas com as fichas da JCPDS-ICDD N°. 73-1752. Observou-se uma amorficidade de cerca de 25 e 30 %, respectivamente, nas amostras em pó e em folhas. Todos as reflexões são referentes à fase cristalina do precipitado obtido.

Os resultados apresentados indicam que os íons Pb^{2+} , inicialmente presentes na solução residual descrita no item 6.3, foram recuperados na forma de iodeto de chumbo(II), por precipitação química ($K_{\text{PS}}, 25^\circ\text{C} = 7,9 \times 10^{-9}$), com solução de iodeto de potássio, conforme a equação química:



O processo de recuperação de íons de chumbo desenvolvido alcançou um rendimento aproximadamente igual a 60 %.

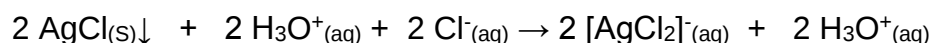
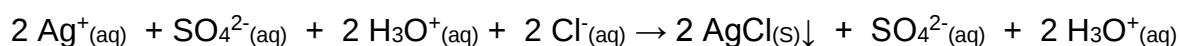
6.5.4 Resultados dos ensaios de caracterização do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de prata

Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos por via clássica; em seguida, os resultados obtidos por via instrumental.

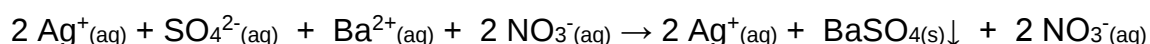
6.5.4.1 Resultados obtidos mediante aplicação de testes qualitativos clássicos

Teste 1- O produto obtido é pouco solúvel em água, mas dissolve-se em ácido sulfúrico a quente. Esse comportamento é exibido pelo sal sulfato de prata, Ag_2SO_4 .

Teste 2- Adição de solução de cloreto de hidrogênio a 10 % m/v à solução saturada do produto obtido leva à formação de um precipitado branco, que se dissolve no excesso de solução de cloreto de hidrogênio. O mesmo resultado se verifica quando esse teste é aplicado a uma solução aquosa saturada de sulfato de prata.



Teste 3- Adição de solução saturada de nitrato de bário à solução aquosa do produto obtido leva à formação de um precipitado branco. O mesmo resultado é obtido quando esse teste é aplicado a uma solução aquosa de sulfato de prata.



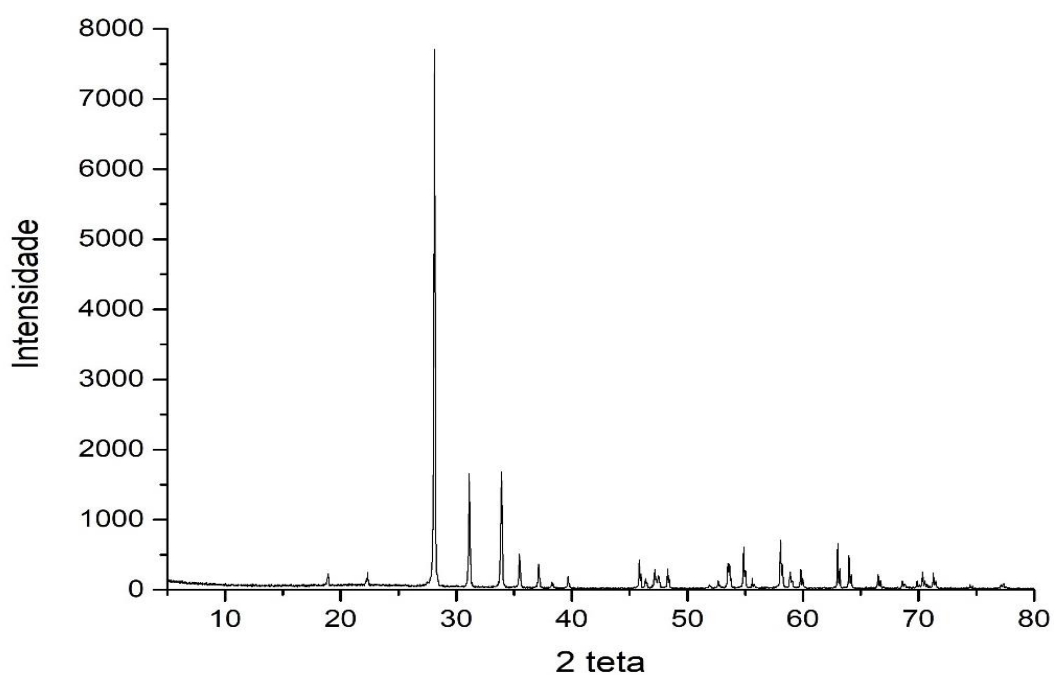
Os resultados apresentados indicam a presença dos íons prata (Ag^+) e ânions sulfato (SO_4^{2-}) na composição química do precipitado obtido. Além disso, esse material não se distingue da substância sulfato de prata pura, quanto a propriedades macroscópicas, como cor, estado físico nas condições ambientes e comportamento quanto à solubilidade.

6.5.4.2 Resultados obtidos mediante aplicação de ensaios instrumentais

As condições de realização dos ensaios instrumentais estão citadas no item 5.2.3.6.

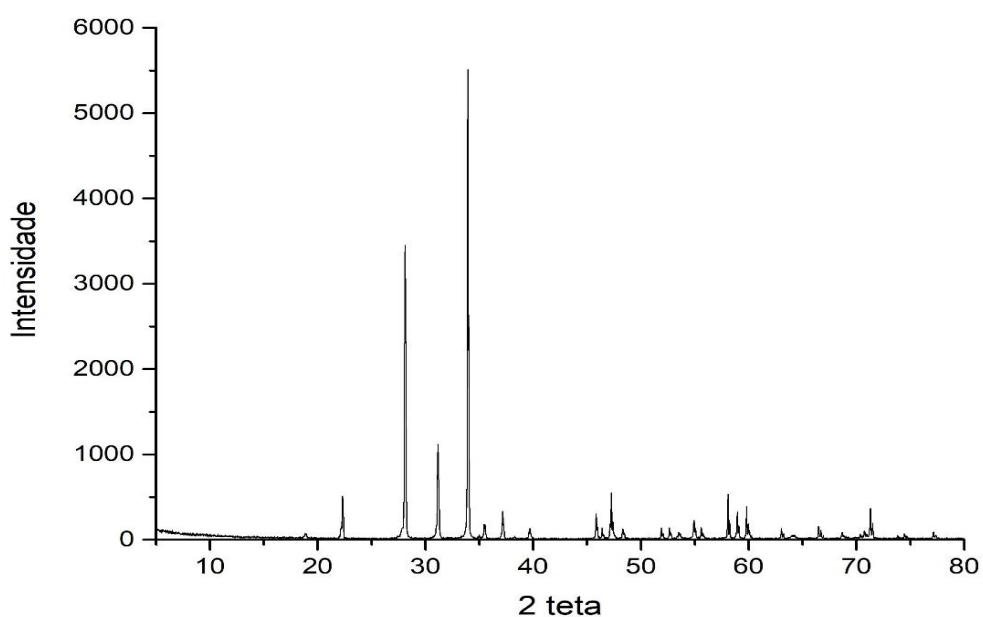
Difração de raios X – As figuras 61 e 62 correspondem, respectivamente, aos espectros de difração de raios X de uma amostra do material obtido e de uma amostra de sulfato de prata, Ag_2SO_4 P.A.

Figura 62: Reflexões de DRX de uma amostra do precipitado cerâmico obtido no processo de recuperação de íons de prata



Fonte: A Autora

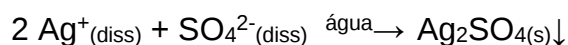
Figura 63: Reflexões de DRX de uma amostra do sulfato de prata (P.A.)



Fonte: A Autora

As amostras de sulfato de prata P.A. e do precipitado obtido apresentam apenas as reflexões características do sulfato de prata, foram comparadas com a ficha do ICDD ref. Nº. 27-1403, apesar da aparente inversão na intensidade das reflexões em função do preparo das amostras. Observou-se uma elevada cristalinidade para as duas amostras. Todos as reflexões dos materiais são referentes apenas à fase cristalina do sulfato de prata.

Os resultados apresentados indicam que íons do elemento químico prata, presentes como cátions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ na solução residual de íons de prata, descrita no item 6.3, foram recuperados por precipitação química, na forma de sulfato de prata:

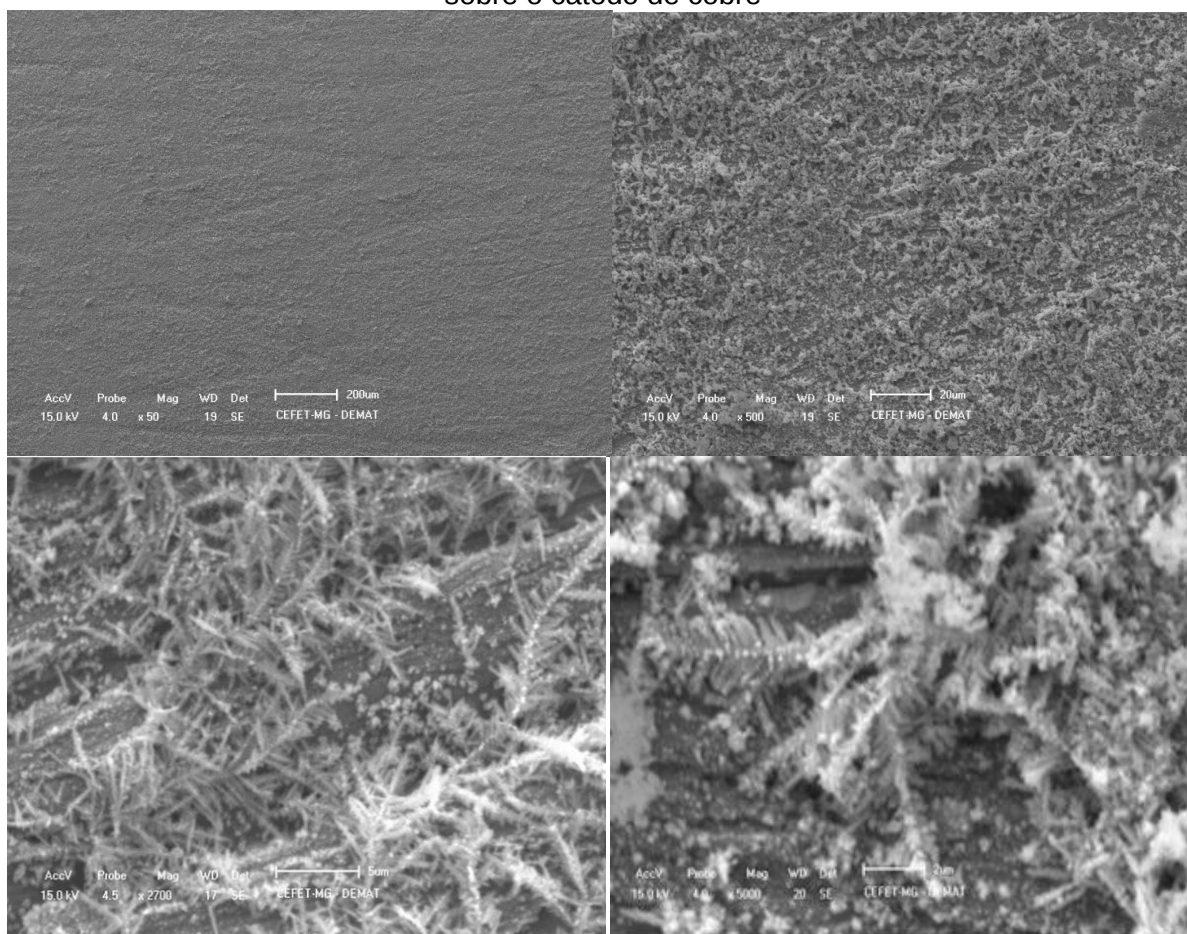


Alcançou-se um rendimento igual a 55 %.

6.5.5 Resultados dos ensaios de caracterização dos precipitados obtidos no processo de recuperação do cobre por precipitação química

A figura 63 mostra a imagem de MEV, com magnificações crescentes, resultantes do ensaio de caracterização dos precipitados obtidos no processo de recuperação dos íons Cu^{2+} por precipitação química (eletrodeposição), a partir da solução residual descrita no item 6.3.

Figura 64: Morfologia (MEV) do precipitado obtido na eletrorrecuperação dos íons Cu^{2+} sobre o catodo de cobre

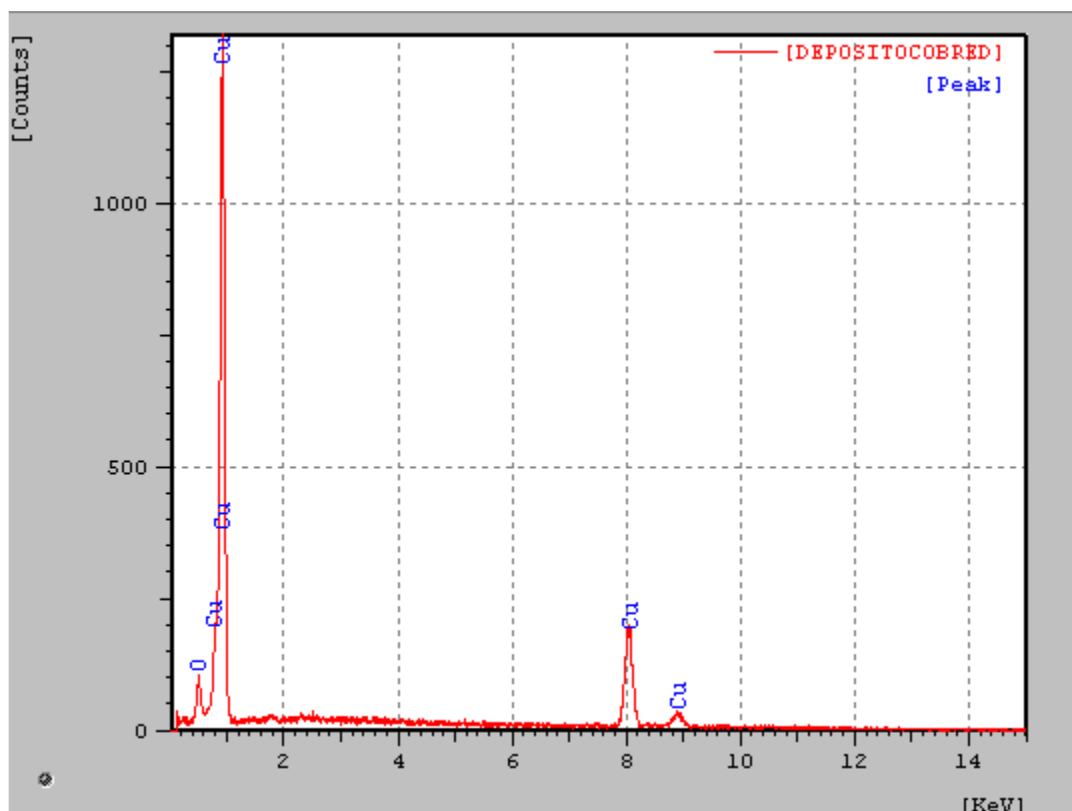


Fonte: MAZOYER; RIBEIRO; SILVA, RADZIEJEWSKI (2015)

Com magnificação de 50 x, pode-se observar que o depósito é homogêneo, liso e constituído por partículas minúsculas. Com magnificação de 500 x, pode se notar que essas partículas estão dispostas aleatoriamente e que apresentam relevo tipicamente característico de mecanismo de nucleação e crescimento. Nas imagens de maior magnificação, percebe-se que as partículas possuem formação dendrítica.

A figura 64 mostra os resultados das análises químicas realizadas por MEV/EDS, onde se observa a predominância do elemento cobre formando os cristais.

Figura 65: Espectro de EDS do precipitado obtido na eletrorrecuperação dos íons Cu^{2+} sobre o catodo de cobre



Fonte: MAZOYER; RIBEIRO; SILVA, RADZIEJEWSKI (2015)

Não foram identificadas quaisquer outras fases contaminantes ou elementos químicos nos vários campos analisados.

Testes qualitativos clássicos não detectaram presença de Cu^{2+} , no meio reacional, após 6 horas de eletrólise, o que indica o alto rendimento da recuperação dos íons de cobre, e confirma a adequação dos parâmetros empregados, contidos na tabela 1.

6.5.6 Resultados da preparação das soluções padrão espectroquímicas de íons Cu^{2+}

O depósito de cobre metálico sobre eletrodo de platina foi caracterizado apenas por inspeção visual, pois possui aspecto bastante característico; verificou-se que possuía as características descritas no item 4.6.2.3. Acrescente-se a isso o fato de o material de partida ser o sulfato de cobre(II) com alta pureza, obtido neste trabalho; bem como o uso de água ultrapura tipo 1 e eletrodos de platina. Considerou-se que o

depósito obtido era constituído exclusivamente por cobre metálico. Testes qualitativos clássicos indicaram ausência de íons Cu^{2+} na solução gerada ao final desse processo (uma das novas soluções residuais). A partir dessas considerações, calculou-se o rendimento da eletrodeposição, obtendo-se para medidas em triplicata o valor $(98,4 \pm 1,4) \%$, a um nível de confiança igual a 95 %. Esses valores apontam a adequação dos parâmetros de eletrodeposição do cobre, constantes da tabela 2.

A dissolução dos depósitos de cobre metálico em solução de ácido nítrico ocorreu com intensa formação do gás dióxido de nitrogênio (NO_2), agente poluente com potencial para formação de chuva ácida e material particulado na atmosfera. Para cada depósito, a dissolução foi conduzida mantendo-se o recipiente de reação dentro de uma câmara de vidro, preenchida parcialmente com solução fortemente básica de hidróxido de sódio (NaOH), para absorção do NO_2 , que possui caráter ácido. Esse cuidado faz aumentar o tempo de preparação das soluções padrão, mas é importante prevenir o lançamento de gases NO_x na atmosfera.

Os valores das concentrações encontram-se descritos na tabela 8.

Tabela 8: Concentração das soluções padrão espectroquímicas preparadas

Solução padrão	Concentração (com base na massa do depósito metálico (mg L^{-1}))	Concentração por EAM (mg L^{-1})
1	974,0	940 ± 34
2	1015,6	1006 ± 10
3	1017,6	1008 ± 10

Fonte: A Autora

Os valores das concentrações calculados a partir de dados de massa dos depósitos e de volume após diluição e os valores medidos por EAM são concordantes entre si; conclui-se que foram preparadas soluções de íons Cu^{2+} (recuperados) com faixas de concentração equivalentes às faixas de concentração das soluções padrão disponíveis comercialmente.

7 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho possibilitou o desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos simples e pouco dispendiosos para recuperação de elementos metálicos a partir de soluções químicas residuais, com utilização de equipamentos e insumos comuns em laboratórios. Foram empregados métodos de precipitação física e métodos de precipitação química (iônica e eletrolítica), avaliando-se, em cada caso, um conjunto de parâmetros operacionais, com base nas características dos materiais cerâmicos e metálicos obtidos, especialmente composição química e grau de pureza.

Os materiais obtidos foram analisados e caracterizados mediante aplicação de técnicas clássicas e instrumentais. Os resultados foram confrontados com dados disponíveis na literatura, verificando-se que ocorreu recuperação de cobre, na forma de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, recuperação de níquel na forma dos hidratos hexa e hepta do sulfato de níquel(II), recuperação de chumbo na forma de iodeto, recuperação de prata, na forma de sulfato e recuperação de cobre na forma metálica.

A interpretação dos ensaios instrumentais, notadamente, a espectroscopia no IR e DRX, indicaram alta pureza dos precipitados obtidos, o que possibilitou o cálculo dos rendimentos de recuperação dos elementos metálicos, sendo 95,97 % para o cobre, 89,19 % para o níquel, 60 % para o chumbo e 55,3 % para a prata, na forma de precipitados cerâmicos, e 97,35 % para o cobre metálico.

Embora esses rendimentos sejam considerados importantes, tanto do ponto de vista econômico, quanto ambiental, as novas soluções residuais geradas no processamento das soluções residuais iniciais, exceto no caso da precipitação eletrolítica, ainda apresentam concentrações de íons metálicos superiores aos níveis aceitáveis dos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos na legislação brasileira. Esta constatação indica a pertinência de se reprocessarem as novas soluções residuais, com base nos parâmetros avaliados neste trabalho.

Visando aplicar os depósitos de cobre como matéria prima de segunda geração, foram preparadas soluções padrão de íons Cu^{2+} , com qualidade e confiabilidade compatíveis com as das soluções padrão disponíveis no mercado. Buscou-se prevenir o impacto ambiental que poderia ser causado pela liberação de gases nitrogenados do tipo NO_x , que acompanham a dissolução do metal. O procedimento utilizado mostrou-se simples, rápido, de baixo custo, com baixa geração de resíduos tóxicos; sua implementação nos laboratórios tem como vantagem

tornar as soluções padrão mais disponíveis. A elaboração e disponibilização de protocolos de preparação de soluções padrão no próprio laboratório onde serão utilizadas permitirá aumentar seu grau de autonomia.

Foi interessante constatar a conversão do sulfato de níquel(II) hepta-hidratado no hexa-hidrato, acompanhada de mudança de arranjo cristalino.

Cabe ressaltar a verificação do comportamento não hidrofílico do iodeto de chumbo e a sua tendência à formação de lâminas transparentes com potencial para aplicações na área de nanotecnologia. Ressalta-se também que se observou que o iodeto de chumbo possui condutividade elétrica suficiente para ser fotomicrografado, sem metalização da amostra, obtendo-se imagens com excelente qualidade.

Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os parâmetros empregados permitem obter uma significativa porcentagem de recuperação dos elementos metálicos estudados, especialmente no caso da prata, por se tratar de um metal valioso, com importantes aplicações tecnológicas e com risco de escassez.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Verificar se o material cerâmico obtido na recuperação dos íons de chumbo é um material não hidrofílico.
- Investigar as lâminas transparentes presentes no material cerâmico obtido na recuperação dos íons de chumbo, quanto a possíveis aplicações em nanotecnologia.
- Aprofundar a pesquisa sobre o tratamento de resíduos gerados na dosagem de íons metálicos pelo sal dissódico do EDTA.
- Estudar a viabilidade econômica e ambiental do processo de preparação das soluções padrão de íons metálicos para implementação em instituições de ensino e pesquisa.
- Ampliar a investigação sobre materiais para construção de catodos para a recuperação eletrolítica de íons metálicos, alternativos à platina.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. et al. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**, v. 26, n. 4, 2003.
- ALBERGUINI, L.; SILVA, L.; REZENDE, M. Laboratório de resíduos químicos do campus USP-São Carlos: resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, v. 26, n. 2, 2003.
- ALVES, N.; MORAES, D. **Metrologia química e a utilização de materiais de referência em medições químicas**. 2002. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br>>. Acesso em: 15 nov. 2017.
- ARROYO-CARMONA, R.; BERNÈS, S.; GONZÁLEZ-VERGARA, E.; MÉNDEZ-ROJAS, M.; PÉREZ-BENÍTEZ, A. Síntesis microquímica y microelectroquímica de acetato de cobre(II) a partir de vinagre: un ejemplo de química verde. **Educ. Quím.**, México, n. 23 (número especial), 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.807**: Resíduos de serviços de saúde, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BANDEIRA, L. Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção. 2007. **Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BEAUCHESNE, I. **Enlèvement par voie électrochimique des métaux de boues d'épuration biologiques municipales**. 2008. Tese (Doutorado) – Ciências da água, Instituto Nacional de Pesquisa Científica, Universidade de Quebec, Canadá. Disponível em: <<http://espace.inrs.ca/453/>>. Acesso em: 15 jun. 2015.
- BENDASSOLLI, J. et al. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova**, v. 26, n. 4, 2003.
- BESSEN, G.; JACOBI, P. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos avançados**, v. 25, n. 71. São Paulo, jan. - abr, 2011.
- BRANCO, P. Dicionário de Mineralogia e Geologia. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. RESOLUÇÃO RDC Nº 306, DE 7 DE DEZEMBRO DE 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/>>

res0306_07_12_2004.pdf/95eac678-d441-4033-a5ab-f0276d56aaa6>. Acesso em: 10 out. 2015.

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **Níquel**. sd. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=4183>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. CONSELHO NACIONAL DE METROLOGIA. Resolução Nº. 04, de 15 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a Aprovação do Programa Brasileiro de Avaliação do Ciclo de Vida e dá outras providências. 2010a. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000236.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Produção mais limpa. In: BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Gerenciamento dos resíduos de mercúrio nos serviços de saúde**. Brasília, 2010b. Disponível em: <<http://www.jica.go.jp/brazil/portuguese/office/publications/pdf/gerenciamento.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

BRITO, N.; SILVA, V. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n. 3, v. 1, 2012.

CHIHARA, H.; SEKI, S. Studies of crystalalline Hydrates. II. Thermal Transition and Dehydration of Ni-, Fe-, Co-, Zn-, Mn-, and Mg-sulfate Hydrates. **J. Chem. Soc. Japan**, v. 26, n. 2. 1953.

CLAUDINO, E.; TALAMINI, E. Análise do ciclo de vida (ACV) aplicada ao agronegócio: uma revisão da literatura. **Rev. Bras. Eng. Agric. Ambiental**, v. 17, n.1, p.77-83, 2013.

CREPALDI, J.; SILVA, M. **Análise Química Instrumental** (Apostila). Belo Horizonte: Gráfica da Escola Técnica Federal de Minas Gerais, 197-.

DIRIENZO, M. New Applications for Silver. In: **The LBMA Precious Metals Conference**, 2006, Montreux. Disponível em: <http://www.lbma.org.uk/assets/5b_dirienzo_lbma2006.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2015.

FARIAS, Y. **Biossorção de metais pesados pelo fungo *Penicillium corylophilum***. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/biossorcao-de-metais-pesados-pelo-fungo-penicillium-corylophilum.pdf>>. Acesso em 29 jul. 2015.

FERREIRA, A.; MARCHESIELLO, M.; THIVEL, P. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{2+} and ions HCO_3^- by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 107, 2013.

FERREIRA, A.; SILVA, G.; DUARTE, H. Materiais Funcionais para a proteção ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 8, maio, 2014.

FERREIRA, H.; RANGEL, M. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7. São Paulo. 2009.

GABRIEL, A. et al. Reciclagem de carcaças de monitores: propriedades mecânicas e morfológicas. **Polímeros**, v. 23, n. 6, São Carlos, 2013.

GERBASE, A.; COELHO, F.; MACHADO, P. Gerenciamentos de resíduos químicos em instituições de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 28, n. 1, 2005.

GIOVANNINI, J.; TAVARES, G.; BENDASSOLLI, J. Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório. **Química Nova**, v. 31, n. 3, 2008.

GLINSKI, A. **Efeitos de nanopartículas de prata, fração solúvel de petróleo e a combinação de ambas em cyprinus carpio**. Curitiba, 2011. Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas) Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/31225/Monografia%20Andressa%20Glinski.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 5 jul. 2015.

GUPTA, C. **Chemical Metallurgy: Principles and Practice**. Índia, 2003.

HARRIS, D. **Quantitative Chemical Analysis**. 7. ed. Nova York: Freeman, 2007.

HAXEL, G.; HEDRICK, J.; ORRIS, G. Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology. **U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02**. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>> Acesso em 07 jul. 2015.

HE, Y. et al. Improved growth of PbI_2 single crystals. **Journal of cristal growth**, v. 300, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Curso sobre Gerenciamento de Laboratórios**. Rio de Janeiro, 27 - 31 out. 2008.

JANIK, G.; PYTASZ, G.; STANEK, T. Infra-red study of crystallo-hydrates. **Acta Physica Polonica**, v. XXXV, 1969.

JARDIM, W. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 21, n. 5, 1998.

JONES, C. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

KONISHI, H. **Selective separation and recovery of copper from iron and copper mixed waste by ammonia solution**. Disponível em: <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/hokoku_pdf_2009/08.pdf>. Acesso em: 3 jul. 2015.

KOYAMA, K. et al. Electrolytic copper deposition from ammoniacal alkaline solution containing Cu(I). **Materials Transactions**, v. 47, n. 8, 2006.

KREMER, A.; LAURENTINO, M.; JUNKES, B. Proposta de gestão e tratamento de resíduos químicos nos Laboratórios do IFSC/ Campus Florianópolis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 54, 2014, Natal - RN. **Anais eletrônicos...** Disponível em: www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/5/5987-15300.html>. Acesso em: 3 jul. 2015.

LABORGLASS. **Catálogo** [de acessórios para laboratório]. Disponível em: <https://www.laborglas.com.br/doutor/uploads/2/downloads/2017/12/download-catalogo-completo-8171b834d8.pdf>. Acesso em 7 jul. 2015.

LEAL, S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtido por método químico. São Carlos, 2006. **Tese (Doutorado) – Área de conhecimento: Química Inorgânica**, Universidade Federal de São Carlos. 2006. Disponível em <<http://www.btdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tdebusca/arquivo.php?codArquivo=1169>>. Acesso em 19 jul. 2015.

LENARDÃO, E. et al. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, jan. 2003.

LIDE, D. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**, Internet Version 2005, Boca Raton: CRC Press, 2005. Disponível em <<http://www.hbcernet.com>>. Acesso em 20 jul. 2015.

LIMA, E. Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT. Ilha Solteira: [s.n.], 2011. 116 f.: il. **Tese (Doutorado) – Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica**, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2011. Disponível em: <<http://base.repositorio.unesp.br/handle/11449/100883?show=full>>. Acesso em 31 jul. 2015.

MA, D. et al. A Facile Hydrothermal Synthesis Route to Single-Crystalline Lead Iodide Nanobelts and Nanobelt Bundles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 5, 2005.

MACHADO, P.; MOL, G. Resíduos e rejeitos de aulas experimentais: o que fazer? **Química Nova na Escola**, n. 29, ago. 2008.

MAZZINI, A. **Dicionário educativo de termos ambientais**. 5. ed. Belo Horizonte: A. Mazzini, 2011.

MAZOYER, F. RIBEIRO, L., SILVA, S., RADZIEVSKI, V. **Avaliação de eletrodos não convencionais para eletrorrecuperação de metais, no contexto do projeto “Preparação de padrões analíticos de íons metálicos por eletrodeposição, a partir de soluções residuais”**: recuperação de metais em solução, 2015. Monografia (TCC) – Graduação em Química de Materiais, Centro Federal de Educação

Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, e Universidade Joseph Fourier, Grenoble, 2015.

MERCK. **Reagentes, produtos químicos e material de laboratório**. <<http://www.merckmillipore.com/BR/pt>>. Acesso em 20 jul. 2015.

MINAS GERAIS. COMPANHIA DE SANEAMENTO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – COPASA. **NT 187/5**: Lançamento de efluentes líquidos não domésticos no sistema de esgotamento sanitário de MINAS GERAIS. Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <http://www.arsae.mg.gov.br/images/documentos/nota_tecnica_187_5_efluentes_ao_domesticos_MINAS_GERAIS.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2015.

MISTURA, C.; VANIEL, A.; LINCK, M. Gerenciamento de resíduos dos laboratórios de ensino de química da universidade de Passo Fundo, RS. **Revista CIATEC – UPF**, v. 2, n. 1, 2010. Disponível em: <<http://www.upf.br/seer/index.php/ciatec/article/view/1420>>. Acesso em: 18 maio 2014.

NASCIMENTO, C. et al. Industrial wastewater treatment by photochemical processes based on solar energy. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, n.45, fev. 2007.

NOVICKI, N. Aplicação da aspersão térmica na soldagem em operação de tubulações com pequena espessura remanescente. 2008. **Tese (Doutorado) – Engenharia Mecânica**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/91700>>. Acesso em: 31 jul. 2015.

OLIVEIRA, I. **Desenvolvimento e caracterização do detector semicondutor de iodeto de chumbo**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Icimone%20Braga%20de%20Oliveira_M.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2017.

OHLWEILER, O. **Química analítica quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 1974.

PENATTI, F.; GUIMARÃES, S.; SILVA, P. **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de análises e pesquisa**: o desenvolvimento do sistema em laboratórios da área química. Disponível em: <http://hygeia.fsp.usp.br/siades/documentos/Publicacoes/artigo_9f.pdf>. Acesso em: 3 ago. 2014.

PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.; PERRIN, D.H. **Purification of laboratory chemicals**. 2. ed. Oxford: Pergamon, 1980.

PRATA aplicada ao tratamento de feridas. **Boletim da Prata**. Disponível em: <http://www.systagenix.com.br/cms/uploads/Boletim_da_Prata.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2015.

PROVAZI, K.; ESPINOSA, C.; TENÓRIO, J. Estudo eletroquímico da recuperação de metais de pilhas e de baterias descartadas após o uso. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 65, n. 3. jul. - set., 2012.

PRYOR, W. **Introdução ao estudo dos radicais livres**. São Paulo: Edgar Blücher, 1970.

QUIMLAB. **Quimlab Produtos**. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br>> Acesso em 24 jul. 2015.

REIDLER, N.; GÜNTHER, W. Impactos ambientais e sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. **Revista Limpeza Pública**, São Paulo, v. 60, 2003.

RIBEIRO, J. Prata DNPM-**Sumário Mineral 2014**. Bahia, 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/prata-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 30 jul. 2015.

RIBEIRO, J. Cobre. DNPM-**Sumário Mineral 2014**. Bahia, 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/cobre-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 30 jul. 2015.

RIBEIRO, L. et al. Filmes radiológicos e a obtenção de imagens para fins médicos. **Revista da Meta** – CEFET-MG, Belo Horizonte, 2003.

RIBEIRO, L. et al. Recuperação de reagentes químicos deteriorados. In: Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 27., 2013, S. João Del Rei. **Anais** S. João Del Rei, 2013.

ROJAS, C.; MARTINS, A. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 2, 2010.

SANCHES, S.; SILVA, C.; VIEIRA, E. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **Química Nova na Escola**, n. 17, maio, 2003.

SANTANILLA, A.; **Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares**. 2012. 115f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-20032012-155039/pt-br.php>>. Acesso em 28 jul. 2015.

SANTOS, W. **Argamassa de alto desempenho**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2011. Disponível em <[http://www.ufjf.br/ambienteconstruido/files/2009/09/ ARGAMASSA-DE-ALTO-DESEMPENHO-DISSERTAÇÃO-DE-WHITE-JOSÉ-DOS-SANTOS.pdf](http://www.ufjf.br/ambienteconstruido/files/2009/09/ARGAMASSA-DE-ALTO-DESEMPENHO-DISSERTAÇÃO-DE-WHITE-JOSÉ-DOS-SANTOS.pdf)>. Acesso em 29 jul. 2015.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. DIVISÃO DE TOXICOLOGIA, GENOTOXICIDADE E MICROBIOLOGIA AMBIENTAL. **Chumbo e seus compostos**. (Ficha de informação toxicológica). 2012a. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/chumbo.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2015.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. DIVISÃO DE TOXICOLOGIA, GENOTOXICIDADE E MICROBIOLOGIA AMBIENTAL. **Cobre e seus compostos**. (Ficha de informação toxicológica). 2012b. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cobre.pdf>> . Acesso em: 3 jul. 2015.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. DIVISÃO DE TOXICOLOGIA, GENOTOXICIDADE E MICROBIOLOGIA AMBIENTAL. **Níquel e seus compostos**. (Ficha de informação toxicológica). 2012c. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/niquel.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2015.

SILVA, C. Níquel. DNPM-**Sumário Mineral 2014**. Bahia. 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niquel-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 6 jun. 2015.

SILVA, G. **Eletrodeposição de chumbo sobre carbono vítreo, em sistema ácido, alcalino e com a influência do etileno glicol**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/841>>. Acesso em: 31 jul. 2015.

SKOOG, D.; WEST, D. **Fundamentos de química analítica**. Barcelona: Reverté, 1970.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, F.; CROUCH, S. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo-SP: Thomson, 2006.

STIIMER, J.; ARRUDA, H.; RODRÍGUEZ, A. Implantação e atualizações no programa de gerenciamento de resíduos químicos nos laboratórios de química do curso de engenharia química na UTFPR Campus Ponta Grossa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL - IBEAS, 5., 2014, Belo Horizonte, **Anais...** Disponível em: <www.ibeas.org.br/congresso/congresso5.htm>. Acesso em: 30 jul. 2015.

TASKER, S.; STANDLEY, E.; JAMISON, T. Recent Advances in Homogeneous Nickel Catalysis. **Nature**, v. 509, 2014.

TAVARES, G.; BENDASSOLLI, J. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa no CENA/USP. **Química Nova**, v. 28, n. 4, ago, 2005.

TEIXEIRA C.; JARDIM, W. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Cadernos Temáticos do Instituto de Química**. Universidade Estadual de Campinas, 2004. Disponível em: <lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em 11 fev. 2015.

TEIXEIRA, J.; SILVA, O. Chumbo. DNPM-**Sumário Mineral 2014**. Bahia. 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/chumbo-sumario-mineral-2014>>. Acesso em 6 jun. 2014.

VAZ, L.; KLEN, M.; VEIT, M. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 4, 2010.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. rev. São Paulo: Mestre Ju, 1981.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos** (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias); 4. ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2014.

WEBER, W. et al. Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization. **MRS Bulletin**, v. 34, jan. 2009.

Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/259404012_Materials_Science_of_High-Level_Nuclear_Waste_Immobilization>. Acesso em 4 jul. 2015.

ZETTERMANN, L. **Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/17560>>. Acesso em 29 jul. 2015.

ZHU, X.; WEI, Z.; JIN, Y.; XIANG, A. Growth and characterization of a PbI_2 single crystal used for gamma ray detectors. **Cryst. Res. Technol**, v. 42, n. 5, 2007.