

CENTRO PAULA SOUZA
ESCOLA TÉCNICA ESTADUAL JÚLIO DE MESQUITA
Ensino Médio Integrado ao Técnico em Química

Ana Julia Garcia de Carvalho
Beatriz Rodrigues (RM: 54563)
Felipe Brito Sousa
Gabriella Aparecida dos Santos

**RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DO MÉTODO DE MOHR: nitrato de
prata e tratamento de cromo hexavalente**

Santo André
2022

Ana Julia Garcia de Carvalho
Beatriz Rodrigues (RM: 54563)
Felipe Brito Sousa
Gabriella Aparecida dos Santos

**RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DO MÉTODO DE MOHR: nitrato de
prata e tratamento de cromo hexavalente**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso Técnico
em Química da Etec Júlio de
Mesquita orientado pelo Prof. Dr.
Jhonny Frank Sousa Joca, como
requisito parcial para obtenção do
título de técnico em química.

Santo André

2022

RESUMO

Este trabalho apresenta os procedimentos de tratamento aplicados a resíduos de titulações argentimétricas realizadas em laboratórios acadêmicos. O objetivo consiste na recuperação e na posterior reutilização de cromo e prata dentro de práticas laboratoriais, buscando promover melhorias econômicas e o avanço da química sustentável em instituições de ensino e pesquisa no Brasil. Os precipitados de cloreto de prata dos resíduos gerados pelo método de Mohr foram recuperados com a aplicação de metodologias presentes na literatura, enquanto o sobrenadante contaminado com cromo hexavalente em solução foi reduzido a hidróxido de cromo (III), permitindo sua seguinte separação e conversão em cloreto de cromo e possibilitando também o descarte seguro da parte aquosa do resíduo total. As substâncias recuperadas foram analisadas com base em testes quantitativos e por espectrofotometria UV-VIS. Quanto aos resultados, indicou-se que a prata era passível de ser reutilizada, diferente do cromo, o qual necessita de uma revisão em seu procedimento. A questão financeira recebeu análises aproximadas dos lucros obtidos, não sendo valores exatos devido a imprevistos e intermitências no processo.

Palavras-chave: Resíduo. Prata. Cromo. Recuperação.

ABSTRACT

This work presents the treatment processes applied to the residues of argentimetric titrations carried out in academic laboratories. The objective is the recovery and further reuse of chromium and silver to laboratorial purposes, seeking to promote economic improvements and the advancement of sustainable chemistry in teaching and research institutions in Brazil. The silver chromate precipitates from the residues generated by the Mohr method were recovered using methods present in literature, while the supernatant contaminated with hexavalent chromium diluted was reduced to chromium (III) hydroxide, allowing its subsequent separation and conversion into chromium chloride while also enabling the safe disposal of the aqueous portion of the total waste. The recovered substances were analyzed based on quantitative tests and by an UV-VIS spectrophotometer. As for the results, it was indicated that silver could be reused, unlike chromium, which requires a revision in its procedure. The financial issue received approximate analyzes of the profits obtained, these values are not exact due to unforeseen events and intermittence in the process.

Keywords: Residue. Silver. Chrome. Recovery.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 3 |
| 1.1 | A Questão do Gerenciamento de Resíduos | 3 |
| 1.2 | Método de Mohr | 3 |
| 1.3 | Questão Econômica e Ambiental | 5 |
| 1.3.1 | Problemas Ambientais do Cromo | 5 |
| 1.3.2 | Importância Econômica da Prata | 6 |
| 2 | OBJETIVOS | 7 |
| 2.1 | Objetivo geral | 7 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 7 |
| 3 | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL | 7 |
| 3.1 | Recuperação de Nitrato de Prata | 8 |
| 3.1.1 | Titulações de Mohr com o AgNO_3 recuperado | 10 |
| 3.2 | Tratamento do Cromo VI | 11 |
| 3.2.1 | Método colorimétrico da difenilcarbazida | 12 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 13 |
| 4.1 | Recuperação de Nitrato de Prata | 13 |
| 4.1.1 | Determinação da pureza do AgNO_3 recuperado | 18 |
| 4.2 | Tratamento de Cromo VI | 19 |
| 4.2.1 | Determinação da pureza de CrCl_3 | 21 |
| 4.3 | Gasto financeiro | 23 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 25 |
| | REFERÊNCIAS | 26 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Questão do Gerenciamento de Resíduos

A geração de resíduos químicos em laboratórios no Brasil sempre foi um assunto pouco discutido e até hoje não existe um padrão com respaldo na lei que seja direcionado diretamente a esse caso. As instituições acadêmicas, como responsáveis pela formação de indivíduos e conseqüentemente, pelo seu comportamento como cidadãos, devem também estar atentas e preocupadas com o descarte de material. [1, 2]

As atividades de laboratório geram resíduos que podem oferecer riscos ao meio ambiente ou à saúde, mesmo que eles estejam em volume muito inferior àqueles gerados em indústrias como as químicas e petroquímicas. [3]

Também é válido citar que o custo de muitos compostos químicos em si não é nem um pouco desprezível, ainda mais quando trata-se de um país onde constantemente se vê o corte de verbas destinadas à área da educação. Não só o tratamento, mas a recuperação de algumas substâncias químicas em laboratório é uma alternativa excepcional ao recorrente descaso econômico ocorrido dentro das redes de ensino e pesquisa da Química no Brasil. [4]

1.2 Método de Mohr

A Titulometria de Precipitação envolve a titulação com formação de compostos pouco solúveis, os precipitados. A argentimetria é o método de volumetria de precipitação mais amplamente utilizado, que tem como base o uso do nitrato de prata. É muito empregado na determinação dos haletos, cianetos, tiocianatos e outros. [5]

Um dos métodos relacionados é o Método de Mohr, aplicável a titulação de cloretos, brometos e cianetos com o uso do cromato de potássio (K_2CrO_4), como

indicador. O ponto final é determinado pela formação do precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência. [5]

O cromato deverá estar presente na solução em uma concentração que permita a precipitação de todo o haleto como sal de prata, antes que o precipitado de cromato de prata seja perceptível. Ou seja, o cromato de prata deverá precipitar após o AgX (sendo x os haletos, cianetos, tiocianatos, entre outros, presentes na titulação). [5]

Quanto à concentração ideal de cromato de potássio, tem-se que concentrações muito altas do íon cromato (CrO_4^{2-}) confere à solução uma intensa cor amarela, de maneira que a formação do cromato de prata avermelhado não pode ser prontamente detectada ou, até mesmo, conferir à solução a ser titulada uma cor vermelha muito forte, tornando difícil observar o início da precipitação do cromato de prata. Por essa razão, concentrações menores de íons cromato são geralmente utilizadas. [5]

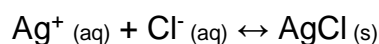
O método de Mohr só pode ser aplicado na faixa de pH entre 6,5 e 10,0, já que em soluções ácidas o cromato reage com os íons hidrogênio formando o hidrogenocromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ocasionando a diminuição da concentração do CrO_4^{2-} e, conseqüentemente, o indicador deixa de funcionar ou há um erro considerável na determinação do ponto de equivalência. [5] A reação, a seguir, refere-se à formação do íon hidrogenocromato e dicromato:



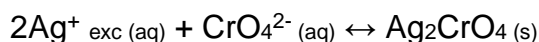
Por outro lado, em um pH superior, em torno de 10, ocorrerá a precipitação do hidróxido de prata, que posteriormente se decompõe em óxido de prata (Ag_2O) e água. [5] A seguinte reação indica a formação do óxido de prata:



Em resumo, o Método de Mohr trata-se de uma solução contendo íons cloreto, por exemplo, a qual foi titulada com solução de nitrato de prata (AgNO_3) na presença de uma pequena quantidade de indicador cromato de potássio (K_2CrO_4), de cor amarela. Antes de atingir o ponto final da titulação, há a formação de cloreto de prata (AgCl), uma reação entre os íons cloretos presentes no Erlenmeyer e o nitrato de prata (AgNO_3) da bureta. [6] A reação seguinte trata-se da formação de cloreto de prata:



O ponto final da titulação é identificado por uma mudança de coloração da solução, resultado da reação entre os íons cromato com os íons prata (que terminaram de reagir com os íons cloretos e ficaram em excesso para reagir com os íons cromato) para formar o precipitado de cromato de prata, de cor avermelhada. [6] A reação abaixo refere-se à formação do cromato de prata:



1.3 Questão Econômica e Ambiental

1.3.1 Problemas Ambientais do Cromo

O cromo é um metal que se concentra em depósitos minerais principalmente na forma do mineral cromita (Cr_2FeO_4). Merece maior atenção principalmente devido aos efeitos adversos que pode causar ao meio ambiente e à saúde humana. O principal problema ambiental são as deposições de resíduos de origem industrial, causando poluição de aquíferos e do próprio solo. [2] As principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente, são emissões decorrentes de indústrias de galvanoplastia e fabricação de cimento, devido aos resíduos provenientes. [7]

As maiores reservas do Brasil distribuem-se entre os estados da Bahia (33,53%), Amapá (32%) e Minas Gerais (20%). Segundo os últimos dados reportados pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), o consumo de bens primários de cromita foi de 719938,87 toneladas, o que equivale a 91% do consumo interno aparente no país. O consumo de compostos químicos de cromo totalizou 67250 toneladas (8,5% das estatísticas) e o de produtos manufaturados e semimanufaturados (ligas de ferro-cromo, cromo em pó, obras e outros produtos de cromo) foi apenas de 5243 toneladas (26%). [8]

Segundo uma tabela de 2020 do governo federal, referente à produção bruta, beneficiada e comercializada de principais substâncias metálicas, o Brasil teve uma

produção bruta de 1340396 toneladas, com teor de 17,21% de óxido de cromo III (Cr_2O_3), gerando um valor total de 284358756 reais na produção comercializada. [8]

1.3.2 Importância Econômica da Prata

A prata é um metal nobre, possui elevada condução elétrica e resistência a corrosão, propriedades que favorecem seu uso em aparelhos químicos, instrumentos médicos, equipamentos industriais elétricos etc. Tal metal é originário de minerais que ocorrem em quantidades insuficientes para atender a demanda, fator que eleva seu valor comercial. [2]

Apenas 1/3 das reservas mundiais de prata são depósitos onde a prata ocorre como produto principal; nos outros 2/3 a prata ocorre como subproduto em reservas de outros metais. Geralmente é encontrada agregada a minerais de cobre, zinco e ouro. Muito utilizada na fabricação de espelhos e moedas, em processos odontológicos como amálgama de prata, na produção de joias e talheres, em fotografia e em dispositivos eletrônicos devido a sua alta condutibilidade elétrica. [2]

O Brasil possui reservas minúsculas de mineral de prata, sua participação na produção mundial deste metal é quase insignificante. No país nunca houve registros da extração da prata como produto principal, ela sempre é encontrada associada a outras substâncias e lavrada como subproduto da extração deles. [9]

No mercado brasileiro de 2017, a demanda pela prata é muito maior do que a produção interna desse produto, ocasionando na importação de diversos produtos semimanufaturados e manufaturados, uma vez que as indústrias brasileiras não são suficientes no suprimento da demanda. [9]

Era possível encontrar prata com um bom teor e em boa quantidade associada ao chumbo e ao ouro nos estados do Paraná, São Paulo e Minas Gerais. Em 2013, as reservas lavráveis de minério contido de prata no Brasil somaram quase 4000 toneladas e as reservas brasileiras correspondem no ranking mundial 0,7% do total de reservas. [9]

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Incentivar a recuperação de resíduos laboratoriais, iniciando essa prática sustentável pelo Método de Mohr, com a recuperação do nitrato de prata e tratamento do cromo hexavalente, por meio da sua conversão em cloreto de cromo. Almeja-se que esse estudo forneça bases para adaptações em outras práticas, auxilie economicamente e melhore a visibilidade acerca do gerenciamento de resíduos.

2.2 Objetivos específicos

Em primeira instância, procura-se promover um processo satisfatoriamente econômico e aplicável na recuperação de resíduos em laboratórios acadêmicos, além de realizar um gerenciamento sustentável, a fim de evitar a poluição de efluentes com o descarte incorreto de materiais prejudiciais ao meio ambiente. Por fim, busca-se conceder uma nova perspectiva para a química sustentável, na busca de repassar o quanto é fundamental cuidar do meio ambiente e voltar tais reflexões como práticas de gerenciamento residual no laboratório.

3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Os resíduos que serão focos de estudo, foram gerados de titulações de Método de Mohr, produzidos de aulas em instituições acadêmicas. Tem-se os seguintes experimentos:

- Determinação de NaCl (cloreto de sódio) em soro fisiológico - galão 1;
- Determinação de NaCl em xampu - galão 2.

Tais aulas resultaram em dois galões de aproximadamente 5 litros cada, ou seja, um total de 10 litros. Os processos aplicados foram os mesmos, porém existiram adaptações para cada tipo de resíduo e comparações entre os resultados, que vão seguir adiante.

3.1 Recuperação de Nitrato de Prata

1. Agita-se o recipiente contendo o volume total de resíduo a ser utilizado, a fim de homogeneizá-lo;
2. Transfere-se os volumes de resíduos para béqueres grandes, para que se possa decantar o Ag_2CrO_4 (cromato de prata) e AgCl (cloreto de prata) e separá-los do sobrenadante;
3. Adiciona-se, aos poucos, HCl (ácido clorídrico) 1 mol/L ao sobrenadante e agita-se, a fim de precipitar o máximo possível de AgCl ;
4. Repete-se essa adição até não haver mais precipitação no sobrenadante e faz-se a separação por decantação novamente;
5. Filtra-se o sobrenadante para evitar passagem de prata retida nele e só assim armazena-o para futuro tratamento;
6. Quanto aos precipitados de Ag_2CrO_4 e AgCl , adiciona-se HCl 0,1 mol/L até cobrir o precipitado, para que se faça uma lavagem, repetindo até não haver mais a coloração amarelada (que remete ainda à presença de cromo);
7. As águas de lavagem com HCl são filtradas e armazenadas para tratamento posterior junto com o sobrenadante anterior;
8. Adiciona-se HCl 1 mol/L ao precipitado lavado e deixa-se em agitação com barra magnética por 30 minutos;
9. Por fim, mantém-se o precipitado com solução de HCl 1 mol/L em repouso por 1 semana;

10. Após o repouso, o sobrenadante é armazenado da mesma forma que os anteriores e lava-se o precipitado com água deionizada, a fim de retirar o restante de HCl presente;
11. Adiciona-se, então, quantidade suficiente de NaOH (hidróxido de sódio) 3 mol/L até cobrir o precipitado;
12. Coloca-se o béquer em digestão a 100°C no agitador magnético por 1 hora;
13. Espera-se o resfriamento e separa-se do sobrenadante. Nesse caso, pode-se descartar o sobrenadante normalmente, já que ele só contém uma solução de NaCl, um sal inorgânico e espera-se a formação de Ag₂O (óxido de prata), um precipitado de cor preta.
14. Pesa-se cerca de 4,0 g de dextrose, para a primeira quantidade obtida de Ag₂O, a qual era oriunda de 200 mL de resíduo;
15. Acrescenta-se NaOH 1 mol/L ao precipitado de Ag₂O, até cobri-lo e mantém-se a reação sob aquecimento na chapa. Quando a temperatura atingir em torno de 70°C, adiciona-se a dextrose pesada, mantendo a temperatura por 30 minutos;
16. Após esse tempo, separa-se o sobrenadante escuro da prata formada, o qual poderá ser descartado diretamente na pia;
17. Lava-se a prata com água deionizada gelada, até que a água de lavagem se apresente incolor;
18. Adiciona-se, dentro da capela, HNO₃ (ácido nítrico) 6 mol/L ao precipitado de prata, até que esteja coberto, de forma proporcional à quantidade do composto, com cuidado para evitar excessos do ácido. Lembrando-se que, durante todo o processo, deve-se manter a substância sem contato com a luz, para evitar sua degradação;
19. Agita-se levemente com bastão de vidro, observando a formação de uma coloração amarelada na solução;
20. Aquece-se a solução (ainda dentro da capela), onde a prata se dissolve e libera um vapor de NO₂ (dióxido de nitrogênio) castanho;

21. Aumenta-se gradativamente a temperatura até 100°C, com adição de gotas de água deionizada para manter o volume do líquido até que a solução se torne translúcida. Deve-se ter atenção para que a temperatura não ultrapasse os 100°C e mantenha-se sob controle resfriando na bancada da capela, caso necessário;
22. Mantém-se a solução em aquecimento de 100°C até diminuir o volume do líquido no mínimo possível;
23. Espera-se o resfriamento do béquer, fazendo a constante de solubilidade do AgNO_3 (nitrato de prata) diminuir e cristalizá-lo;
24. Ao final do procedimento, deve-se secar o AgNO_3 na estufa, em uma temperatura de 50°C.

O fluxograma a seguir refere-se ao procedimento de recuperação de AgNO_3 :



Figura 1: fluxograma do método de recuperação do nitrato de prata. Fonte: Autores.

3.1.1 Titulações de Mohr com o AgNO_3 recuperado

Tal procedimento serve para que se possa determinar a pureza do nitrato de prata recuperado de cada galão, através do método de Mohr, porém determinando a concentração de AgNO_3 e não de cloretos. Para isso, adiciona-se 10 mL de NaCl 0,05

mol/L em um Erlenmeyer, gotas do indicador K_2CrO_4 (cromato de potássio) 0,05% m/v e avoluma-se com água deionizada. Em paralelo, zera-se uma bureta com uma solução do $AgNO_3$ recuperado em uma concentração de 0,05 mol/L e faz-se as titulações de cada galão separadamente.

3.2 Tratamento do Cromo VI

O tratamento do cromo volta-se para o sobrenadante armazenado durante a decantação de $AgCl$.

1. Adiciona-se o $Na_2S_2O_5$ (metabissulfito de sódio) ao sobrenadante citado, até que o resíduo atinja a coloração verde e um excesso desse redutor, para garantir a total redução do cromo.
2. Em sequência, adiciona-se, então, $NaOH$ 6 mol/L agitando com bastão de vidro até a solução atingir um pH em torno de 12 ou mais e formar uma coloração verde-escura;
3. Deixa-se a solução em repouso por 24 horas ou mais se necessário, a fim de obter o precipitado de hidróxido de cromo ($Cr(OH)_3$) e o sobrenadante transparente;
4. Separa-se o sobrenadante do $Cr(OH)_3$ e mede-se o seu pH. Descarta-se se estiver neutro (6 e 7), e caso esteja básico neutraliza-se com HCl 1 mol/L.
5. Deposita-se o precipitado em um béquer de vidro, aquecendo no bico de Bunsen com o objetivo de diminuir sua umidade e coloca-se na estufa para secar por completo a $100^\circ C$;
6. Transfere-se 5 mL de HCl 6 mol/L ao $Cr(OH)_3$, para conseguir obter o $CrCl_3$ (cloreto de cromo).
7. Coloca-se o béquer com a solução de $CrCl_3$ sobre o bico de Bunsen, para realizar a cristalização por evaporação. Espera-se até que a maioria da água formada na reação evapore.
8. Com o precipitado ainda úmido, coloca-se na estufa a $50^\circ C$ para que haja sua completa secagem e assim obter o cloreto de cromo final.

O fluxograma a seguir refere-se ao procedimento de tratamento do cromo VI e obtenção do CrCl_3 :

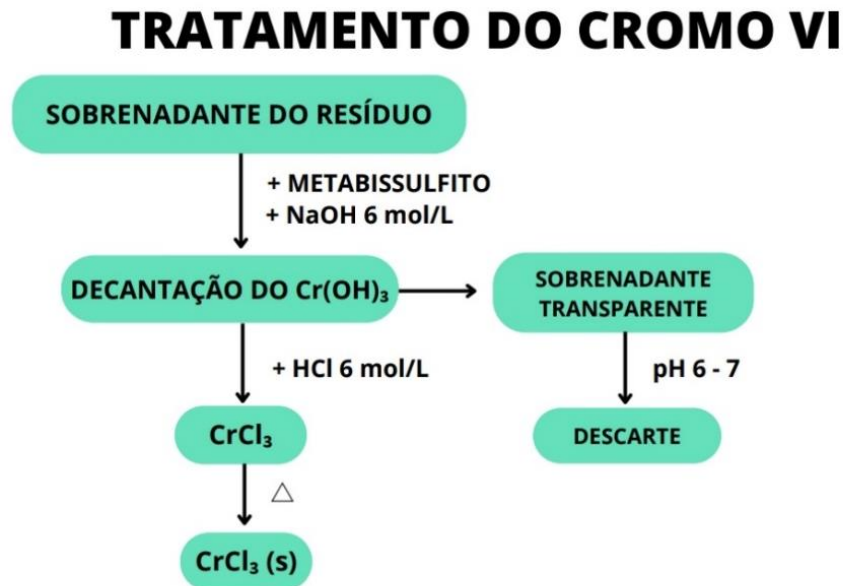
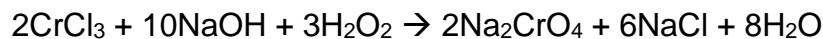


Figura 2: fluxograma do método de tratamento do cromo VI. Fonte: Autores.

3.2.1 Método colorimétrico da difenilcarbazida

Para que se possa determinar a pureza do cloreto de cromo, por meio da espectrofotometria, deve-se, primeiramente oxidá-lo, já que o aparelho não mede cromo trivalente. Realiza-se, então a oxidação do CrCl_3 , por meio da seguinte reação:



Afere-se 10 mL de solução de CrCl_3 1000 mg/L, adiciona-se então a esse volume 1 mL de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) 10 v (10 volumes), 3 mL de NaOH 0,1N e mantém em aquecimento por 10 minutos, para que ocorra a oxidação.

Após tal processo, espera-se resfriar e acrescenta-se 5 mL de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) 0,2N e 1,5 mL de difenilcarbazida 5 g/L, para que haja a complexação do composto e espera-se a formação de uma cor arroxeada. Por fim, transfere-se 10 mL desse volume final para um balão de 50 mL e analisa-se no espectrofotômetro EDUTEC, a 540 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Recuperação de Nitrato de Prata

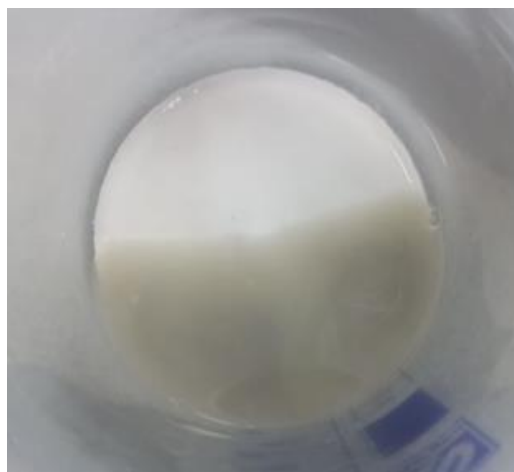
Notou-se como o galão 1 apresentou uma decantação muito mais rápida que o galão 2, que havia a presença de xampu. Tal divergência pode ser explicada por conta da presença de tensoativos no xampu, os quais comprometem as partículas de prata em decantarem mais rapidamente.



Figura 3: sobrenadante com cromo VI



Figura 4: cromato de prata decantado



Figuras 5 e 6: sobrenadante e precipitado do galão 2

Percebe-se como a coloração do sobrenadante (figura 5) aparenta estar mais opaca que o galão 1 (figura 3), além do precipitado decantado estar em uma coloração branca (figura 6), o que pode indicar uma presença maior de AgCl do que Ag_2CrO_4 , já que o cromato de prata apresenta uma cor avermelhada.

A princípio, pretendia-se filtrar o resíduo, porém ao tentar com uma amostra, o composto aderiria ao papel de filtro. Ou seja, a melhor maneira foi separar o sobrenadante do precipitado por decantação.

Na separação do galão 2 houve muitas dificuldades, pelo seu precipitado estar mais disperso na solução (figura 6), o que fazia reter muitas partículas no sobrenadante e necessitava de mais decantações para não perder tanto material. Além disso, havia a presença de espuma, que dificultava o processo.

Em uma parte do volume do galão 2 fez-se a filtração a vácuo com papel de filtro quantitativo, para conseguir ter maior controle sobre a espuma formada e retirar sua opacidade. Tal retenção de precipitado no papel de filtro quantitativo não pôde ser reutilizada, pela aderência citada anteriormente.



Figura 7: diminuição da opacidade do sobrenadante

Buscou-se, então, ao final do projeto, comparar a pureza entre o CrCl_3 que veio da filtração a vácuo e daquele que não se originou de uma filtração. Para compreender, se seria viável ou não, filtrar todo o resíduo e obter, conseqüentemente, uma pureza maior.

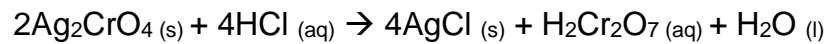
Quanto a formação do AgCl , precisa ser em ácidos pouco concentrados ou diluídos, já que os ácidos concentrados dissolvem o precipitado e formam íons complexos. Sabia-se nesse resíduo, que por conta do método de Mohr, ele continha

AgCl da reação dos cloretos com o AgNO₃. Então, para que o restante da prata do sobrenadante separado precipitasse como AgCl, adicionou-se HCl.



Figura 8: precipitação do AgCl ao adicionar HCl

Lembrando que ao adicionar o HCl para formar o AgCl, o cromato no número de oxidação VI fica livre ou se torna H₂Cr₂O₇ (ácido crômico), o qual é muito tóxico ao meio ambiente, por isso as águas de lavagem e conversão em AgCl devem ser tratadas.



No AgCl do galão 2 não houve a sua lavagem com HCl, pela sua dispersão na solução e poderia perder mais material ao ter que decantar e separar novamente.



Figuras 9 e 10: lavagem do AgCl com HCl

O AgCl do galão 2 não foi colocado em agitação, apenas deixou o precipitado descansar por 1 semana em HCl, para facilitar sua decantação para o próximo procedimento.

Em relação ao processo de conversão do AgCl em Ag₂O, a adição de NaOH foi feita para garantir que qualquer AgCl que possa ter restado do procedimento anterior seja convertido em Ag₂O e, em sequência em Ag (prata). Usa-se a solução de NaOH para, também, solubilizar a dextrose, já que ela é um sólido, o que pode formar como produto da reação o gluconato de sódio, vindo da reação do NaOH com o gluconato, além do NaCl se caso ainda tenha realmente algum AgCl presente no Ag₂O, mas ambos vão estar na forma aquosa deixando somente a prata como precipitado no final.

Essa conversão foca na seguinte reação com o uso do hidróxido de sódio (NaOH) para formação de óxido de prata (Ag₂O):

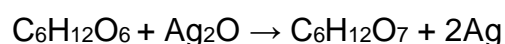


Notou-se como o AgCl do galão 2, não lavado, teve a conversão muito mais rapidamente. Tal acontecimento, pode ser devido aos compostos presentes no xampu, principalmente os tensoativos, os quais retêm as partículas e facilitam a reação.



Figuras 11 e 12: óxido de prata final

Ao converter em prata, a dextrose serve como um agente redutor que vai ser responsável por reduzir o Ag₂O. Como produtos da reação, tem-se a prata metálica e o gluconato que é um composto orgânico que surge pela oxidação da D-glicose, afinal, essa é uma reação de oxirredução, portanto, se a dextrose é o agente redutor do Ag₂O, ela será oxidada por ele. Essa reação pode ser representada dessa forma:





Figuras 13 e 14: sobrenadante da dextrose e a prata precipitada

Para o processo final, deve-se transformar a prata obtida em nitrato de prata, por meio da seguinte reação com o ácido nítrico:



Nesse processo, não houve a liberação de NO_2 castanho, mas sim de um vapor na coloração esbranquiçada. Tal contradição não interferiu no produto, mas tem a possibilidade da causa ser a pouca quantidade de prata presente na reação.



Figuras 15 e 16: solubilização do ácido nítrico



Figuras 17 e 18: cristalização do nitrato de prata

4.1.1 Determinação da pureza do AgNO_3 recuperado

A tabela 1 mostra os valores de volumes gastos de AgNO_3 0,05 mol/L nas titulações de cada galão, já a tabela 2 apresenta a pureza final:

Tabela 1: volumes gastos da solução de nitrato de prata

| Titulações | Volume do galão 1 (mL) | Volume do galão 2 (mL) |
|------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 11,3* | 10,5 |
| 2 | 15,4 | 9,5 |
| 3 | 20 | 10,6 |
| 4 | 11,5 | 10,6 |
| 5 | 11,3 | - |
| 6 | 11,3 | - |

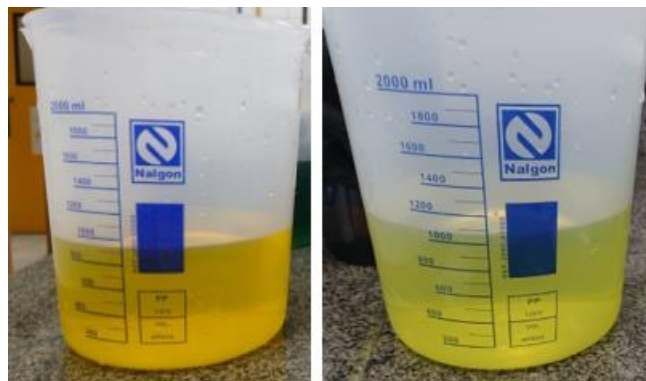
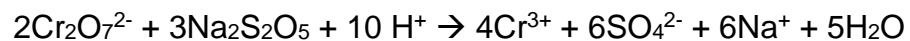
*A primeira titulação do galão 1 não foi usada como dado, por apresentar interferências na bureta.

Tabela 2: purezas de nitrato de prata de cada galão

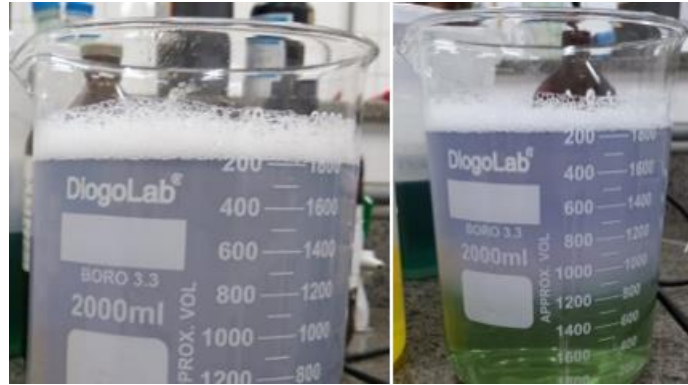
| Volume do galão 1 (mL) | Pureza de AgNO ₃ (%) | Volume do galão 2 (mL) | Pureza de AgNO ₃ (%) |
|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 11,3 | 88,67 | 10,5 | 95,82 |
| 11,3 | 88,67 | 10,6 | 94,83 |
| 11,5 | 87,13 | 10,6 | 94,83 |
| - | Média: 88,16 Desvio: 0,8891 | | Média: 95,16 Desvio: 0,5716 |

4.2 Tratamento de Cromo VI

O cromo VI, na ausência de outros íons metálicos, é solúvel para toda a faixa de pH, por isso, quando se tentar tratar um resíduo contendo este metal por precipitação de seu hidróxido, é necessário primeiro reduzi-lo (geralmente com pH < 3) para depois precipitá-lo corretamente com o pH básico, em torno de 12. A seguinte reação é entre o cromo hexavalente e o agente redutor metabissulfito de sódio, o qual irá reduzi-lo para cromo trivalente.



Figuras 19 e 20: mudança de coloração amarelada para esverdeado ao adicionar o agente redutor (galão 1)



Figuras 21 e 22: mudança de coloração do galão 2

O sobrenadante dessa solução precisa ser incolor para poder indicar a não-presença do Cr VI e a consequente possibilidade de descarte. Se estiver amarelado, o tratamento precisa ser repetido desde o começo. Além disso, para uma boa precipitação, o pH deve estar básico. Esta reação remete à formação de hidróxido de cromo após a adição de NaOH:

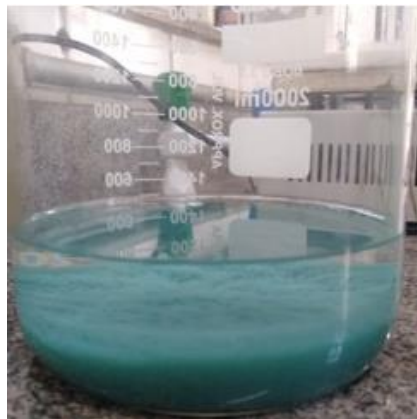
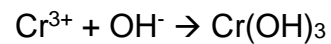


Figura 23: hidróxido de cromo decantado

Obteve-se precipitados do xampu que ficaram escurecidos e não esverdeados como o esperado. Além disso, partes de amostras do galão 1 e 2 tiveram que passar pelo tratamento do cromo novamente e mesmo repetindo o processo em amostras do galão 2, o sobrenadante não ficou transparente, assim decidiu-se filtrá-lo para melhor transparência junto com o precipitado escuro.

Na primeira amostra do galão 1, houve a secagem do hidróxido de cromo na estufa, para que depois pudesse pesá-lo e calcular o volume de HCl que seria utilizado para sua conversão em CrCl_3 . Porém, em momentos futuros, como obteve uma grande quantidade de Cr(OH)_3 , sua secagem seria um contratempo, então apenas adicionou-se o HCl 6 mol/L em excesso para cobrir o Cr(OH)_3 em suspensão.

Deve-se ter atenção nesse procedimento, para que não seque mais que o necessário, por correr o risco de formar sal anidro (formado pelo aquecimento de precipitados, os quais perdem sua hidratação, por exemplo, e mudam sua coloração), de cor esbranquiçada, devido à alta temperatura.



Figuras 24 e 25: cloreto de cromo final (galão 1 - esquerda; galão 2 - direita)

4.2.1 Determinação da pureza de CrCl_3

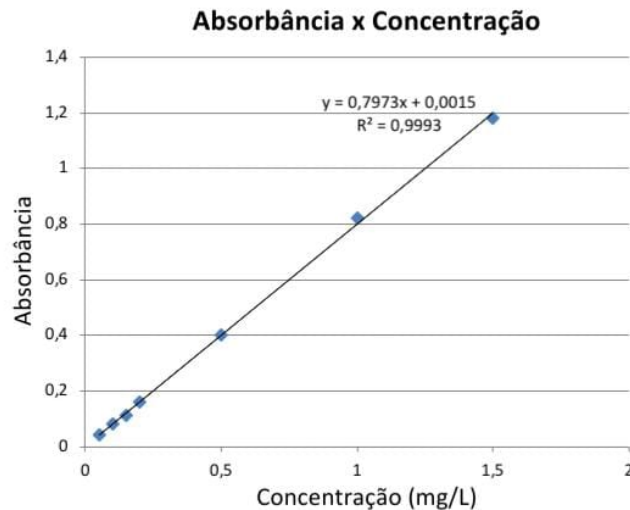
A determinação da pureza do CrCl_3 dividiu-se entre amostras do resíduo que foram filtradas a vácuo, para que diminuísse a opacidade, e aquelas não passaram por filtração. Tal divisão foi feita para definir se a filtração iria interferir na pureza final do composto, o qual seria analisado no espectrofotômetro. A tabela, a seguir, trata-se dos valores de absorbância do cromo, após ser oxidado.

Tabela 3: valores de absorbância do cromo oxidado

| Cromo VI filtrado (A) | Cromo VI não filtrado (A) |
|------------------------------|----------------------------------|
| 0,041 | 0,879 |

A partir das leituras de absorvância, consegue-se, por meio da curva de calibração de referência, calcular a concentração em mg/L de cromo oxidado, para posteriormente ter a pureza obtida no cloreto de cromo.

De acordo com a seguinte curva de calibração, tem-se a equação necessária para encontrar a concentração em relação à absorvância, em que y seria o valor da absorvância (A) e x a concentração (mg/L) que se pretende calcular:



*Figura 26: gráfico de absorvância x concentração do cromo VI - fonte: MOURA, Eduardo et al. **REMOÇÃO DE CROMO TRIVALENTE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS COM EMPREGO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA**. 2022.*

A tabela 4, a seguir, indica a concentração de cada cromo oxidado, de acordo com a leitura da absorvância e a equação da curva de calibração:

Tabela 4: concentração em mg/L do cromo oxidado

| Cromo oxidado | Concentração (mg/L) |
|----------------------|----------------------------|
| Não filtrado | 1,1 |
| Filtrado | 0,05 |

Por fim, deve-se apenas converter tais concentrações para o cromo trivalente e ajustar para os valores que foram diluídos durante o procedimento, para enfim encontrar a pureza de CrCl_3 . A tabela seguinte expressa as purezas calculadas:

Tabela 5: purezas do cloreto de cromo

| Cloreto de Cromo | Pureza (%) |
|-------------------------|-------------------|
| Não filtrado | 5,6 |
| Filtrado | 2,56 |

Os resultados anteriores mostram-se como números quase insignificantes de pureza da substância, o que pode indicar algum erro no decorrer do procedimento, resultando em valores baixos.

4.3 Gasto financeiro

Como pretendia-se obter um processo economicamente viável, calculou-se, em valores aproximados, os gastos principais e o quanto os compostos recuperados geraram ou não de lucro. As tabelas seguintes expressam os valores obtidos.

Tabela 6: Estimativa de Custos do Tratamento

| Reagentes gastos | Quantidade gasta | Preço comercial (R\$) | Gasto médio (R\$) |
|---|-------------------------|------------------------------|--------------------------|
| NaOH P.A (pérolas) | 250g | 50/kg | 12,50 |
| HCl 37% | 355 mL | 45/L | 16,00 |
| HNO ₃ 65% | 100 mL | 150/L | 15,00 |
| Dextrose | 200g | 53/kg | 10,60 |
| Na ₂ S ₂ O ₅ | 500g | 37/kg | 18,50 |
| | | | Total: 72,60 |

Tabela 7: Economia Financeira

| Resíduos recuperados | Massa produzida (g) | Preço comercial (R\$) | Economia financeira (R\$) |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| AgNO ₃ | 8 | 205/25g | 65,60 |
| CrCl ₃ | 24,62 | 170/250g | 16,75 |
| | | | Total: 82,35 |

Obtém-se, então, de lucro financeiro, em torno de R\$ 9,75, calculado pela diferença entre os gastos e a economia financeira.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante a realização desse trabalho, parte considerável das dificuldades enfrentadas pode ser atribuída às divergências e variações relativas à composição dos volumes a serem tratados, que interferiram diretamente nas massas necessárias de cada reagente para a recuperação do resíduo total. Houve dificuldades para mensurar e mediar as quantias a serem gastas dos reativos empregados no processo e, conseqüentemente, apontou-se um gasto financeiro aproximado e não exato do procedimento aplicado.

A questão ambiental se assegura ao evitar o descarte de massas consideráveis de cromo e prata por meios que levassem a contaminação de efluentes e do solo. Sugere-se para futuras melhorias nas condições gerais do método, a criação de roteiros didáticos e um bom planejamento desde a geração até a coleta e posterior recuperação do resíduo.

Em relação aos compostos recuperados, obteve-se uma concentração de nitrato de prata excelente, em contrapartida, a massa gerada dessa substância teve um rendimento baixo quando comparada aos 10 litros de resíduo totais. Quanto ao cloreto de cromo, a pureza obtida foi praticamente insignificante, sendo necessário repensar sobre o procedimento, já que tal prática gerou uma massa considerável do composto.

Diante da complexa realidade financeira e educacional do Brasil atualmente, cabe-se dizer a respeito da importância de debates e pesquisas no tocante ao ensino sustentável e economicamente consciente da química no país. Denota-se, então, que cada vez mais se mostram necessárias as aplicações de metodologias específicas ao gerenciamento de resíduos dentro de laboratórios acadêmicos.

REFERÊNCIAS

- 1 INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Gerenciamento de Resíduos Químicos gerados em laboratórios de ensino e pesquisa: procedimentos gerais.** São Paulo: SP, 2012.
- 2 ROSENBROCK, Ligia Cleia Casas. **Recuperação de prata e cromo dos resíduos gerados nos experimentos de titulações argentimétricas.** 2009. 42 f. Dissertação (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Santa Catarina, 2009.
- 3 PACHECO, Jordana dos Reis. **GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS EM LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE ENSINO E PESQUISA: PROPOSTA DE UM MATERIAL DIDÁTICO.** 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ensino em Ciências da Saúde e do Meio Ambiente) – Centro Universitário de Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2014.
- 4 SCHWARZ, Filipe Waldemar. **Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório: uma alternativa econômica e ecologicamente adequada.** 2017. 194 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- 5 MATOS, Maria Costa. **Titulometria de precipitação.** 2012. 29 f. Aula (Professor) – UFJF.
- 6 BACCAN, Nivaldo et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** 3ª Edição. São Paulo: Editora E. Bluncher, 2001. 308 p.
- 7 BAIRD, Colin et al. **Química ambiental.** 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 607 p.
- 8 CAXITO, Fabrício; DIAS, Tatiana Gonçalves. **CROMO.** Recursos Minerais de Minas. Belo Horizonte, MG.
- 9 FEIO, Stefanie Cecília Passinho. Et al. **Panorama nacional da prata entre 2010 e 2014.** Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 03, Ed. 09, Vol. 08, pp. 38-46. Setembro de 2018.
- 10 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – ICE DA UFJF. **Prática 5: Tratamento de resíduos de cromo (VI).** Juiz de Fora: MG.
- 11 HOLZLE, L. R. B. **Veja como fazer nitrato de prata a partir de prata metálica.** Tabela Periódica.org, 2018. Disponível em: <<https://www.tabelaperiodica.org/veja-como-fazer-nitrato-de-prata-a-partir-de-prata-metalica/>>. Acesso em: 18 mar. 2022.
- 12 SUAREZ, Willian Toito; SARTORI, Elen Romão; FILHO, Orlando Fatibello. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas. **Alguns aspectos conceituais e práticos do método de Mohr na determinação de cloridrato de**

metformina em formulações farmacêuticas. Londrina, v. 34, p. 1-8, jan./jul. 2013.