

RESÍDUOS QUÍMICOS PROVENIENTE DE LABORATÓRIO DE ENSINO: TRATAMENTO ANALÍTICO DE PRATA E COBRE

Leandro dos Santos Silva¹

Carlos Vital dos Santos Júnior²

Tereziana Silva da Costa³

Maria Betânia Hermenegildo dos Santos⁴

Dayse das Neves Moreira⁵

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Areia – PB, Brasil,
leandrodossantossilva@outlook.com.br
carlos1995junior@gmail.com; tereziana_sc@hotmail.com
mbetaniahs@gmail.com; daysenm@gmail.com

Introdução

Em todo o Brasil são gerados diariamente milhares de toneladas de resíduos (PENATTI et al., 2008; SILVA et al., 2015), entre os geradores estão os laboratórios universitários de ensino e pesquisas na área de química, cuja parcela não é tão significativa (BENDASSOLLI et al., 2003; MARINHO et al., 2011; PENATTI et al., 2008) quando comparados em quantidade aos gerados por uma indústria, mas são suficientes para causar desequilíbrio ambiental e danos ao ecossistema (MARINHO et al., 2011), em especial, por produzirem resíduos bem diversificados de natureza química, toxicológica, biológica e radioativa (GOMES et al., 2013). Os métodos comumente utilizados para o tratamento destes resíduos são: precipitação, adsorção, eletrodeposição e biossorção (FALCO, 2014; FELISBERTO et al., 2008; SARAN et al., 2015).

Nos resíduos gerados nos laboratórios de química, os metais pesados mais encontrados são prata e cobre, por serem elementos amplamente utilizados em pesquisas e experimentos didáticos e devido a este fato, estes metais são os mais estudados e tratados (BENDASSOLLI et al., 2015; BENTO & PAIM, 2015; CALDAS et al., 2015; FELISBERTO et al., 2008; GOMES et al., 2013).

Quando descartados incorretamente no meio ambiente, a prata (Ag⁺) oferece problemas para sedimentação, água e organismos aquáticos (BENDASSOLLI et al., 2003; NAKAMOTO & HASSLER, 1992; WEN et al., 1997) e o cobre (Cu²⁺) se acumula no solo, ocasionando retardo na produção de plantas e/ou entra na cadeia alimentar (DELLAI et al., 2014; SANTOS et al., 2010), como também contamina águas superficiais e subterrâneas (DELLAI et al., 2014; NACHTIGALL et al., 2007). Sendo as concentrações permitidas de descarte em efluentes de no máximo 0,1 mg/L de prata total e 1 mg/L de cobre dissolvido (CONAMA, 2011).

Tendo em vista os danos causados com respeito ao descarte incorreto dos metais prata e cobre no meio ambiente e toda a preocupação com a saúde humana e ambiental, esta pesquisa teve por objetivo realizar o tratamento do resíduo laboratorial proveniente de experimento didático, recuperando a prata e o cobre, em suas formas mais utilizadas que são nitrato de prata (AgNO₃) e sulfato de cobre (CuSO₄) respectivamente; como também a quantificação dos mesmos, utilizando o método de Mohr para determinação do grau de pureza do AgNO₃(s) e espectrofotômetro para a determinação da concentração da solução de CuSO₄(aq).

Material e Métodos

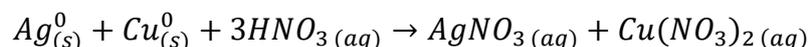
Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Química Analítica (LQA) do Departamento de Química e Física (DQF), pertencente ao Centro de Ciências Agrárias (CCA), Campus II da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

O resíduo foi proveniente de experimento didático, realizado durante visita de alunos do ensino fundamental e médio de uma escola estadual ao LQA, esse experimento é comumente denominado “árvore de prata” e pode ser encontrado na literatura (JESUS, 2013).

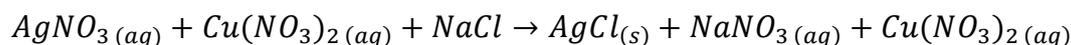
O volume de resíduo tratado nesta pesquisa foi de 3,5 L e apresentava a seguinte característica: sobrenadante azul, cor característica da presença de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, pequenos entrelaçados de fios de cobre e prata em sua forma metálica.

Obtenção do Nitrato de Prata, AgNO_3

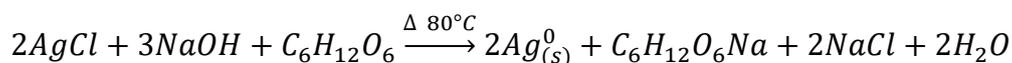
O método utilizado para recuperação da prata do resíduo aquoso gerado no experimento supracitado foi assim realizado: separou-se inicialmente o resíduo da parte sólida do resíduo por filtração e a esse foi adicionado ácido nítrico, $\text{HNO}_3(\text{aq}) - 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, até sua completa dissolução, conforme Equação 1.



À solução obtida foi adicionada ao filtrado inicial, em seguida a essa mistura foi adicionado cloreto de sódio, $\text{NaCl}(\text{aq}) - 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para precipitação do cloreto de prata, $\text{AgCl}(s)$, Equação 2.



Na sequência a solução obtida foi dividida em provetas de 2 L e deixados decantar por 24 horas. O sobrenadante, contendo o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, foi separado cuidadosamente do precipitado, $\text{AgCl}(s)$, o qual foi filtrado e lavado várias vezes com água para remoção do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ remanescente. O líquido filtrado foi adicionado ao recipiente contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, esse foi deixado separado para posterior tratamento. Com finalidade de minimizar gastos excessivos e tempo na obtenção da prata metálica, $\text{Ag}_0(s)$, estimou-se a quantidade de hidróxido de sódio, $\text{NaOH}(\text{aq}) - 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$, necessária para reagir com AgCl . Esse cálculo foi realizado com base na estequiometria mostrada na literatura (8), Equação 3, assim como a metodologia para esta conversão.



A partir da Ag_0 foi obtido o $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ com adição de $\text{HNO}_3 - \text{P.A.}$, o produto obtido foi evaporado em chapa aquecedora e seco em estufa a 105°C , posteriormente pesado e retirado alíquotas para preparar soluções a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, estimando seu nível de pureza através do método de Mohr.

Obtenção da Solução de Sulfato de Cobre, $\text{CuSO}_4(\text{aq})$

À solução contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ obtida durante a recuperação da prata foi tratada com NaOH até pH em torno de 9,0, em seguida deixada em repouso por 24 horas, durante este período foi necessária a correção do pH, pois o Cu^{2+} consome $2\cdot\text{HO}^-$ do meio formando hidróxido de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$. Após este período a solução foi aquecida a 80°C , ocasionando a conversão do $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ para o seu óxido, $\text{CuO}(s)$, por desidratação, o qual foi separado do sobrenadante por decantação e posterior filtragem com sucessivas lavagens. Posteriormente seco em estufa a 120°C , até peso constante para sua quantificação, em seguida adicionado $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) - \text{P.A.}$ para conversão em $\text{CuSO}_4(\text{aq})$.

Para a determinação da concentração do $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ obtido foi feita uma curva de calibração no espectrofotômetro com cinco pontos em triplicatas, com medições de absorvância máxima em 235 nm, explanando as absorvâncias, A, de 0,2 a 1,0. O comprimento de onda (λ) de absorvância máximo foi determinado a partir da varredura em espectrofotômetro abrangendo os comprimentos de 200 a 700 nm em cubeta de quartzo com caminho óptico (b) de 10 mm. Após determinada a concentração da solução de $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, anteriormente recuperada e concentrada em chapa aquecedora.

Resultados e Discussão

A partir de 3,5 L da solução residual foi possível obter 91,67 g de nitrato de prata, os resultados das análises para determinação do grau de pureza do AgNO_3 são apresentados na Tabela 1, na qual se encontram os volumes médios gastos da solução de nitrato de prata em cada titulação, com seus

respectivos desvios padrões, a concentração teórica calculada com base na massa de AgNO₃ pesado e a concentração real determinada por titulação usando o método de Mohr.

Tabela 1. Dados para obtenção do grau de pureza estimado

Soluções	AgNO ₃ (mL)	Concentração Calculada (mol·L ⁻¹)	Concentração Real (mol·L ⁻¹)
1	11,20 ± 0,69	0,1029	0,0895
2	10,13 ± 0,12	0,1020	0,1005
3	10,23 ± 0,06	0,0998	0,0991
4	10,27 ± 0,12	0,0993	0,0983
5	10,77 ± 0,25	0,1008	0,0937
6	10,50 ± 0,26	0,1017	0,0972

Com base nos dados da Tabela 1 foi possível estimar o grau de pureza de 95,5% para o AgNO₃(s) recuperado; outros trabalhos semelhantes obtiveram purezas do AgNO₃ bem próximos, com valores de 93,7% (SILVA et al., 2017) e 99% (SARAN et al., 2015). Tendo em vista que esse reagente será utilizado em análises qualitativas em aulas experimentais de identificação e separação de cátions, não se fez necessário realizar tratamentos para elevar seu nível de pureza.

Utilizando uma solução estoque de CuSO₄ - 0,2 mol·L⁻¹, foi verificado maior absorvância em 235 nm. Na Tabela 2 encontram-se as concentrações utilizadas na curva de calibração do CuSO₄, as respectivas médias de absorvâncias e as absorvâncias molares encontradas para cada concentração, tendo como matriz água deionizada.

Tabela 2. Dados para realização da curva de calibração de sulfato de cobre em espectrofotômetro

Solução	Concentração (mmol·L ⁻¹)	Abs (235 nm)	Absortividade Molar (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
Branco	0,00	-----	-----
1	1,60	0,207 ± 0,008	129,04
2	3,20	0,404 ± 0,002	126,23
3	4,80	0,641 ± 0,012	133,34
4	6,41	0,862 ± 0,013	134,55
5	8,01	1,044 ± 0,024	130,41
Analito	-----	0,321 ± 0,001	-----
Média:	-----	-----	130,71 ± 3,34

Foi elaborada uma reta de regressão com base nos valores da Tabela 2, que forneceu a equação da reta, Equação 4, onde Y é a absorvância e X é a concentração, o coeficiente de correlação, R, fornecido foi de 0,9981.

$$Y = -(0,02844 \pm 0,01618) + (135,7644 \pm 4,8544)L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot X$$

Com a equação da reta foi possível determinar a concentração de sulfato de cobre na solução obtida com o tratamento do resíduo, como também, de sua absorvância molar média tendo como matriz a água. Como resultado final foi obtido 1 L da solução de CuSO₄ a 0,75 mol·L⁻¹.

Conclusão

Os métodos de tratamento empregados para ambos os resíduos e as instrumentações utilizadas nesta pesquisa mostraram-se adequados, tendo em vista a simplicidade de aplicação e a pureza do AgNO₃(s) e solução de CuSO₄ obtidos, viabilizando a reutilização dos mesmos em análises qualitativas. Além disso, o tratamento utilizado não gerou outros resíduos danosos ao meio ambiente, necessitando apenas de neutralização antes de seu descarte.

Referências

- BENDASSOLLI et al. Procedimentos para Recuperação de Ag de Resíduos Líquidos e Sólidos. Química Nova, v.26, n.4, p.578-581. 2003.
- BENTO, W. A. S.; PAIM, A. P. S. Tratamento dos resíduos de cobre, prata, chumbo, cromo e permanganato de potássio gerados em laboratório de ensino de Química da UFPE. Ambiente Guarapuava, v.11, n.1, p.237-246. 2015.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430 de 13/05/2011.
- CALDAS et al. Reciclagem de placas de circuito impresso visando Recuperação de prata: estudo de uma rota Hidrometalúrgica. Tecnol. Metal. Miner., v.12, n.2, p.102-108. 2015.
- DELLAI et al. Óleo de eucalipto e *Pisolithus microcarpus* no crescimento de bracinga em solo contaminado por cobre. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.18, n.9, p.927-933. 2014.
- FALCO, G. B. Estudo da Aplicação da Casca de Banana como Biossorvente em Tratamento de Efluentes Residuais. 73f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.
- FELISBERTO et al. De resíduo a insumo: a construção do caminho para uma química mais limpa através de um projeto de ensino. Química Nova, v.31, n.1, p.174-177. 2008.
- GOMES et al. Tratamento, recuperação e reaproveitamento de resíduos químicos gerados em laboratórios de ensino da UFC. Revista Universo & Extensão. v.1, n.1. p.1-14, 2013.
- JESUS, H. C. Show de química: aprendendo química de forma lúdica e experimental. Vitória – ES. 2013.
- MARINHO, C. C.; BOZELLI, R. L.; ESTEVES, F. A. Gerenciamento de Resíduos Químicos em um Laboratório de Ensino e Pesquisa: A Experiência do Laboratório de Limnologia da UFRJ. Eclética Química, v.36, n.2, p.85-104. 2011.
- NAKAMOTO, R. J.; HASSLER, T. J. Selenium and other trace elements in bluegills from agricultural return flows in the San Joaquin Valley, California. Arch. Environ. Contam. Toxicol, v.22, p.88-98. 1992.
- NACHTIGALL et al. Copper Concentration of Vineyard Soils as a Function of pH Variation and Addition of Poultry Litter. Brazilian Archives of Biology and Technology, v.50, n.6, p.941-948. 2007.
- PENATTI, F. E.; GUIMARÃES, S. T. L.; SILVA, P. M. da. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de análises e pesquisa: o desenvolvimento do sistema em laboratórios da área química. II Workshop Internacional em Indicadores de Sustentabilidade (WIPIS), 2008.
- SANTOS et al. Vegetable species for phytoextraction of boron, copper, lead, manganese and zinc from contaminated soil. Sci. Agric, v.67, n.6, p.713-719. 2010.
- SARAN et al. Recuperação e Reciclagem da Prata de Solução Residual Proveniente da Determinação da Demanda Química de Oxigênio. Revista Virtual de Química, v.7, n.4, p.1072-1086. 2015.
- SILVA et al. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: a experiência do PROGERE-UFC. Extensão em Ação, v.1, n.8, p.99 -107. 2015.
- SILVA et al. Tratamento analítico de resíduos de prata e cromo provenientes de análise volumétrica de precipitação. Simpósio Nordeste de Química, 3. 2017. Anais...Campina Grande – PB, Brasil. 2017.
- WEN et al. Colloidal and Particulate Silver in River and Estuarine Waters of Texas. Environ. Sci. Technol., v.31, p.723 - 731. 1997.