

APOSTILA III

PROCESSOS DE REAPROVEITAMENTO E OU TRATAMENTO DE

RESÍDUOS QUÍMICOS

Coordenação: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli



Piracicaba - SP



APOSTILA III. PROCESSOS DE REAPROVEITAMENTO E OU TRATAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS

Classe A: Mercúrio e resíduos de seus sais inorgânicos

O mercúrio é o único metal que se encontra na forma líquida na natureza, sendo extremamente volátil liberando vapor metálico inodoro e incolor à temperatura acima de 12°C.

O mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos, sendo o mais comum o enxofre (Exemplo: HgS ou cinabre). Nas atividades industriais (queima de combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeido, polpa de papel, tintas, vernizes, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, amalgamação de mercúrio, entre outros), estima-se emissão da ordem de 2000 a 3000 ton/ano. A emissão natural (erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio) é da ordem de 2700 a 6000 ton/ano.

Toxidez: Forma orgânica é extremamente tóxica – SNC, tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãimbra, depressão, distúrbios visuais, tosse, náuseas, vômitos, entre outros. O primeiro desastre ambiental ocorreu em 1953 na baía de Minamata no Japão – planta de produção de ácido acético catalisada por HgSO₄ e obtenção de cloreto de vinila com HgCl como catalisador – onde houve um lançamento de 600 toneladas de dimetilmercúrio, com 887 mortos. A absorção pela pele é cerca de 100 e 10% nas formas orgânicas e inorgânicas respectivamente. Toxidez por Hg²⁺ e Hg⁰ em escherichia coli é da ordem de 10 µg L⁻¹ e 5000 µg L⁻¹ para as formas Hg²⁺ e Hg⁰ respectivamente.

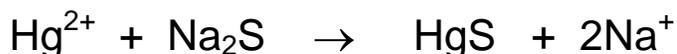
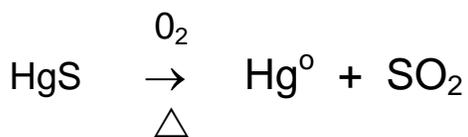
A legislação com relação a potabilidade de água é regulamentada pela portaria número 36 do Ministério da saúde (19/01/1990) que estabelece valor máximo de 1 µg L⁻¹ para consumo humano. Para os sistemas aquáticos, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução CONAMA 357, 17 de março de 2005) estabelece padrões de lançamentos para 9 classes de águas. Para a classe 2 (abastecimento humano com prévio tratamento) o limite é de 2 µg L⁻¹ de Hg.

Entretanto, para lançamento de efluentes em corpo receptor (classes de 1 a 8) o limite é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (aposta no fator diluição?).

Tratamento:

SAIS SOLÚVEIS

Ajuste o pH em 10 com solução 10% (m/v) de hidróxido de sódio, deixando repousar por algumas horas até precipitar todo o hidróxido de mercúrio, quando pode ser realizada a filtração. A separação do mercúrio da solução pode ainda ser realizada com adição de solução 20% (m/v) de sulfeto de sódio, sob agitação, até não observar precipitação → testa-se o sobrenadante → filtra-se e precipitado → dispõe-se o sólido em depósito apropriado. O sulfeto de mercúrio (cinabre) pode ser aquecido a aproximadamente $380 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de Oxigênio (preferencialmente em linha de vácuo) produzindo o mercúrio metálico e dióxido de enxofre (processo de ustulação).



A fotocatalise (lâmpada de mercúrio) de sais de mercúrio na presença do semicatalisador TiO_2 com pH 9 e temperatura de 0°C possibilitou a redução de Hg^0 na superfície do TiO_2 , reduzindo a concentração do Hg^{2+} em solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para 200 ng L^{-1} (Lan e Colaboradores).

Resíduos de mercúrio solidificado/estabilizados, a lixiviação depende da forma química do composto (HgO em 1 hora satura solução; Hg^0 20% saturado em 2 horas e HgS não foi observado emissão do bloco para a solução).

Derrames de Hg^0 pode-se aspirar com capilar coletado em bomba e em seguida a pulverização e mistura com 1 a 2 % de S ou mistura contendo 0,1 % (baseado no peso do resíduo) de FeCl_2 .

Os compostos organomercuriais, como o PMA (Acetato de fenil mercúrio) o Hg fica fortemente ligado ao grupo orgânico e deve-se proceder a um pré-tratamento com NaOCl ou H_2/NaOH , liberando o Hg^0 para do composto orgânico. O composto orgânico pode ser separado da fração inorgânica.

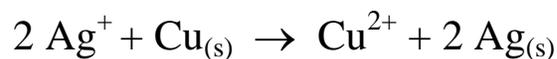
Reciclagem de resíduos de amálgama dental

O amálgama é um dos materiais mais utilizados em restaurações dentárias. Já no ano de 1826, Taveu defendia o uso da “pasta de prata” para restaurações permanentes, sendo esta constituída pela simples combinação de prata e mercúrio. Ocorre que o Hg é um metal pesado de elevada toxicidade, sendo prejudicial tanto à saúde do cirurgião dentista quanto do paciente. Essa realidade obriga que sejam tomados os devidos cuidados na manipulação desse material, uma vez que estudos comprovam que existe ingestão de mercúrio proveniente de restaurações (Ziff, 1987; Vimy et al., 1990).

Nos consultórios, para se armazenar corretamente resíduos de amálgama, a alternativa é acondicioná-los em recipientes hermeticamente fechados contendo água. Posteriormente, pode-se proceder a recuperação do Hg presente nesse material através da destilação a vácuo (Figura 1). No processo, uma amostra do resíduo é colocada em balão de Kijdal que é conectado a um kitassato, e após o aquecimento em chama (bico de Bunsen) o Hg é recuperado (cerca de 2 h de reação).

A prata pode também ser recuperada. Para isso, o resíduo proveniente da destilação é recebido em HNO_3 concentrado, formando AgNO_3 (solúvel).

Posteriormente, adiciona-se à solução lâminas de cobre, e a prata é então recuperada segundo a reação:



Os métodos são extremamente práticos e de fácil manejo, permitindo a recuperação de aproximadamente 90% do material (Pécora, 1998).



Figura 1. Sistema de destilação para recuperação de Hg proveniente de resíduos de amálgama dental (Pécora, 1998).

Reciclagem de lâmpadas fluorescentes e de vapor de Hg

A utilização de lâmpadas frias contendo Hg (lâmpadas fluorescentes e de vapor de Hg) é prática comum adotada nas dependências do CENA. Quando a

substituição de uma lâmpada se faz necessária, a unidade queimada é então encaminhada para um local apropriado, à fim de ser posteriormente descartada de maneira ambientalmente correta.

Uma lâmpada fluorescente típica é composta por um tubo selado de vidro preenchido com gás argônio à baixa pressão (2,5 Torr) e vapor de mercúrio, também à baixa pressão parcial. O interior do tubo é revestido com uma poeira fosforosa composta por vários elementos (cálcio, manganês, sódio, antimônio, cádmio, magnésio, ferro, alumínio, bário, cromo, cobre, chumbo, níquel, zinco e mercúrio). Dentre esses vários elementos, o Hg merece atenção especial, devido a sua elevada quantidade e potencial tóxico. Uma lâmpada fluorescente de 40 W e 1,22 m de comprimento apresenta, em média, 21 mg de Hg, sendo que 0,2 % desse total está na forma elementar (Raposo et al., 2000). O tubo usado numa lâmpada fluorescente padrão é fabricado com vidro, similar ao que é utilizado para a fabricação de garrafas e outros itens de consumo comum. Os terminais da lâmpada são de alumínio ou plástico, enquanto os eletrodos são de tungstênio, níquel, cobre e ferro.

Visando destinar adequadamente cerca de 3000 unidades de lâmpadas, procedeu-se o envio destas para a Apliquim Tecnologia Ambiental, empresa especializada na reciclagem de lâmpadas. No processo utilizado, as lâmpadas são descontaminadas e o mercúrio absorvido é reciclado, garantindo o gerenciamento correto do passivo ambiental e o reaproveitamento total dos materiais da lâmpadas, incluindo o vidro e o alumínio (bases).

Após serem efetuados os procedimentos de reciclagem pela empresa contratada, é emitido certificado de descontaminação das lâmpadas (termo de responsabilidade).

Classe B: Solventes orgânicos e soluções de substâncias orgânicas que não contenham halogênios.

FENOL: Pode ser degradado com o emprego da fotocatalise heterogenia utilizando-se de UV/TiO₂. Detalhes são apresentados no item relacionado com Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Um processo químico empregando o reagente de Fenton: Fenol (47 g) em balão de 2 litros (fundo chato) com 3 bocas, com agitador, funil gotejante e termômetro. Adicionar 23,5 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e ajustar o pH na faixa de 5 a 6 com H_2SO_4 . O pH ideal da reação é na faixa de 3 a 4, mas como ocorre a formação de ácidos no processo deve-se iniciar a reação com pH pouco maior. Adicionar lentamente 410 mL de H_2O_2 30 % (m/m), com constante agitação, durante 1 hora. **IMPORTANTE:** A ordem é importante pois se H_2O_2 e FeSO_4 forem colocados pré-misturados ocorre uma explosão violenta. A temperatura deve ser mantida na faixa de 50 a 60°C, ajustando a velocidade de adição ou utilizando banho de gelo. Manter a agitação por mais 2 horas até a temperatura atingir 25 °C. Deixar a solução repousar por uma noite e descartar em pia, seguida de muita água.

Etanol, Acetona, Metanol podem ser recuperados por processo de destilação, utilizando-se de um destilador a pressão reduzida (destilador rotativo á vácuo). No CENA, recupera-se esses compostos provenientes de várias linhas de pesquisa e determinações analíticas (HPLC, Purificação de uréia; síntese de aminoácidos, banhos criogênicos, entre outros) e reutiliza-os no Laboratório de Isótopos Estáveis.

Solução de Formoldeído (Formol) – EPI's (Luvas butílicas, óculos e jaleco).

Para grandes quantidades pode-se enviar para reciclagem ou eliminação por tratamento térmico (incineração).

Quantidades menores: Agitando sempre a solução adicionar, lentamente, formol diluído (relação 10:1 de água e formoldeído, ex: 10 mL de água e 1 mL de formol) à excesso de hipoclorito de sódio/alvejante doméstico (25 mL de alvejante para 1 mL de formoldeído). Misturar por cerca de 20 minutos e proceder ao descarte na pia.

Aminas aromáticas

Compostos extremamente tóxicos (carcinogênicos), com pouca solubilidade em água fria, porém solúveis em água quente, ácidos e solventes orgânicos. A decomposição depende da estrutura da amina. Para aminas simples, a destruição poderá ser realizada pela oxidação empregando KMnO_4 em meio ácido (H_2SO_4). No processo adiciona-se cerca de 0,2 mol de KMnO_4 para 0,01 mol de amina em H_2SO_4 2 mol L^{-1} , em sistema de exaustão por período de 8 a 15 horas a temperatura ambiente. Adicionar NaHSO_3 para destruir o excesso de MnO_4^- , neutralizando com NaOH , diluir e descartar na pia sob água corrente.

Dimetilsulfato e dietilsulfato

Adicionar 100 mL de amostra à 500 mL de NaOH 20 % (m/v) em um balão de fundo redondo de 1 Litro. Deixar em refluxo por 4 horas, sob agitação. Resfriar, neutralizar o produto e descartar na pia os resíduos do processo de tratamento do dietilsulfato (etanol e sulfato de sódio). O Dimetilsulfato é decomposto em metanol e sulfato de sódio e o metanol poderá ser destilado em sistema à pressão reduzida (30 mm Hg), em temperatura de 50°C . O mesmo procedimento para recuperar etanol poderá ser empregado.

Acrilamida

Deve ser manipulada com cuidado, pois é considerada uma substância neurotóxica e carcinogênica. Em grandes quantidades, aconselha-se a incineração. Para pequenos volumes: hidrolisar com NaOH , em capela (há liberação de amônia). Neutralizar a solução e descartar na pia seguida de muita água.

Tiouréia (H_2NCSNH_2) – Cancerígena em animais

Tiouréia (Tiocarbamato) na presença de H_2O_2 e HNO_3 pode formar peróxido sólido que decompõe violentamente. Reage violentamente com oxidantes fortes e ácidos fortes. Adicionar água suficiente para dissolver o sólido. Adicionar cerca de 100 mL

de NaOCl (5 % m/v) para cada 1 g de tiouréia. Deixar em repouso a noite e descartar o líquido no esgoto.

Ácido oxálico (HOCCOOH), oxalato de sódio e cloreto de oxalila

Utilizar luvas de borracha nitrílica, jaleco e proteção para os olhos. O ácido oxálico é explosivo (140 °C) na presença de prata. Em solução de cloreto de sódio, resulta na formação de dióxido de cloro explosivo.

Para trata-lo, adicionar ácido oxálico ou oxalato de sódio (5g) à 25 mL de ácido sulfúrico concentrado em um frasco de 100 mL de fundo chato. Aquecer a mistura na faixa de 80 – 100°C com auxílio de uma manta, por um período de 30 minutos. A reação entre os compostos seria:



O ácido sulfúrico obtido pode ser reutilizado novamente para o mesmo procedimento ou para outras finalidades (neutralização de álcalis, tratamento de soluções amoniacais, entre outros).

Azida de sódio (NaN₃)

Adicionar cuidadosamente nitrato cérico amoniacal 5,5 % (no mínimo 4 vezes o volume da solução de azida) e agitar durante uma hora. Se a solução permanecer na cor laranja de nitrato de amônio, um excesso está presente e a azida foi completamente destruída. Descartar a solução no ralo com pelo menos 50 vezes seu volume de água. Manusear o resíduo sólido como resíduo comum.

Teste para verificar se a azida foi destruída: colocar uma gota da solução a ser testada na depressão de uma placa de observação e colocar 1 ou 2 gotas de HCl diluído. Adicionar uma gota de solução de clorito de ferro (Fe(ClO₂)₃) e aquecer a placa de observação. A cor vermelha indica ácido hidrazóico e decomposição incompleta.

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)

(Benzopirina - BP; benzoanthraceno-BA; bromometilbenzoanthraceno – B-r-MBA; entre outros) – Compostos com alto ponto de ebulição e solúveis em muito solventes orgânicos (benzeno, tolueno, ciclohexano; entre outros), mas pouco solúveis em água (mg L⁻¹). Compostos como BP; BA e BrMBA causam câncer em experimentos com animais.

PAHs - Podem ser destruídos pela oxidação com KMnO₄ em H₂SO₄ ou por dissolução em H₂SO₄ concentrado (eficiência de destruição de 99 % dos casos avaliados)

Para cada 5 mg de PAH adicione 2 mL de acetona e assegure-se que o PAH foi completamente dissolvido, incluindo algum PAH que possa ter ficado aderido na parede do reservatório. Para cada 5 mg de PAH adicione 10 mL de solução 0,3 Mol L⁻¹ de KMnO₄ em solução 3 Mol L⁻¹ de H₂SO₄ (recentemente preparado) e agite a mistura por cerca de 60 minutos. A cor púrpura deve ser mantida durante este tempo de reação. Se isso não ocorrer adicione mais KMnO₄ até que a cor púrpura permaneça por 1 h. Ao final da reação descolorir com NaHSO₃ adicionando base forte (KOH 10 M), diluir com água, filtrar e remover MnO₂.

Tratamento de Xilol

O processo a ser empregado no tratamento do xilol é a destilação, baseada na diferença dos pontos de ebulição dos líquidos que constituem a mistura que se deseja separar. Considerando o comportamento de um par de líquidos sob destilação (A e B), se a mistura dos dois líquidos for aquecida, a pressão de vapor se eleva até que seja igual à pressão atmosférica, e a ebulição inicia-se. A composição do vapor destilado primeiro é mais rica no componente de ponto de ebulição mais baixo da solução original (A); à medida que avança a ebulição, o resíduo torna-se cada vez mais rico no componente de ponto de ebulição mais alto (B), conseqüentemente, o ponto de ebulição se elevará e a composição do resíduo

mudará gradativamente, assim como a do destilado. A destilação efetua, assim, uma separação parcial dos dois líquidos e é claro que, por destilação repetida, uma separação quase completa dos dois componentes poderá ser feita. Uma coluna de fracionamento é projetada para fornecer uma série contínua de condensações parciais de vapor e vaporizações parciais do condensado e seu efeito é realmente similar a certo número de destilações separadas.

Na destilação de xilol são utilizados sistemas de destilação compostos por colunas de vigreux (Figura 2) que permitem a separação do resíduo originalmente formado por água, detergente, parafina, etanol e xilol. Inicialmente, há a retirada da fração contendo etanol à temperatura de 75 a 78°C, uma fração de água com detergente próximo a 110°C e finalmente o produto a 135-138°C referente ao xilol. (mistura de orto/meta e para-xilol).



Figura 2. Sistemas de destilação de xilol contendo manta aquecedora, balão e coluna de vigreux (Fonte: Alberguini & Rezende, LRQ/HU/IQSC-USP).

Após a destilação, o material é caracterizado por medidas físico-químicas (índice de refração, espectroscopia ultravioleta e infravermelho) e pode retornar à unidade para reutilização. A fração que contém álcool, quando adicionada de 20% de xilol, é utilizada pelas oficinas de manutenção nos serviços de limpeza, constituindo-se em uma espécie de thinner. Esse “thinner” assim obtido tem a grande vantagem em relação ao comercial de ser isento de benzeno. A parafina residual deve ser disposta como resíduo sólido (8g em 10 litros de xilol recuperado).

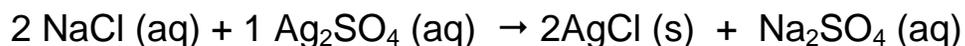
Classe C: Resíduos de sais metálicos regeneráveis, sendo que cada metal deve ser recolhido separadamente (Ag, Cu, Au, Pt, entre outros).

Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos – Bendassolli, J.A.; Tavares, G.A.; Ignoto, R.F.; Rosseti, A. L. R. M. Química Nova, 2003, 26, n.4, 578.

Reciclagem de cobre proveniente de analisador automático de carbono e nitrogênio – Bendassolli, J.A.; Mortatti, J.; Trivelin, P.C.O.; Ignoto, R.F.; Bonassi, J.A.; Tavares, G.A. Química Nova, 2002, 25, n.2, 312.

Outras formas de recuperação de resíduos contendo metais regeneráveis:

Resíduo de Ag_2SO_4 (Redução à Ag^0): No processo, pode utilizar-se de solução saturada de NaCl (200 g L^{-1} de NaCl) para precipitar a prata, ocorrendo a reação:



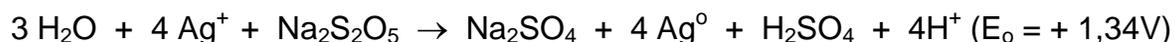
Deve-se ressaltar, entretanto, que a adição de excesso de NaCl pode solubilizar o precipitado, devido a formação de complexos entre o cloro e a prata (AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}).

Ao precipitado de AgCl, adiciona-se solução de NaOH 5 mol L⁻¹, com agitação e constante aquecimento até a ebulição (98°C), promovendo-se a reação:



O Ag₂O, em meio básico e com adição de açúcar, sob aquecimento, oxida a sacarose formando como produto final CO₂, havendo a formação intermediária dos ácidos levulínico e fórmico, sendo a prata reduzida à prata metálica. A prata assim obtida, filtrada, exaustivamente lavada com água destilada e, depois de seca, pode ser reutilizada. Na prata produzida pode-se adicionar HNO₃ concentrado em quantidade estequiométrica. A mistura é aquecida e filtrada, sendo que o filtrado é concentrado e resfriado em banho de gelo para precipitar o AgNO₃.

Resíduo contendo AgNO₃: Pode-se adicionar a solução de AgNO₃ metabissulfito sólido até completa redução da prata (60 °C) e pode-se centrifugar em seguida. A redução da prata se dá pela reação:



Recuperação de prata de radiografias:

Recuperação de prata de radiografias: uma experiência usando recursos caseiros – Kuya, M K. Química Nova, 1993, V. 16, n.5, 474.

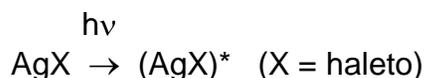
Recortar chapas de Raio X ou outros em pequenos pedaços, perfazendo uma área total de 2,5 m². Em recipiente plástico de boca larga (ex: baldes de plásticos) de dimensões adequadas, a chapa a ser processada. Colocar solução de alvejante comercial à base de hipoclorito, diluído em água numa proporção aproximada de 3:2. Faça a imersão das chapas de forma que não grudem entre si (coloca-as na posição

vertical, pendurando-as em um suporte tipo varal usando pegadores de roupa ou furando as extremidades dos filmes e amarrando com barbante de nylon. As chapas mergulhadas na solução são movimentadas para cima e para baixo segurando-se as pontas do barbante. Desta forma, em pouco tempo (poucos minutos) consegue-se o desprendimento da gelatina contendo prata. Se restar algum material aderido à placa de plástico da chapa, esfregar a chapa utilizando luvas de borracha nitrílica (a base do chapa - plástico - pode ser reciclada). Após 24 horas a lama estará sedimentada. Inicialmente escura, observa-se que esta vai clareando devido a transformação da prata em AgCl (ação oxidante do hipoclorito). Na lama, após separar a solução (que poderá ser reutilizada, após adição de um pouco mais de NaOCl), tem-se cloreto de prata e alguma prata que não foi oxidada, além de seu óxido (meio alcalino do alvejante) e de material orgânico ainda não hidrolisado. Transferir o lodo para uma panela que possa ser descartada, usando água para a transferência. Coloque ao equivalente a uma colher de sopa de hidróxido de sódio, duas colheres de açúcar de mesa e ferva durante 30 minutos. Se ocorrer projeções durante o aquecimento, utilize um pouco de vinagre ou limão (manter o recipiente parcialmente fechado durante a fervura, colocando água para recompor as perdas de vapor). Ao final, a prata pode ser separada, pois fica aglomerada como um material denso, que deve ser lavado com muita água, podendo a prata utilizada para diversas finalidades.

Informações adicionais: Radiografias e filmes branco e preto – são fundamentalmente constituídos de uma base plástica (poliéster, celulóide, outros) coberta por uma fina dispersão de haletos de prata, em gelatina, formando a emulsão sensível à radiação. A exposição da emulsão à radiação provoca uma reação fotoquímica na superfície do cristal do haleto de prata, formando o que é chamada de imagem latente. A chapa impressionada é tratada com revelador, uma solução alcalina contendo um redutor orgânico fraco (metol, pirogalol ou hidroquinona), que transforma a imagem latente em uma imagem de prata metálica visível, que permanece na base do filme. O restante da prata que continua no filme como haleto de prata é retirado pelo fixador, cujo constituinte principal, o tiosulfato de sódio, retira o haleto de prata pela sua ação complexante. Assim, os sais de prata

não expostos e não revelados são dissolvidos pelo fixador e retirados da emulsão. A imagem de prata metálica permanece no filme, formando uma área negra na chapa. As reações principais que ocorrem no processo podem ser assim fundamentadas:

a) exposição à radiação (formação da imagem latente)



b) Revelação (supondo hidroquinona como redutor)



C) Fixação



Prata: a concentração em negativos de filmes branco e preto é de cerca de 0,5 g m⁻² e pode aumentar de um fator de 10 em radiografias processadas. Outra fonte importante de prata são as soluções de fixadores que podem conter de 2 a 8 g L⁻¹.

Classe D: Solventes orgânicos e soluções orgânicas que contenham halogênios

Solventes halogenados como diclorometano, tetracloreto de carbono e tricloroetileno podem sofrer tratamento pelo processo de fotocatalise heterogênea (emprego de um semiconductor – TiO₂, por exemplo) cujos fundamentos serão descritos adiante. Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática (necessidade de fontes artificiais de radiação ultravioleta; dificuldade de penetração da radiação no meio reacional; dificuldades na separação dos fotocatalisadores – finas suspensões; dificuldade na implementação de sistemas contínuos em grande escala) que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Em escala

laboratorial, o processo pode ser eficiente tomando-se o cuidado de não obter produtos de degradação ainda mais tóxicos que os precursores.

Outros exemplos: Iodometano (CH_3I), poderoso narcótico e anestésico; 2,2,2-Tricloroacético ácido ($\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$), corrosivo para peles, olhos e mucosas; 2-cloroetanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{ClN}$), teratogênico e causa efeito no SNC e pulmões; Clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), teratogênico e poderoso narcótico; Diclorotolueno ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), lacrimante irritante para pele e causa depressão no SNC; Clorofenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$); 2-Bromoetilamina ($\text{C}_2\text{H}_6\text{BrN}$), entre outros.

Tratamento: 1mL de composto halogenado adicionar 25 ml de $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH etanol (79 g de KOH e 315 mL de etanol) com refluxo e agitação por duas horas.

Exemplo: $\text{CH}_3\text{I} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{etanol}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{KI}$ - reação frasco de 3 bocas

BROMETO DE ETÍDIO

No caso de grandes quantidades do composto, coloque-o em um recipiente separado e rotulado para eliminação por incineração, caso seja possível (disponibilidade de empresas incineradoras licenciadas que recebam o composto). As soluções diluídas devem ser desativadas e neutralizadas antes de serem descartadas em pia sob grande fluxo de água corrente. A desativação pode ser confirmada usando a luz UV (detectar fluorescência).

Dois diferentes métodos de desativação podem ser utilizados:

Método de Armour: Embora seja simples é bastante controverso, pois se acredita que a reação de desativação produza produtos e subprodutos poluentes. Usar luvas, roupas e óculos de proteção. Trabalhar na capela.

A uma solução de 34 mg de brometo de etídio em 100 mL de água, são adicionados 300 mL de alvejante caseiro. A mistura deve ser agitada à temperatura ambiente por quatro horas e colocada em repouso por 2-3 dias. Ajustar o pH a 6-8 com hidróxido de sódio. Descartar na pia.

Método de Lunn e Sansone: Para cada 100 mL da solução do brometo de etídio adicionar ácido hipofosforoso 5%. Adicionar 12 mL de NaNO_2 (nitrito de sódio) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Agitar e deixar em repouso por 20 horas. Ajustar o pH a 6-8 com hidróxido de sódio. Descartar na pia.

Classe E: Líquidos contendo metais pesados

Requerem tratamento especial pela alta toxidez e rigidez da legislação vigente. A remoção de metais de soluções com agentes precipitantes com acerto de pH conveniente (Figura 3 e Tabela 1).

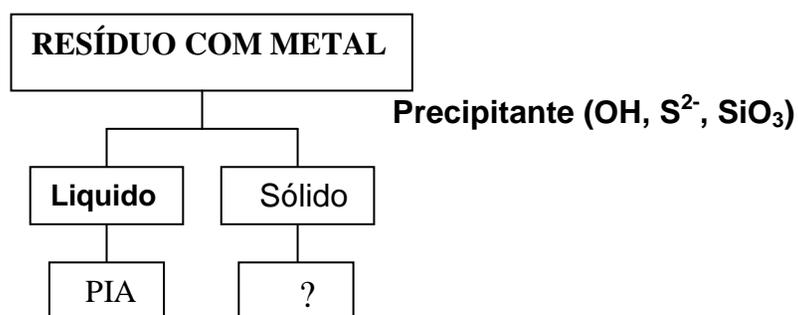


Figura 3. Fluxograma do procedimento para tratamento de resíduos contendo metais pesados.

1) SAIS DE CHUMBO – Provoca alterações no sistema nervoso central, interfere na rota metabólica provocando anemias e é teratogênico para a mulher na fase de gestação.

Tratamento com Na_2SiO_3

Solução 0,1% de metasilicato de sódio (sob agitação em solução contendo sais de chumbo) → pH em torno de 7,0 com H_2SO_4 2 mol L^{-1} → solução em repouso por

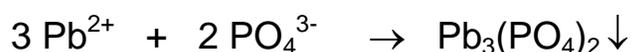
uma noite → Filtra-se (ou evapora-se em capela) e coleta-se o material sólido, testando o sobrenadante → Disposição final.



Soluções aquosas contendo Pb também podem ser tratadas com hidróxido de sódio. Inicialmente ajusta-se o pH na faixa de 7 a 8 com solução de NaOH 10 % m/v. Desta maneira o Pb é precipitado na forma de hidróxido ($\text{Pb}(\text{OH})_2$). Deve-se evitar um excesso da base, ainda que local, para que parte do Pb não se dissolva como complexo $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. Para evitar a perda de Pb na solução de descarte, pode-se adicionar carbonato de sódio à solução de NaOH. Da mesma forma, soluções contendo Zn e Cr podem formar hidroxicomplexos solúveis.

Tratamento com $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Misture a solução contendo não mais que 1000 mg L^{-1} de Pb^{2+} com igual volume de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de dihidrogênio fosfato de potássio ($\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$). Permitir que a mistura fique em repouso por 1 hora, filtrar, cheque o filtrado para verificar a descontaminação e descartar. A determinação da concentração de chumbo pode ser realizada por espectroscopia de absorção atômica. Chumbo pode ser determinado observando a precipitação na forma de sulfeto (PbS). Misture 1 mL da solução a ser testada com 1 mL de solução 1 % m/v de Na_2S . Uma concentração de mais de 10 mg L^{-1} de Pb fornece um precipitado marrom, entretanto 6 mg L^{-1} de Pb não apresenta precipitado (limite para descarte $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb – CONAMA 20 de 18 de junho de 1986).



2) SAIS DE CÁDMIO – Extremamente tóxico, principalmente se entrar no organismo via respiratória. A inalação de 40 mg, com retenção de 04 mg nos pulmões, pode ser fatal. Partículas muito finas no ar formam mistura inflamável.

Solução 0,1% de metasilicato de sódio (sob agitação em solução contendo sais de cádmio) → ajuste pH em torno de 7,0 com H_2SO_4 2 mol L^{-1} → **Aquecimento a 80 °C por 15 minutos** (solução em repouso por uma noite) → Filtra-se (ou evapora-se em capela) e coleta-se o material sólido, testando o sobrenadante → Disposição final.



3) SAIS DE ANTIMÔNIO – (Sb^{+3} e Sb^{+5}) – A maioria dos compostos solúveis de antimônio são cristais ou pó incolores. Todos os compostos solúveis de Sb podem ser considerados venenosos quando levados à boca e alguns causam irritação na pele e dermatites. Os compostos insolúveis (óxidos e sulfetos) não são tóxicos. Mistura de cloratos, sulfetos, cianetos ou tiocianatos explodem.

Tratamento: Solução 0,1% de metasilicato de sódio (sob agitação em solução contendo sais de antimônio) → ajuste pH em torno de 7,0 com H_2SO_4 2 mol L^{-1} → **Aquecimento a 80 °C por 15 minutos** (solução em repouso por uma noite) → Filtra-se (ou evapora-se em capela) e coleta-se o material sólido, testando o sobrenadante → Disposição final.



4) SAIS DE BÁRIO – Todos os compostos solúveis de bário (menos sulfato de bário) são venenosos se ingeridos (usar luvas de borracha nitrílicas, óculos e jaleco). Cloreto de bário não é inflamável ou explosivo, mas durante a combustão ou decomposição térmica pode haver formação de HCl e fosgênio (tóxico – COCl_2).

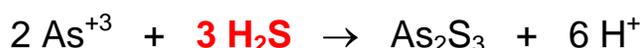
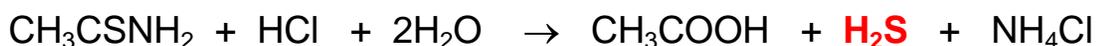
Tratamento:

Adição sob agitação, solução 10% de sulfato de sódio → repouso → verificar se precipitação foi quantitativa → filtra-se (sobrenadante diluído em 50 vezes → pia) ou evapora em capela.



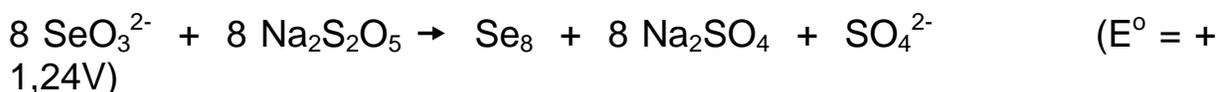
5) SAIS DE ARSÊNIO – A maioria dos compostos de arsênio são pós ou cristais incolores, inclusive arsenitos e arseniatos de alguns metais.

Tratamento: Adição de solução de HCl na solução contendo arsênio → aquece-se a ebulição → adição de solução 1% de tioacetamida (sob agitação e ebulição por 20 minutos) → teste no líquido sobrenadante (CH_3CSNH_2 – Precipitação) → Neutraliza-se com solução de NaOH → filtra-se o precipitado → sobrenadante descarte (fator diluição 50) → sólido aterro.

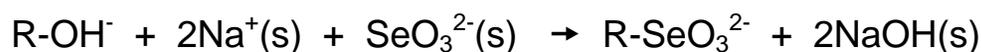


6) RESÍDUOS CONTENDO SELÊNIO (Selenito de Sódio (Na_2SeO_3))

6.1. Tratamento químico: Adiciona-se vagarosamente $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sólido, sob agitação magnética à temperatura ambiente até completa redução do selênio (testar com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ no sobrenadante). O precipitado pode ser vermelho (Se_8) ou vítreo (preto, outra forma alotrópica), pode ser centrifugado e lavado com água até pH neutro, podendo ao final ser seco em estufa a 150°C por 1h. A redução do selênio processa-se segundo a reação (Afonso et al., 2003).



6.2. Tratamento físico-químico (CENA): Soluções residuais (1000 litros) contendo selênio com concentração na faixa de 1 a 16 mg L⁻¹ de Se, na forma de selenito de sódio, foi realizada a pré-concentração em resina aniônica grupo forte (amônio quartenário). Após eluição do selenito dos sítios ativos da resina com sulfato, pode-se realizar a co-precipitação do selênio com Na₂S (78 g L⁻¹) e FeCl₃. As reações que ocorrem no processo físico (troca iônica) são:



R: Fase Resina e (s): Fase Solução

Ajusta-se o pH do resíduo contendo sais de Se(IV) em 7 e adiciona-se solução de sulfeto de sódio 1 mol L⁻¹, sendo o pH ajustado a neutralidade com solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹. Separa-se o precipitado por filtração ou decantação, podendo utilizar centrífuga. A solução sobrenadante deve ser testada (Na₂S, gotas da solução final) e descartada (pode-se utilizar uma trompa hidráulica para esta finalidade).

7. SAIS DE NÍQUEL

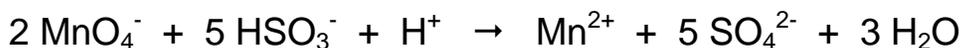
Precipita-se com hidróxido na faixa de pH de 7 – 8 → teste sobrenadante com solução 1% de dimetilgloxima em 1-propanol; cor vermelha indica presença de Ni e deve-se repetir o procedimento e filtrar a solução. O sólido formado (Ni(OH)₂) deve ser armazenado em recipiente de plástico e o líquido, após neutralização com solução de HCl, pode ser descartado na pia.



8. Solução de Permanganato de Potássio (KMnO₄)

Oxidante muito forte e reage violentamente com algumas substâncias redutoras enérgicas. Risco de explosão na presença de ácido acético ou anidrido acético. A mistura de solução 0,5 % (m/v) de KMnO₄ com nitrato de amônio explode (7 horas após adição). O tratamento deve ser executado em capela utilizando-se de óculos de proteção, jaleco e luvas de borracha nitrílica.

Solução 5 % (m/v) – Para cada 10 mL da solução de KMnO₄ adicionar uma gota de ácido sulfúrico concentrado. Em um sistema de exaustão, lentamente e com agitação adicione solução 10 % (m/v) de bissulfito de sódio até o desaparecimento da cor da solução do permanganato (marrom) e o precipitado de MnO₂ se forme. Em torno de 13 mL de solução 10 % de NaHSO₃ é requerida para cada 10 mL de KMnO₄. Neutralize a solução com carbonato de sódio, se necessário, e descarte a solução descolorida na pia com água corrente (testar solução antes do descarte).



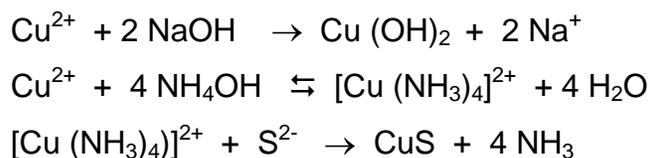
Para testar a presença de oxidante no filtrado adicione poucas gotas para igual volume de KI 10 % (m/v). Acidifique com solução 1 mol L⁻¹ de HCl e uma gota de amido como indicador. O aparecimento de coloração azul indica a presença de oxidante e o procedimento deve ser repetido.

9. Resíduos de Cobre

O tratamento químico de íons cuproso (Cu¹⁺) e cúprico (Cu²⁺), na forma de hidróxidos, é uma alternativa devido a insolubilidade do hidróxido formado. No caso de soluções contendo íons cuproso, adicionar NaOH à solução até pH 9,0 e filtrar, guardando o sólido em frasco de plástico, enquanto o filtrado pode ser depositado na pia. Com relação a soluções de íon cúprico, adicionar NaOH até pH 7, filtrar e descartar o filtrado. Após o tratamento químico adequado a solução contendo o

precipitado de cobre pode ser levada para um sistema de filtro prensa que retém o sólido em placas com baixa umidade. O funcionamento do sistema de filtro prensa pode é discutido no processo de tratamento de resíduos de cromo.

Deve-se mencionar, porém, que na presença de sais de amônio a precipitação de cobre com NaOH não é eficiente, devido a formação de aminocomplexos solúveis de cobre. Nesta situação, pode-se adicionar excesso de sulfeto de sódio para que o restante do cobre possa ser precipitado como sulfeto. As reações que ocorrem no processo de precipitação de cobre na presença de sais de amônio são:



10. SAIS DE CRÔMO

$\text{Cr}(\text{OH})_6$ é solúvel e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é insolúvel \rightarrow reduzir Cr(VI) a Cr(III) \rightarrow $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou Sulfato ferroso/Sulfeto de sódio.

Os resíduos contendo Cromo, identificados nos laboratórios e depósito de resíduos químicos do CENA/USP, são:

a) solução residual gerada no procedimento de determinação de biomassa C em material vegetal - solução extremamente ácida contendo entre 100 e 500 mg L⁻¹ de Cr total, resultante de metodologia titulométrica (Vance et al., 1987). Essa solução contém outras substâncias químicas, como os ácidos sulfúrico e fosfórico, e sulfato ferroso amoniacal.

b) solução sulfocrômica residual - solução utilizada na lavagem de materiais de laboratório, contendo até 18 g L⁻¹ de Cr total, na forma de dicromato de potássio, solubilizado em ácido sulfúrico.

c) solução de dicromato de potássio - solução preparada para uso em procedimentos analíticos, identificada no depósito de resíduos químicos, contendo até 100 g L^{-1} de Cr total (forma de dicromato de potássio).

d) solução residual gerada no procedimento FIA (análise por injeção em fluxo) de determinação de bromo em aminoácidos - solução contendo aproximadamente 2 g L^{-1} de Cr total, contendo ainda ácido sulfúrico e traços de cobalto, resultante de metodologia em fase de desenvolvimento no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP.

A metodologia empregada para o tratamento de cromo nas soluções supracitadas foi sugerida por Lunn & Sansone (1989). O princípio baseia-se na redução de Cr (VI), que é um oxidante, para Cr (III), usando metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), seguido de neutralização com hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Nos ensaios realizados, a eficiência da remoção de cromo após redução com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi comparada à obtida com dois outros reagentes sulfurosos: o bissulfito de sódio (NaHSO_3) e o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Foram empregadas inicialmente 3 g de cada reagente para tratamento de 1 g de Cr total nas soluções residuais. Para verificar a presença de Cr (VI) após a adição do redutor e agitação por 1 hora, promoveu-se a reação entre algumas gotas da solução tratada e igual volume de solução de KI 10 g L^{-1} . O surgimento de coloração escura indica presença de Cr (VI), havendo então a necessidade de se adicionar mais solução redutora até que o resultado do teste seja negativo.

Na etapa de neutralização das soluções residuais tratadas, empregou-se solução 18 mol L^{-1} de NaOH, ao invés da outra base sugerida ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), devido à maior disponibilidade deste reagente em grau técnico na instituição (redução de custo). O pH das soluções tratadas foi ajustado para valores entre 9 e 10, e as soluções deixadas decantar por 24 h.

Em seguida, o sobrenadante foi retirado por sifonação e o restante do volume filtrado em papel de filtro. A solução tratada foi analisada quanto à presença de Cr empregando a metodologia espectrofotométrica da difenilcarbazida (APHA, 1985). Nesse procedimento, solução contendo Cr (até $100 \mu\text{g}$) era inicialmente acidificada (pH ~ 1) com H_2SO_4 , aquecida à ebulição e oxidada com algumas gotas de solução

40 g L⁻¹ de KMnO₄. O excesso de KMnO₄ era reduzido com solução 5 g L⁻¹ de NaN₃ e, após resfriamento, adicionavam-se 5 gotas de H₃PO₄, completando-se o volume para 100 mL em balão volumétrico. Por fim, promovia-se a reação da solução contida no balão volumétrico com 2 mL de solução 5 g L⁻¹ de 1,5 difenilcarbazida (dissolvida em acetona p.a.). As leituras das absorbâncias foram realizadas em espectrofotômetro Femto modelo 700S, em comprimento de onda de 540 nm, 10 minutos após a reação.

Atualmente, o laboratório de tratamento de resíduos do CENA dispõe de um filtro prensa (Figura 4) que trabalha a pressão de 0,8 MPa e fluxo de filtragem de 2 L/min. Com o filtro prensa é possível realizar a secagem do material precipitado (Cr(OH)₃) imediatamente após o processo químico (reação de oxi-redução e precipitação em meio básico) ter sido concluído.

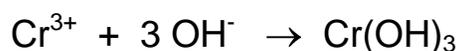
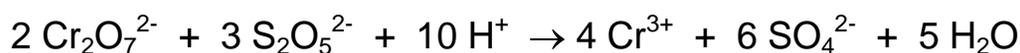


Figura 4. Filtro prensa disponível no CENA para filtração de metais pesados precipitados

Metabissulfito de Sódio (Na₂S₂O₅)

pH abaixo de 3 com solução 3 mol L⁻¹ de H₂SO₄ → Adição Na₂S₂O₅ sob agitação e deixa-se reagir por algum tempo → pH elevado a 9,5 com NaOH ou Ca(OH)₂ → repouso por 1 semana e realizar decantação → testar líquido sobrenadante → neutralizar líquido sobrenadante e descartar → sólido em depósito apropriado.

O excesso de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) pode ser eliminado com a acidificação do resíduo com H₂SO₄, de acordo com a reação:



O enxofre pode ser retirado da solução por filtração, seco em estufa e reaproveitado em outros processos (síntese de uréia no laboratório de Isótopos estáveis).

Sulfato ferroso e Sulfeto de sódio

pH na faixa de 7,5 a 8,5 → adição de sulfato ferroso e sulfeto de sódio sob agitação e deixa-se reagir por um período → ajuste do pH à 9,5 com NaOH → repouso por uma noite → filtra-se ou decanta-se → testar sobrenadante → neutralizar líquido sobrenadante e descartar → sólido em depósito apropriado.

Resíduo contendo CrO₃

Tratar 5 g de CrO₃ em 100 mL de água, acidificar a solução com ácido sulfúrico 3 mol L⁻¹ até pH de aproximadamente 1,0. Sob agitação, adicionar aproximadamente

20 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Neutralizar com Na_2CO_3 , e após alguns minutos obtêm-se um precipitado azul cinzento, esperar decantar e testar o sobrenadante.



SOLUÇÃO SULFOCRÔMICA: Deve ser evitada para limpeza de vidraria nos laboratórios. O Cromo (VI) presente na solução é, comprovadamente, cancerígeno em humanos e acumula-se no meio ambiente. A solução sulfonítrica (1 a 2 partes de ácido sulfúrico para 3 partes de ácido nítrico) ou solução alcoólica de hidróxido de potássio 5%, (5g de KOH em 100 mL de etanol) pode substituir em muitos casos a sulfonítrica. Neste caso, não se deve deixar a vidraria em contato com a solução por muito tempo (máximo de 10 min); em seguida, lavar com água em abundância e antes de passar água destilada, enxaguar com ácido (HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) para neutralizar as paredes do vidro.

O tratamento de 1 litro de sulfocrômica velha por adição de volumes da base, redutor e mesmo de água poderia gerar até 20 litros de resíduo. O uso de reagentes sólidos evita este aumento significativo de volume. Para o tratamento da solução sulfocrômica pode-se empregar carbonato de sódio e bissulfito de sódio sólidos. O carbonato seria para elevar o pH e o bissulfito para reduzir Cr (VI) para Cr (III) e ainda consumir os íons H^+ do meio. Desta forma pode-se tratar 10 litros de solução sulfocrômica com 2 kg de carbonato de sódio e 1 kg de bissulfito de sódio.

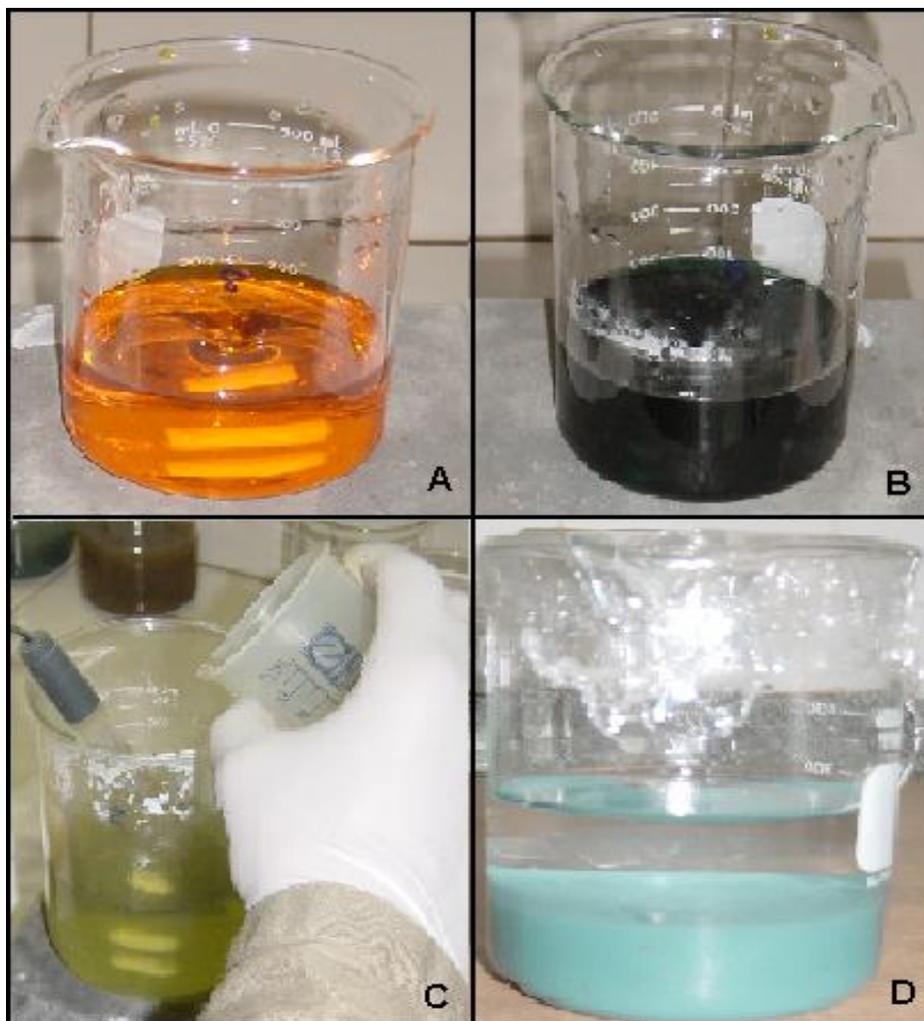


Figura 5 – Etapas do tratamento de solução residual de $K_2Cr_2O_7$: A–antes do tratamento (diluído); B–adição do redutor; C– ajuste do pH (9 – 10); e D–decantação.

Solução de Cromato (K_2CrO_4)

Usar óculos de proteção, jaleco e luvas de borracha nitrílica. Para cada 2 g de cromato de potássio, adicionar cerca de 100 ml de água. Acidificar a solução com 55 mL de 3 mol L^{-1} de H_2SO_4 . A cor da solução é laranja. Sob agitação, adicione tiosulfato de sódio (cerca de 10 g). A solução fica com coloração azul e turva. Após todo o $Na_2S_2O_3$ ter solubilizado, neutralizar a solução com carbonato de sódio (cerca de 10 g). Ocorre a floculação e precipitação de um composto azul acinzentado ($Cr(OH)_3$). A mistura pode ser filtrada imediatamente utilizando-se de um filtro prensa ou

Tabela 1. Remoção de metais de líquidos de descarte

METAL	Processo de remoção	Concentração final mg L ⁻¹
Arsênio	Precipitação com S ²⁻ , pH 6,0 – 7,0; adsorção com carvão em baixas conc; Coprecipitação com Fe(OH) ₃	0,05 0,06 0,05
Bário	Precipitação com SO ₄ ²⁻ ou CO ₃ ²⁻	5,0
Cádmio	Prec. em pH 10,0 como Cd(OH) ₃ ou com pH 7,0 com sol. de Na ₂ SiO ₃	0,10 0,05
Chumbo	Precipitação como Pb(OH) ₂ ; Pb(OH) ₃ Ou como PbS	0,5
Crômio (III)	Precipitação com OH ⁻	2
Mercúrio	Precip. Com S ²⁻ ou coprecipitação com Fe(OH) ₃ ou Al(OH) ₃	0,01
Selênio (II/IV)	Precipitação com sulfeto de sódio	0,05
Cromio (VI)	Redução com Na ₂ S ₂ O ₃ (pH <3) e adiciona-se NaOH para pH 9-10	0,5
Zinco	Precipitação como Zn(OH) ₂	5,0
Osmio(IV)*	OH ⁻ , S ²⁻ (pH 7-8)	-
Prata	Cl ⁻ ; OH ⁻ , S ²⁻	-
Estanho	OH ⁻ , S ²⁻	4,0
Níquel	Precipitação como Ni(OH) ₂	2,0
Cobre	Precipitação com NaOH (Cu ¹⁺ pH maior que 7 e Cu ²⁺ pH maior que 7)	1,0
Manganês sol.	Mn ²⁺ (pH >8); Mn ⁴⁺ (pH >7)	1,0
Sulfetos	Eliminação com H ₂ O ₂	1,0 mg L ⁻¹ de S

- **CUIDADO** – OsO₄ é uma substância venenosa extremamente volátil, que é formada à partir de qualquer composto de ôsmio sob condições ácidas na presença de ar
- Mais detalhes – Patterson, J. Waste Water Treatment Technology. Ann. Arbor Press Michigan, 1977, p. 65-72.

Hg⁰ – Uso em praticamente todos os lab., presente nos termômetros – evitar utilizar termômetros e estufas, fornos, incubadoras (indicadores elétricos de temperatura). Armazenar o mercúrio em frascos com água para evitar evaporação.

aguardar uma semana, quando o líquido sobrenadante pode ser eliminado (se conter menos que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr total).



Classe F: Resíduos sólidos de produtos químicos orgânicos (acondicionados em sacos plásticos ou barricas originais do fabricante)

Nesta classe de resíduo, pode-se citar as ponteiros contendo brometo de etídio, sacos plásticos contaminados, vidros quebrados e com contaminantes, luvas, entre outros. Estes materiais estão armazenados no depósito de resíduos da Instituição.

Classe G: Soluções salinas (pH 6 – 8)

O pH de soluções aquosas deve estar na faixa 6,0 – 8,0. Submeter as soluções que estejam fora desta faixa de pH a uma neutralização; somente após este cuidado descarte o resíduo.

1. Ácidos e bases (sem metais pesados)

Para sólidos ou pastas: misturar com o mesmo volume de água e na seqüência ajustar o pH entre 6 e 8, empregando uma base ou um ácido (preferencialmente fraco).

Para soluções concentradas: diluir até obtenção de solução com 50% de água.

Ajustar o pH na faixa de 6 a 8, descartando se não conter material tóxico.

Para soluções diluídas: ajustar o pH.

ácidos (clorídrico, sulfúrico, nítrico, acético, perclórico, ácidos sólidos, etc.).

OBS: Cuidado com os fosfatos que devem ser considerados poluentes, pois o fosfato contribui para a eutrofização dos rios e diminuição da oxigenação da água. A sugestão é que os tampões fosfatos sejam usados para estocagem de metais pesados: a solução de fosfato deve ter o pH elevado a 10, e depois misturado à solução com metais pesados para permitir formação do precipitado.

Neutralizar com uma base (é sugerido o emprego de uma mistura de bicarbonato de sódio + carbonato de cálcio), acertar o pH entre 6,0 e 8,0 (verificar com papel indicador ou gotas de fenolftaleína), descartar o sobrenadante na pia sob água corrente. Se sobrar material sólido, verificar se pode ser descartado no lixo, caso contrário, este deverá ser acumulado e, posteriormente, enviado para tratamento ou descarte. Lembre-se ácido forte neutraliza-se com uma base fraca.

bases (aminas, soluções de hidróxidos, soluções de alcoolatos, amônia, etc.)

Neutralizar com um ácido fraco ou diluído (ácido acético, por ex.). Acertar o pH entre 6,0 e 8,0 e descartar em pia.

Alguns compostos podem ser descartados diretamente na pia ou em lixo comum, obedecendo algumas regras gerais, que foram apresentadas, entre os compostos pode-se citar: Sílica; Sulfatos: Na, K, Mg, Ca, Sr, NH₄; Carbonatos: Na, K, Mg, Ca, Sr, NH₄; Óxidos: B, Mg, Ca, Sr, Al, Si, Ti, Mn, Fe, Co, Cu; Cloretos: Ca, Na, K, Mg, NH₄; Boratos: Na, K, Mg, Ca

Classe H: Soluções que contenham cianetos/nitrilas ou geradoras de CN

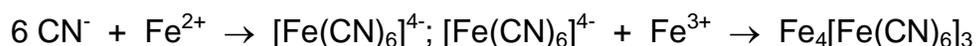
Cianetos (K, Na, entre outros) e todos os outros cianetos (nitrilas orgânicas, acetonitrila, etc) são venenos mortais e como tal devem ser manipulados ou utilizados com muito cuidado. No manuseio de compostos contendo cianeto ou geradores de cianetos utilizar sistema de exaustão eficiente e material de segurança individual adequados. Por questão de segurança operacional, com o objetivo de

evitar a geração de HCN volátil, o pH dos resíduos contendo cianetos deve ser mantido em faixa superior ao valor de equilíbrio equi-molar entre o HCN e CN a 25°C, $pK_{\text{HCN}} = 9,3$. Desta forma, recomenda-se, por segurança, conduzir as operações e armazenagem de solução, contendo CN, a pH superior a 11.

Métodos de Tratamento: (Sulfato ferroso; hidrólise básica/hipoclorito de cálcio ou sódio; peróxido de hidrogênio).

A. Método do Sulfato ferroso

Para Sólidos ou pastas: Misturar com o mesmo volume de água, adicionando 1 g de NaOH para 100 mL de solução. Adicionar 1 g de FeSO_4 para cada 0,2 g de cianeto a ser tratado, para converter o íon CN^- em ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, adicionando HCl até completa neutralização. Verifica-se uma solução clara e um precipitado, chamado azul da Prússia. O resíduo líquido pode ser descartado no esgoto comum, após teste. O sólido formado pode ser guardado para futura utilização como corante.



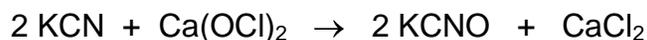
Soluções concentradas de CN – Diluir até obtenção de solução 50% (m/m) de H₂O e adicionar 1 g de NaOH por 50-100 mL de solução, utilizar método FeSO_4 .

Soluções diluídas de CN – adicionar 1 g de NaOH por 50-100 mL de solução – método do FeSO_4 .

B. Hidrólise básica com hipoclorito de cálcio.

Por questão de segurança a reação de decomposição de compostos de cianetos, deverá ser processada com solução contendo no máximo 2 % de cianeto (m/v). No processo pode-se utilizar solução de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 65 % (m/v) em meio básico

(Solução contendo 100 g L^{-1} de NaOH) para evitar HCN. As reações envolvidas no processo são:



A reação pode ser completada em 1 dia e deve-se testar a presença de cianeto na solução. Uma gota do resíduo tratado deve ser introduzido em tubo de ensaio, adicionando 2 gotas de uma solução recém preparada de sulfato ferroso 5 % (m/v), fervendo por 30 a 60 segundos em bico de bunsen e refrigerada até a temperatura ambiente e então 2 gotas de solução 1 % (m/v) de cloreto férrico é adicionada. A solução é mantida acidificada com solução de HCl 6 mol L^{-1} . Se cianeto está presente um precipitado azul é formado e mais hipoclorito de cálcio deve ser adicionado (descartar a solução com concentração abaixo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de CN).

Volumes elevados de cianeto: Pode-se empregar um reator encamisado de aço carbono de 100 L de capacidade, com revestimento de vítreo. Por motivo de segurança deve-se usar somente 80 % do volume total do reator com solução de cianeto e com concentração máxima de 2 % (m/v). Neste processo pode-se tratar uma solução contendo 1.200 g de cianeto com 3.700 de hipoclorito de cálcio (65 %) em meio básico (solução 100 g L^{-1} de NaOH). A reação pode ser processada em 24 horas realizada em uma capela de exaustão tipo "WALK IN" (Capelas especiais sem bancada tradicional).

C. Peróxido de hidrogênio

A ação do H_2O_2 sobre o cianeto livre produz o íon cianato. Este por sua vez se hidrolisa espontaneamente a íons carbonato e amônio.



Em reações análogas à cianeto livre, ciano-complexos metálicos moderadamente estáveis tais como os de Cu, Zn e Ni, são oxidados, gerando além do carbonato e amônio, hidróxidos precipitados. Deste modo alcança-se também uma remoção de metais pesados do resíduo.



onde M = Cu, Zn, Ni, entre outros.

No caso de ferro cianeto complexo, a remoção não se dá por oxidação, mas sim por precipitação de complexos insolúveis com íons de metais de transição.



Onde M = Fe, Cu, Zn, Ni, etc.

A reação de oxidação do cianeto com H_2O_2 pode ser catalisada. O íon Cu^{2+} é um dos mais eficazes catalisadores de oxidação em solução. A catalise com Cu^{2+} permite tempos de reação inferiores a 1 hora para resíduos contendo na faixa de 100 ml L^{-1} de CN inicial. A velocidade de oxidação depende das concentrações de H_2O_2 e de CN. Baixas concentrações podem tornar a reação inadequada. Além disto é importante observar se há a presença de outros produtos oxidáveis que causam o consumo paralelo de H_2O_2 .

O consumo de peróxido de hidrogênio dependerá do pH, da presença de espécies químicas catalisadoras da reação e de substâncias redutoras. Na maioria dos casos o consumo se situa entre 2,6 a 7,8 g de peróxido de hidrogênio 50 % (m/m) por grama de cianeto total.

Acetonitrila (H_3CCN) – pura ou misturada com água ou com outros solventes não halogenados

A substância química acetonitrila ou cianeto de metila, também denominada pela sigla ACN, é um produto orgânico que ocorre na forma líquida, praticamente incolor, produz vapores irritantes e de odor aromático. Esse composto químico é a mais simples nitrila orgânica que em contato com oxidantes, ácidos e aquecimento forte, pode se decompor e formar misturas explosivas.

A cromatografia líquida e alta eficiência (CLAE) é uma das metodologias mais difundidas de análise química. Normalmente os solventes utilizados nas análises apresentam razoável polaridade e boa miscibilidade em água. Entre os solventes a acetonitrila é um dos mais empregados.

Procurar, quando possível, segregar os solventes na fonte geradora (Ex: separar acetonitrila de metanol, para proporcionar o reaproveitamento do metanol). A acetonitrila não deve ser aquecida, pois o processo de decomposição térmica gera cianeto.

Uma alternativa prática e de baixo custo para tratamento da acetonitrila é a hidrólise básica. No processo adiciona-se um excesso de base (NaOH) e após a dissolução do hidróxido leva-se a mistura em um equipamento de refluxo com captação de amônia (sistema destilação por arraste a vapor para determinação de N – Kjeldahl) por aproximadamente 6 horas. O processo gera amônia e ácido acético e no final neutraliza-se a solução e descarta. A amônia pode ser recebida em solução de H_2SO_4 obtendo o sulfato de amônio que pode ser reutilizado em outros processos.

Quantidades maiores de solvente pode ser tratado na própria bombona de armazenamento (Ferreira et al., 2000). Um volume de 150 L de uma mistura de acetonitrila e água. Nas bombonas adicionou-se uma solução etanólica de NaOH (50 L, 20 % m/v) e solução saturada (65 %) hipoclorito de cálcio (45L). As bombonas foram deixadas em repouso por uma semana, e após foi possível evidenciar o total consumo da acetonitrila presente no meio reacional.

No CENA avaliou-se o tratamento da acetonitrila via hidrólise básica. Os reagentes empregados para degradação alcalina da acetonitrila e nas análises química foram: hidróxido de sódio; ácido sulfúrico; etanol; acetonitrila p.a. com prazo de validade expirado; solução residual de acetonitrila; gás nitrogênio; gelo; água desionizada e vidrarias convencionais de laboratório (béqueres, pipetas, provetas, balões volumétricos, micropipetas, etc.). A partir da acetonitrila p.a. preparou-se uma solução 60% (v/v) com adição de água desionizada, como objetivo de simular as condições de geração do resíduo nos laboratórios do CENA/USP.

Os equipamentos utilizados foram: agitador magnético Marconi MA-085; balança eletrônica digital marca And, modelo ER-182A (escala 0,0001 g); unidade de refrigeração e recirculação de água marca Biotech; medidor de pH marca Texto, modelo 252; espectrômetro de massas, modelo ANCA-GSL 20-20 da PDZ Europa, Krewe, UK.

Tratamento químico

Para viabilizar o experimento, foi dimensionado e construído um sistema especial, apresentado na Figura 6, composto por: controlador de vazão do gás (N_2) de arraste na vazão $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; manta aquecedora mantida a 80°C ; balão de reação com capacidade para 3 L; condensador de refluxo mantido a 15°C ; armadilha para retenção da amônia, contendo solução de ácido sulfúrico. O tratamento foi baseado na reação de decomposição da acetonitrila em meio alcalino conforme a eq. (3.1).

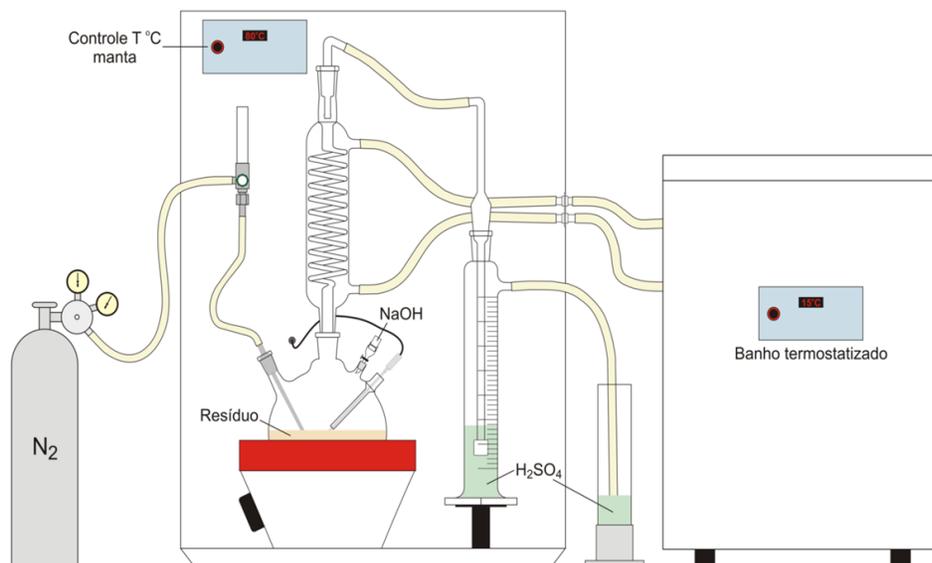
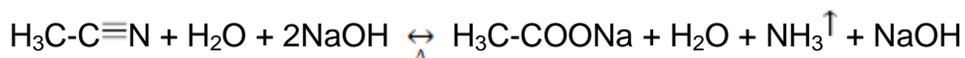
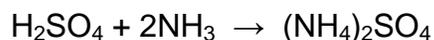


Figura 6 - Esquema do sistema empregado no tratamento de acetonitrila



O condensador foi projetado na vertical com a intenção de favorecer o refluxo de vapor d'água e acetonitrila, permitindo assim a passagem do gás de arraste (N_2), com a amônia formada na decomposição. A amônia obtida foi retida em uma armadilha (Figura 6) contendo solução 5 mol.L^{-1} de ácido sulfúrico, promovendo a neutralização da base e formação de sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, o qual foi reaproveitado no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP (LIE-CENA/USP) na linha de produção de compostos enriquecidos em ^{15}N (BENDASSOLLI et al., 2003).



Para a realização dos experimentos foram ajustadas as condições de vazão do gás (N_2), volume e temperatura de trabalho e os testes realizados em triplicata. Inicialmente adicionaram-se, ao balão de reação, a mistura 60% v/v (acetonitrila e água) e solução de hidróxido de sódio 10 mol.L^{-1} em meio aquoso ou em meio etanólico, apenas nas condições mínimas de tempo e razão molar estudadas. Após a adição da mistura contendo acetonitrila/água/NaOH com ou sem etanol, conectou-se

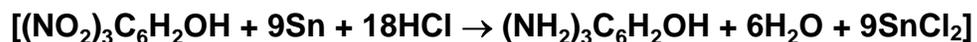
o condensador ao balão de reação, iniciando a passagem do gás (N₂) de arraste na vazão 0,2 L.min⁻¹, mantendo a temperatura de reação a 80°C

Com a linha desenvolvida, foi possível avaliar a degradação alcalina da molécula de acetonitrila, permitindo alcançar boas eficiências calculadas a partir do percentual (%) de conversão do N-ACN à N-NH₄⁺, expressos em gramas de N-NH₄⁺ recuperadas. A eficiência do sistema, nas melhores condições, foi superior a 95%.

Classe I: Compostos explosivos ou combustíveis tóxicos

ÁCIDO PICRICO (2, 4, 6, - TRINITROFENOL)

Composto extremamente sensível a choque e atrito. É explosivo na forma sólida. Usar EPI e realizar a reação na capela, e em banho de gelo. Dissolver o ácido pícrico em muita água (o método pode ser utilizado para decompor até 8,5 g de ácido pícrico); adicionar HCl gota a gota com auxílio de um funil de separação até atingir pH = 2. Adicionar 4 g de estanho granulado (30 mesh) para cada grama de ácido pícrico. Deixar repousar por 15 dias. Filtrar a solução resultante. Neutralizar o filtrado e separar para posterior tratamento, já que o triaminofenol formado pela reação é considerado um poluente. O excesso de Sn metálico deverá ser dissolvido em HCl 2,0 mol L⁻¹. Neutralizar a solução resultante e descartar em pia.



TRIAMINOFENOL

À mistura obtida do tratamento do ácido picrico, adicionar cuidadosamente uma solução contendo 50 mL de H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ e 12 g de KMnO₄. Aguardar 24 h; adicionar bissulfito de sódio sólido até a obtenção de uma solução clara. Neutralizar o líquido resultante com NaOH 10% e descartar em pia seguida de água corrente.

Compostos formadores de peróxidos

Peróxidos são compostos químicos que possuem ligação -O-O- na molécula. Quase todos os peróxidos são foto e termicamente sensíveis em razão da ligação -O-O- ser muito fraca e, portanto, facilmente rompida.

H_2O_2 (HOOH) é o peróxido mais simples e a substituição de 1 ou 2 átomos de hidrogênio por grupo orgânico (R) dá origem aos peróxidos orgânicos, formando ROOH (hidroperóxidos) e ROOR (Peróxidos).

A formação do peróxido pode ser detectada pela inspeção visual para sólidos cristalinos ou líquidos viscosos, ou visando métodos químicos de análise quantitativa ou qualitativa. Na Tabela 5 são apresentadas algumas substâncias comumente encontradas em laboratórios. Todos os produtos peroxidáveis devem ser considerados como produtos contendo peróxidos em concentrações variáveis e devem ser avaliados rotineiramente (tempo listado na tabela 4).

Método de detecção de peróxidos:

A) Tiocianato Ferroso: misturar 5 mL de uma solução de sulfato ferroso amoniacal 1 % (m/v); 0,5 mL de solução 0,5 Mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mL de sol. 0,1 mol L⁻¹ de tiocianato de amônio (se necessário descolorar a solução adicionando traças de zinco em pó). Agitar com igual quantidade do solvente a ser testado. Uma cor vermelha indica a presença de peróxidos.

B) Iodeto de potássio: (100 mg de KI ou NaI por mL de ácido acético glacial). Adicionar 0,5 a 1,0 mL de material que está sendo testado à um volume igual do reagente. A aparecimento de cor amarela indica concentração baixa de peróxido (aproximadamente 0,1 %) e a cor marrom, uma concentração elevada de peróxido na amostra. Deve-se preparar um branco, empregando um composto que não forme peróxido, para comparação.

Os testes descritos não devem ser utilizados em substâncias que possam estar contaminadas com peróxidos inorgânicos (exemplo: potássio metálico).

Após constatar a presença de peróxidos os mesmos devem ser removidos utilizando-se de métodos apresentados na literatura. Os hidroperóxidos, principais contaminantes dos solventes peroxidáveis, podem ser removidos pela passagem através de uma coluna de alumina ativada, pelo tratamento com peneiras moleculares, pela redução com cloreto cuproso ou sulfato de ferro II.

Tratar quantidades reduzidas (25 g ou menos), sempre trabalhando com soluções diluídas (Concentração igual ou inferior a 2 % m/v).

Remoção com Alumina: A alumina básica ativada, além de sua ação como desidratante, permite a eliminação de derivados peroxidáveis. A capacidade depende do teor de água no solvente a ser tratado e se aplica a solventes solúveis (exceto álcoois secundários) ou poucos solúveis em água. Para tratar cerca de 100 a 400 mL de solvente, solúvel ou não em água, normalmente é suficiente passá-lo por meio de uma coluna de 33 cm x 2 cm cheia com 80 g de alumina básica ativada tipo “Woelm”, “F-20 Alcoa ou equivalente de 80 “mesh”. Testar o solvente após passar pela coluna, para verificar a eliminação do peróxido. Por este método pode ser desperoxidado cerca de 100 mL de éter isopropílico; 250 mL de éter etílico ou 25 mL de dioxano se percolados por meio de uma coluna contendo 30 gramas de alumina do tipo óxido de alumínio básico da marca Merck.

Remoção com sulfato ferroso: Os sais de ferro II, em solução, são extremamente eficientes para destruição de hidroperóxidos pela reação;



Certos peróxidos cíclicos, contudo, como os formados na peroxidação de éter isopropílico, resistem a este tratamento. Neste caso, é necessário agitar o éter com

solução de H_2SO_4 , 50 % (m/v). Segundo a IUPAC-IPCS hidroperóxidos em 10 mL de solvente insolúvel em água podem ser removidos com uma solução contendo 6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 6 mL de H_2SO_4 concentrado em 11 mL de água. O solvente e a solução são agitados juntos, em um funil de separação, por alguns minutos ou agitado vigorosamente em um frasco até que não se detecte mais a presença de peróxido.

Remoção com cloreto cuproso: Preparar 3 g de cloreto cuproso para cada litro de solvente. Deve-se agitar cuidadosamente com movimentos circulares e deixar em repouso por 3 dias em geladeira à prova de explosão. Após este período refazer o teste para peróxidos usando o sobrenadante.

Inibição da formação de peróxidos: Parece não existir nenhum método simples para inibir a formação de peróxidos. Entretanto, quando possível, fazer a estocagem e manipulação sob atmosfera inerte (N_2 , Ar...). Alguns compostos que podem ser adicionados para inibir a formação de peróxidos incluem a adição de 0,001 % de hidroquinona ou difenilamina, aminofenóis e arilaminas. A adição de 0,0001 g de pirogalol em 100 mL de éter pode prevenir a formação de peróxidos por até 2 anos. Éter etílico pode ser estabilizado pela resina Dowex 1 X8; éter isopropílico com 100 mg L⁻¹ de 1-naftol; tetraidrofurano é estabilizado com hidroquinona; dioxano por cloreto estanoso ou sulfato ferroso; adição de raspa de cobre metálico diminui a concentração de peróxido previamente formado.

Estabelecer programa de controle de substâncias peroxidáveis: Inventário das substâncias utilizadas e processo de utilização; adquirir em pequenos volumes e de acordo com a necessidade; rotulagem adequada; armazenar em local fresco e ao abrigo da luz e do calor; controle periódico de acordo com classificação; remoção de peróxidos; descarte; responsabilidade. Uma relação de substâncias químicas que formam peróxidos durante o armazenamento é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Substâncias químicas que formam peróxidos durante o armazenamento (Boletim da Fundacentro).

Produtos com tarja Vermelha (1)	Produto com tarja Amarela (2)	Produto com tarja Amarela A (3)
Éter isopropílico	Acetal	Ácido acrílico
Divinilacetileno	Ciclohexeno	Acrilonitrila
Amida potássica	Ciclopenteno	Butadieno
Amida sódica	Acetaldeído	Clorobutadieno
Cloreto de vinilideno	Éter etílico	Clorotrifluoroetileno
Potássio metálico	Éter dietílico	Metacrilato de metila
Amideto de potássio	Dioxano	Estireno
Amideto de sódio	Etilenoglicol	Tetrafluoroetileno
	Dimetil éter	Acetato de vinila
	Éteres vinílicos	Vinil acetileno
	Diacetileno	Cloreto de vinila
	Furano	Vinil piridina
	Metil acetileno	Cloreto de vinilideno
	Metil-1-butil cetona	
	Tetraidrofurano	
	tetraidronaftaleno	

(1) compostos com risco de peroxidação na estocagem. Após três meses da abertura do frasco, testar presença de peróxido.

(2) Risco de peroxidação na evaporação ou quando concentrado. Testar presença de peróxidos após seis meses.

(3) Risco de polimerização iniciada pela formação de peróxidos. O monômero pode polimerizar e deve ser estocado com inibidores de polimerização do qual o monômero pode ser separado por destilação antes do uso.

Classe J: Resíduos inorgânicos tóxicos não contendo metais pesados (NH_3 ; compostos de enxofre; NO_x ; entre outros)

Amônia (NH_3aq).

Produto extremamente tóxico e corrosivo e deve ser manipulado em capela, utilizando-se roupas e luvas resistentes ao produto, tais como borracha butílica, nitrílica, neoprene, PVC e teflon.

A NH_3aq é o principal efluente do laboratório de enriquecimento de ^{15}N , constituído de 3 sistemas de troca iônica. Os sistemas de produção, em rotina, na etapa de eluição da banda de amônio, com solução de NaOH , geram anualmente aproximadamente 200 mil litros de efluente contendo amônia aquosa como composto tóxico. A concentração da amônia aquosa é da ordem de 14 g L^{-1} de NH_3 .

A amônia é recuperada na reação com solução de ácido sulfúrico 10 % (m/v) e o produto final, sulfato de amônio com concentração média de 50 g L^{-1} , é reutilizado como matéria prima na planta de produção. No processo é possível reciclar aproximadamente 11 toneladas do composto anualmente, avaliado em R\$ 8.300,00. Um monitoramento da concentração e pH da solução de sulfato de amônio, obtido na reação, é necessário para que a mesma possa ser reutilizada no processo regenerativo das resinas catiônicas. A reação de recuperação da amônia é representada estequiometricamente pela reação (1):



A reação ocorre em tanque de fibra de vidro, capacidade de 2000 litros (Figura 7), com constituição apropriada para armazenagem de solução de ácido sulfúrico, contendo na parte superior um agitador mecânico (acoplado a um moto redutor) com haste de 1,5 m em aço inoxidável 316. A quantidade de solução de ácido sulfúrico é determinada de acordo com a concentração de amônia efluente dos sistemas de enriquecimento. O monitoramento da reação é realizado com o uso de um analisador/transmissor/controlador de pH, microprocessador, com sonda de imersão em polipropileno. O sistema de monitoramento é acoplado a uma válvula solenóide, sendo o final da reação detectado na faixa de pH da ordem de 5,0 a 5,5, quando a válvula é acionada, interrompendo o fluxo de entrada de amônia no reservatório.



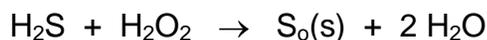
Figura 7. Reator de fibra de vidro com capacidade para 2000 litros (recuperação de efluentes amoniacaís).

COMPOSTOS SULFUROSOS

Uma das principais aplicações do peróxido de hidrogênio é a oxidação de compostos de enxofre como sulfetos, polissulfetos, sulfito, metabissulfito, tiosulfato, mercaptanas, etc. O ácido sulfídrico é o mais comum dos compostos de enxofre, os seus efeitos para o ser humano são enormes e poderá levar a morte a partir de exposição contínua (48 hs) em atm. com concentração da ordem de 100 mg m^{-3} .

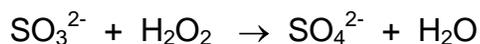
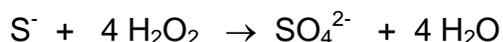
Métodos supressivos tais como a precipitação de sulfeto de ferro ou conversão do gás sulfídrico para íons não voláteis com cal, são incompletos, já que o ácido sulfídrico pode ser novamente formado após uma modificação das condições. Medidas paliativas, como o uso de agentes mascarantes, não reduzem a toxicidade ou diminuem as suas propriedades corrosivas. Os controles mais eficientes são através da prevenção do surgimento ou a sua eliminação.

Em condições ácidas ou neutras prevalece a reação:



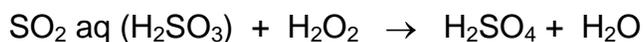
Onde o sulfeto é transformado em enxofre elementar, o tempo de reação é de 15 a 60 min, mas a presença de 10 a 20 mg L^{-1} de íons metálicos a reação se completa em poucos minutos mesmo a temperatura ambiente.

Em meio alcalino, pH 8 ou superior, a oxidação ocorre de acordo com a reação:



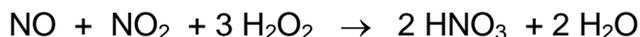
(reação consideravelmente rápida, sem necessidade de catalisador, temperatura ambiente).

A geração de SO_2aq ou emissão de SO_2 (g) é um problema ambiental muito conhecido, não somente devido aos seus riscos de corrosão e à saúde, como também na contribuição para a chuva ácida (SO_2 (g)). O SO_2aq pode ser removido do efluente ou resíduo e SO_2 (g) dos gases de descarte por tratamento com peróxido de hidrogênio.

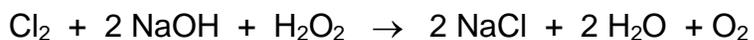


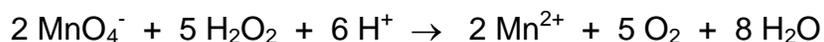
A oxidação de SO_2 é exotérmica, muito rápida e leva diretamente a ácido sulfúrico que pode ser reutilizado como matéria prima (tratamento de efluentes amoniacais).

Os óxidos de Nitrogênio (NO e NO_2) são grandes poluentes atmosféricos, pois contribuem na formação da chuva ácida, devido a formação de ácido nítrico. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) podem ser tratados com peróxido de hidrogênio, existindo a opção da sua eliminação e prevenção.



O peróxido de hidrogênio também pode agir como redutor, quando na presença de um oxidante extremamente forte (hipoclorito de sódio; Permanganato de potássio; flúor). Exemplos onde o H_2O_2 reage como redutor:





Bromo (Br₂) – Presença de vapor extremamente tóxico, causa severas queimaduras (neutralizar com tiosulfato de sódio 5 %)

O vapor irrita o sistema respiratório e os olhos e o líquido queima a pele e os olhos. Manipular utilizando luvas de borracha butílica, jaleco e óculos de proteção e trabalhe em uma capela de exaustão. Adicione 5 mL para um excesso de água (1 litro). Vagarosamente adicionar solução 10 % de bissulfito de sódio (cerca de 120 ml) até a cor desaparecer. Após conclusão neutralize com carbonato de sódio e descarte no esgoto (Armour, 1996).



Entretanto se a solução descartada, contendo brometo, entrar em contato com um meio ácido será liberado Br₂ novamente, podendo causar sérios problemas. No CENA, foi dimensionada e construída uma linha especial de vidro para recuperar soluções residuais de brometos e bromatos objetivando a reutilização.

Brometo e hipobromito de lítio ou de sódio e bromatos.

Visando recuperar o bromo contido em solução residual contendo LiBr e LiOBr (concentração aproximada de 20 g L⁻¹ de Br₂), construiu-se o sistema apresentado na Figura 8. Nesse sistema, a solução residual alcalina é acidificada de acordo com a equação:



O Br_2 liberado é arrastado através de fluxo de N_2 até a solução de LiOH 10% m/v à fim de promover reação estequiométrica:



A solução de brometo e hipobromito de lítio obtida é reutilizada como oxidante na etapa de preparo de amostras de sais de amônio objetivando a determinação isotópica de nitrogênio ^{15}N por espectrometria de massas.

No procedimento analítico na qual é empregada, essa solução é responsável pela conversão de espécies nitrogenadas a N_2 segundo a reação

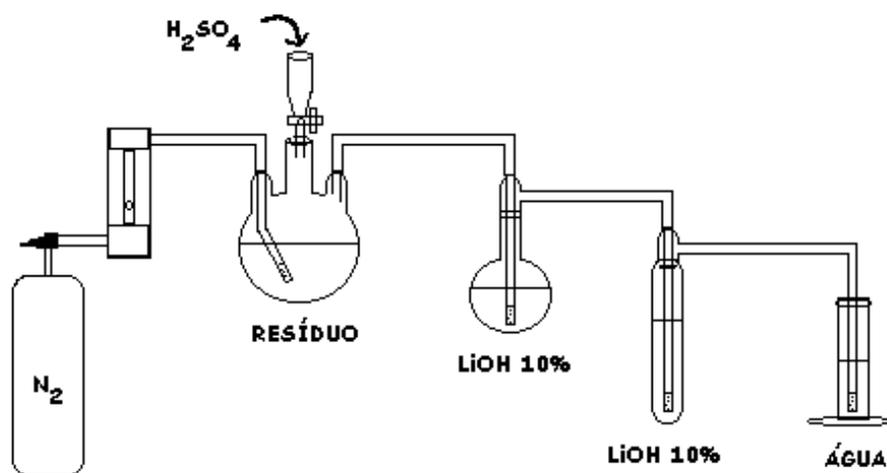
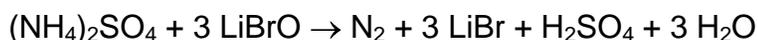


Figura 8. Linha especial em vidro construída para recuperação de bromo (Tavares et al. 2004).

O bromato deve inicialmente ser reduzido a brometo, com emprego de tiosulfato de sódio ou metabissulfito de sódio, e posteriormente a solução resultante (brometo) ser recuperada na linha apresentada na Figura 6 (recuperação como hipobromito de lítio).

iodo (I₂)

Usar luvas nitrílicas, jaleco e óculos de proteção. Em um sistema de exaustão adicionar 5 g de iodo para 300 mL de solução 4 % m/v de tiosulfato de sódio, contendo 0,1 de carbonato de sódio. Agitar até que todo iodo seja dissolvido (solução perde a cor), então neutralize com carbonato de sódio. Após a redução completa neutralizar a solução com ácido clorídrico e descartar no esgoto.



Classe K: Outros compostos (resinas diversas, óleo de bomba de vácuo; herbicidas, pesticidas). Armazenagem e incineração, evitar e minimizar a geração.

Métodos recentes de tratamento de resíduos - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Entre os novos processos de descontaminação que estão sendo desenvolvidos nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm despertado interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (Alberici et al., 1995; Nogueira & Jardim, 1998). Os POA são baseados na formação de um radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é capaz de reagir com uma grande variedade de compostos, promovendo mineralização para substâncias inócuas como CO_2 e água. Dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, conforme apresentado na Tabela 3. Entre esses, destacam-se os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, reação de Fenton ou foto-Fenton (decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido) e semicondutores como TiO_2 (fotocatálise heterogênea).

Tabela 3. Sistemas de tratamento através de POAs

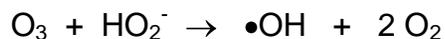
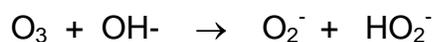
Homogêneos		Heterogêneos	
<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		
VUV			

Ozônio

São processos que vêm sendo utilizados principalmente no tratamento de efluentes em grande escala (industriais) e água potável, sendo eficiente na destruição de moléculas contaminantes, e graças ao seu alto poder oxidante, tem-se mostrado eficiente na eliminação de microorganismos (vírus, bactérias, fungos e protozoários parasitas). Deve-se ainda destacar a possibilidade de tratamento químico com emprego de ozônio, principalmente na degradação de compostos orgânicos, entre eles os organoclorados. O ozônio pode reagir de via dois mecanismos: reação direta (eletrofílica ou por cicloadição) ou indireta, através do radical livre hidroxila (•OH) formado pela decomposição do ozônio. A reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do •OH ($E^{\circ} = + 3,06 \text{ V}$) é muito maior que o do ozônio molecular ($E^{\circ} = + 2,07 \text{ V}$), favorecendo uma reação muito mais energética (Freire et al., 2000). No processo, os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H₂O₂ oriundo da fotólise do ozônio segundo as reações.



A formação dos radicais hidroxilas também pode ser obtida a partir de uma solução básica na presença de ozônio:



A adição de peróxidos pode aumentar a eficiência da geração de radicais e, conseqüentemente, da metodologia. Como as reações processam-se em fase líquida, e já há dificuldades na transferência de massas do ozônio na forma de gás para o meio reacional, para o tratamento de matrizes sólidas o processo é mais difícil de ser aplicado.

Fotocatálise heterogênea usando TiO₂

Embora exista uma vasta variedade de semicondutores que podem ser empregados como catalisadores em POAs, o TiO₂ tem demonstrado ser o mais adequado, pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água, sendo assim mais empregada em fases líquida e gasosa (Alberici et al, 1996). O processo baseia-se na absorção pelo TiO₂ de fótons de energia suficiente para que um elétron seja transferido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, gerando sítos oxidantes (lacunas) com potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor a radicais hidroxila, desencadeando assim uma série de reações de decomposição dos compostos orgânicos do meio. Pode ocorrer também migração dos elétrons promovidos da banda de condução para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio a radicais superóxidos. O esquema que representa o processo fotocatalítico é apresentado na Figura 9.

Um aspecto interessante dessa metodologia está relacionado à possibilidade de se utilizar luz solar para ativação do semicondutor, como demonstrado na literatura (Nogueira & Jardim, 1998), em trabalhos de degradação de contaminantes

orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, corantes, entre outros. Ressalta-se, ainda, que compostos inorgânicos como H_2S e HCN também são passíveis de fotooxidação.

Embora a luz solar seja uma alternativa viável, é maior a eficiência obtida através do uso da radiação artificial, empregando-se lâmpadas de vapor de mercúrio, que possuem espectro de emissão em comprimento de ondas específico (253,7 nm).

Em termos de aplicações, a técnica vem sendo utilizada em macro escala (industrial) para várias finalidades, como: descontaminação de ambientes (ar condicionado); tintas fotocatalíticas anti-bactericidas; vidros e espelhos antiembassantes; entre outras.

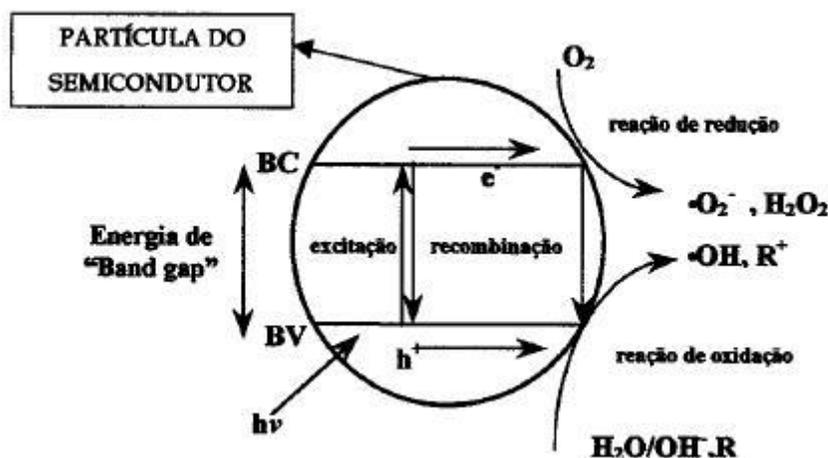


Figura 9. Esquema representativo da fotooxidação da partícula do semicondutor (TiO_2)

Embora a luz solar seja uma alternativa viável, é maior a eficiência obtida através do uso da radiação artificial, empregando-se lâmpadas de vapor de mercúrio, que possuem espectro de emissão em comprimento de ondas específico (253,7 nm).

Em termos de aplicações, a técnica vem sendo utilizada em macro escala (industrial) para várias finalidades, como: descontaminação de ambientes (ar condicionado); tintas fotocatalíticas anti-bactericidas; vidros e espelhos antiembassantes; entre outras.

Reação de Fenton

Nesta técnica, o poder oxidante do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do H_2O_2 em meio ácido, cuja reação geral é representada abaixo:



A reação pode ser realizada na presença ou ausência de iluminação, apresentando maior eficiência quando combinada à radiação UV ou UV-visível (Sun & Pignatello, 1993). Quando o meio reacional for extremamente ácido, a reação de Fenton apresenta vantagens significativas em comparação aos demais processos, embora seja necessária posterior neutralização para precipitação dos colóides de hidróxido férrico.

POAs no CENA/USP para tratamento de compostos orgânicos voláteis (VOC)

A preocupação em desenvolver métodos de tratamento de compostos orgânicos tem se intensificado nos últimos anos, e se justifica devido à maioria destes compostos ser notavelmente persistente e tóxico ao ambiente (Schmelling et al., 1998). No Cena, há grande quantidade (800 L) de solução residual contendo fenol em concentrações de até 20 g L^{-1} (resíduos ativos e passivos), que carecem de tratamento. Há ainda menores volumes de outros resíduos contendo tolueno, clorofórmio, entre outros. Visando então estabelecer o tratamento dos resíduos gerados no Cena, e num primeiro instante dos resíduos fenólicos, está sendo estudada a combinação das técnicas de POA empregando desinfecção a Reação de Fenton, UV e H_2O_2 , com e sem uso de TiO_2 como catalisador. Para isso, dimensionou-se o sistema descrito na Figura 9, composto de um balão de reação de

2 L, no qual o resíduo é dosado. Acoplada a esse balão, uma seringa (B) é utilizada para dosar peróxido e retirar alíquotas do resíduo para aferir o tempo da reação, realizada sob agitação constante (C). Em D, uma bomba peristáltica é responsável pelo transporte do líquido até duas unidades de lâmpadas ultravioleta de 220V e 400 watts (E e F), donde o resíduo retornará para o balão de reação, completando o ciclo intermitente da reação. Para o transporte do fluido, as tubulações construídas em PTFE, que permite a passagem de radiação UV.

Os testes realizados no sistema acima descrito estão em fase inicial, motivo pelo qual resultados não serão discutidos.

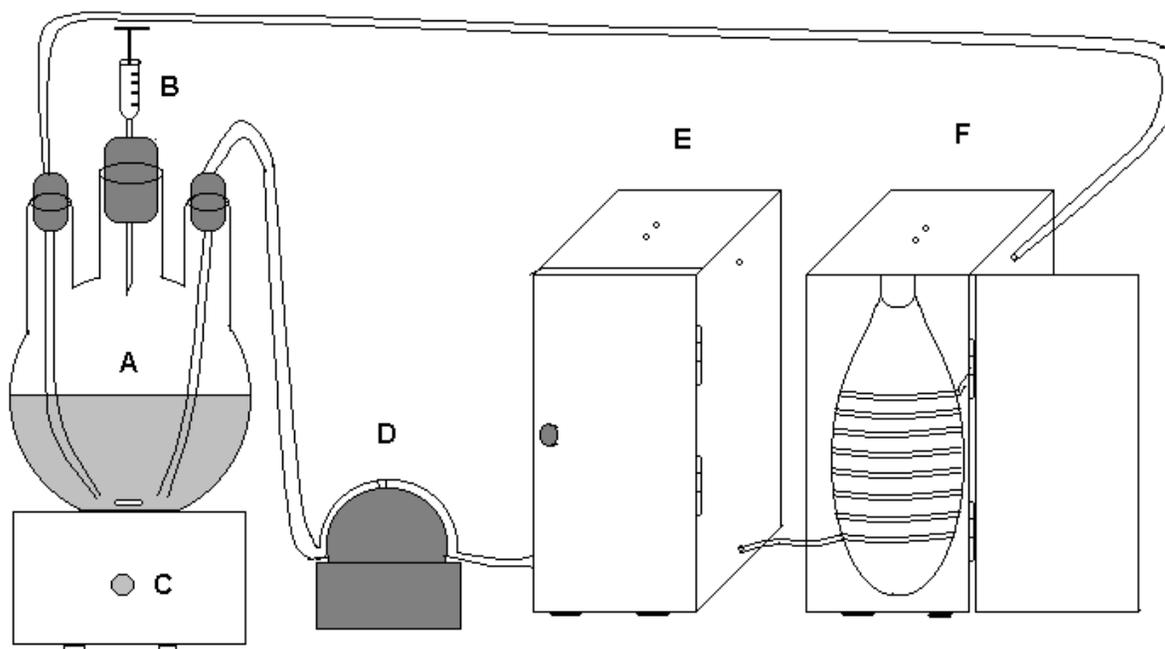


Figura 10. Sistema para tratamento de compostos orgânicos, dotado de: A – balão de reação (2 L); B – seringa; C – agitador magnético; D – Bomba peristáltica; E – caixa selada em aço inox contendo lâmpada UV 400 watts; e F - caixa selada em aço inox contendo lâmpada UV 400 watts.

Controle de Emissões Gasosas

Um dos equipamentos imprescindíveis em todo o laboratório onde se manuseia produtos químicos ou produtos particulados é a capela, que deve ser projetada em função do tipo de trabalho e da quantidade de operadores. Esse equipamento deve ser dotado de sistema de exaustão com potência suficiente para promover a exaustão dos gases leves que rapidamente ocupam as camadas superiores, e dos gases pesados (gases de enxofre e perclorados), e alguns solventes, que tendem a permanecer na sua parte inferior. Entretanto, apenas a exaustão não é suficiente, mas sim há que se proceder o tratamento dos gases emanados desses equipamentos antes de despeja-los na atmosfera.

Para resolver essa questão, foram instalados junto aos laboratórios do CENA dois tipos de equipamentos: 1 – Em capelas onde são realizadas digestões de amostras, que liberam gases ácidos (sulfúrico, clorídrico, nítrico, entre outros), instalaram-se lavadores de gases que operam com solução de NaOH 1 mol L⁻¹, responsáveis pela neutralização desses vapores (Figura 10); e 2 – Em capelas que trabalham com compostos orgânicos, o sistema de filtração adotado é baseado na adsorção dos vapores orgânicos por carvão ativado (Figura 12).



Figura 11. Lavador de gases para vapores ácidos



Figura 12. Lavador de gases para vapores orgânicos

Responsabilidade:

O autor não se responsabiliza por acidentes que venham a ocorrer por mau uso ou má interpretação das informações contidas nesta apostila. As operações de tratamento de resíduos são potencialmente perigosas e devem ser conduzidas somente por profissionais que possuam experiência e conhecimento básico de segurança e trabalho em laboratório químico.

REFERÊNCIAS RECOMENDADAS

ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Tese (Doutorado), UNICAMP, 1996.

ALBERICI, R. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Energia solar no combate à poluição. **Ciência Hoje**, v.19, n.110, p.4-7, 1995 (Suplemento especial Tecnologia).

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v.27, n.5, p. 818-824, 2004.

AQUINO NETO, F.R. Análise de resíduos e qualidade de vida. *Química Nova*, v.18, n.6, p.597-602, 1995.

AMARAL, S. T.; MACHADO, P. F. L.; PERALBA, M. C. R.; CAMARA, M. R.; SANTOS, T.; BERLEZE, A. L.; FALCÃO, H. L.; MARTINELLI, M.; GONÇALVES, R. S.; OLIVEIRA, E. R.; BRASIL, J. L.; ARAÚJO, M. A.; BORGES, A. C. A. Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Química Nova, v. 24, n.3, p. 419-423, 2001.

ARMOUR, M.A., "Hazardous laboratory chemicals disposal guide", CRC Press, 1996, 546p.

ASHBROOK, P. C.; REINHARDT, P.A. Hazardous wastes in academia. Environmental Science & Technology, v.19, n.2, p.1150-1155, 1985.

BASTOS, A.E.R.; FURLAN, G.R.; TORNISIELO, V.L.; TSAI, S. M.; MOON, D.H. A comparison of two radiometric methods to investigate the biodegradation of phenol by *Candida nitrativorans*. Journal Microbiological Methods, v. 29, p. 177-183, 1997.

BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELLIN, P.C.O.; CARNEIRO Jr., F. Sistema desmineralizador de água de alta eficiência e baixo custo, utilizando resinas trocadoras de íons. Química Nova, v.19, n.2, p.195-199, 1996.

BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A; IGNOTO, R. F.; ROSSETI. Procedimentos para recuperação de Ag de líquidos e sólidos. Química Nova, V.26, n.4, p. 578-584, 2003.

BENDASSOLLI, J. A.; MAXIMO, E.; IGNOTO, R. F.; TAVARES, G. A. Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP. Química Nova, v.26, n.4, p.612-617, 2003.

BENDASSOLLI, J. A.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P. C. O.; IGNOTO, R. F.; BONASSI, J. A.; TAVARES, G. A. Reciclagem de cobre proveniente de analisador elementar de carbono e nitrogênio. Química Nova, v.25, n.2, p.312-315, 2002.

BERTAZZOLI, R.; Pelegrini, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. Química Nova, v. 25, n.3, p. 477-482, 2002.

B/R Instruments Corporation - The recovery of xylene – application note #9.

CUNHA, C. J. O programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais do depto de química da UFPR. *Química Nova*, v. 24, n.3, p. 424-427, 2001.

FERREIRA, E.F.; DA SILVA, A.A.V.; COELHO, F.A.S. Tratamento e descarte de solventes gerados na rotina dos equipamentos de cromatografia líquida de alta eficiência. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 1., 2000, Campinas. **Livro de resumos...** Campinas: UNICAMP, 2000. p.22.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n.4, p. 504-511, 2000.

ISOLAB. Manual de Segurança em laboratórios.

ISOLAB. Fichas MSDS (Material Safety Date Sheet).

JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v.21, n.5, p.671-673, 1998.

KAUFMAN, J.A. Developing a chemical management system. In: KAUFMAN, J.A. (Ed.) *Waste disposal in academic institutions*. Michigan: LEWIS, 1990. p.93-100.

LUNN, G.; SANSONE, E. B. *Destruction of hazardous chemicals in the laboratory*. John Wiley & Sons: New York, 1994. 501 p.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

PÉCORÁ, J. D.; SILVA, R. S.; SOUZA, R. A.; GUIMARÃES, L. F. L.; SHUHAMA, T.

Reciclaje de los residuos de amalgama dental mediante la recuperación de mercurio y plata. **Fola/Oral**, n. 14, p. 234-237, 1998.

REINHARDT, P. A.; LEONARD, K. L.; ASHBROOK, P. C. Pollution prevention and waste minimization in laboratories. Lewis Publishers: Boca Raton, 1995. 480 p.

SCHNEIDER, J.; WISKAMP, V. Environmental protection in practical chemistry courses. *Journal of Chemical Education*, v.71, n.6, p.587-589, 1994.

SCHMELLING, D. C.; POSTER, D. L.; CHAYCHIAN, M.; NETA, P.; SILVERMAN, J.; AL-SHEIKHLY, M. Degradation of polychlorinated biphenyls induced by ionizing radiation in aqueous micellar solution. **Environmental Science & Technology**, v.32, n.2, p.270-275, 1998.

SUN Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. **Environmental Science & Technology**, v.27, n.2, p.304-310.

TAVARES, G.A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. Piracicaba, 2004. 131p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J.A.; SOUZA, G.; NOLASCO, F.R.; BONASSI, J.A.; BATAGELLO, H.H. Recuperação de bromo em soluções aquosas residuais. *Química nova*, v.27, n.2, p.320-322, 2004.

TAVEU, M. History of dental and oral science in America, prepared under direction of the American Academy of Dental Science. Philadelphia, 1826.

TUONO, V. Avaliação dos principais resíduos químicos gerados nos laboratórios do CENA/USP. Piracicaba, 1999. 110p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

VIMY, M. J.; TAKAHASH, Y.; LORSCHIEDER, F. L. Material-fetal distribution of mercury (^{203}Hg) released from dental amalgam filling. **American Journal of Physiology**, v. 258, n. 4, p. 939-945, 1990.

VOGEL, A. I. Análise orgânica qualitativa. 3.ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A, 1971. p.1-14

ZIFF, S. Silver dental fillings: the toxic time bomb. São Paulo: Veja Luz, 1987.