



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RECUPERAÇÃO DE PRATA E CROMO DOS RESÍDUOS GERADOS NOS  
EXPERIMENTOS DE TITULAÇÕES ARGENTIMÉTRICAS

Ligia Cleia Casas Rosenbrock  
Acadêmica

Vilma Edite Fonseca Heinzen  
Orientadora

Florianópolis, Junho / 2009.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS .....	4
ÍNDICE DE FIGURAS .....	5
1. RESUMO .....	6
2. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	7
2.1. Importância Econômica da Prata .....	7
2.2. Problemas Ambientais Relacionados ao Cromo .....	8
2.3. Considerações Sobre o Cromo nos Estados de Oxidação III e VI .....	9
2.4. Padrões de Lançamento de Efluentes Estabelecidos pelo CONAMA .....	10
2.5. A Questão do Gerenciamento de Resíduos .....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
4. OBJETIVOS .....	15
5. MATERIAL E MÉTODOS .....	16
5.1. Procedimento de Pré-tratamento dos Resíduos de Prata .....	18
5.1.1. Separação do Resíduo por Decantação .....	18
5.1.2. Limpeza dos Precipitados com HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	18
5.1.3. Pré-tratamento do Precipitado AgCl (Contaminado com Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> e CaCO <sub>3</sub> ) .....	19
5.1.4. Pré-tratamento dos Precipitados AgCl ou AgI (com Diclorofluoresceína Adsorvido) .....	19
5.1.5. Pré-tratamento dos Precipitados AgSCN e AgBr (com Eosina Adsorvido) .....	19

5.2. Conversão dos Precipitados de AgCl em Ag <sub>2</sub> O .....	20
5.3. Conversão de Ag <sub>2</sub> O em Ag .....	21
5.4. Conversão de Ag <sub>2</sub> O em Ag Utilizando Dextrose .....	21
5.5. Conversão de Ag em AgNO <sub>3</sub> .....	22
5.6. Procedimento de Tratamento da Solução de K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> do Sobrenadante ...	25
5.7. Conversão de AgI, AgBr em Ag <sub>2</sub> S .....	27
5.8. Conversão de Ag <sub>2</sub> S em AgNO <sub>3</sub> .....	28
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
6.1. Testes Qualitativos .....	31
6.2. Análises Quantitativas .....	32
6.2.1. Titulação da Amostra de AgNO <sub>3</sub> Recuperado a Partir de AgCl .....	32
6.2.2. Titulação da Amostra de AgNO <sub>3</sub> Recuperado de AgI, AgBr .....	32
6.3. Análises por Absorção Atômica .....	33
6.4. Análises por Microscopia Eletrônica .....	35
7. CONCLUSÃO .....	39
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	40
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1. Descrição das titulações argentimétricas do sistema de estudo .....	17
Tabela 2. Produto de Solubilidade e Solubilidade dos compostos de prata.....	32
Tabela 3. Análises por absorção atômica de amostras de água .....	33
Tabela 4. Análises por absorção atômica de amostras de nitrato de prata recuperado.....	34
Tabela 5. Análises por absorção atômica de amostras de cromo recuperado .....	34
Tabela 6. Teor de cromo das amostras de cromo recuperado .....	34

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Métodos de recuperação da prata - <i>EXPERIÊNCIAS SOBRE EQUILÍBRIO QUÍMICO</i> , 1985 <sup>7</sup> .....	12
Figura 2. Métodos de recuperação da prata - <i>JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION</i> , 1991 <sup>8</sup> .....	13
Figura 3. Método da dextrose, <i>QUÍMICA NOVA</i> , 2008. <sup>10</sup> .....	14
Figura 4. Procedimento de pré-tratamento dos resíduos de prata .....	20
Figura 5. Fluxograma do procedimento de recuperação da prata dos precipitados de AgCl .....	24
Figura 6. Fluxograma do procedimento de tratamento da solução de K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> sobrenadante.....	26
Figura 7. Fluxograma dos procedimentos de recuperação dos precipitados AgI, AgBr .....	30
Figura 8a. Análise da Amostra 1: AgNO <sub>3</sub> Recuperado Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura .....	36
Figura 8b. Imagens da Análise da Amostra 1: AgNO <sub>3</sub> Recuperado Obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura .....	36
Figura 9a. Análise da Amostra 2: Ag <sup>o</sup> Recuperado Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura .....	37
Figura 9b. Imagens da Análise da Amostra 2: Ag <sup>o</sup> Recuperado Obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura .....	37
Figura 10a. Análise da Amostra 3: Cromo recuperado Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura .....	38
Figura 10b. Imagens da Análise da Amostra 3: Cromo recuperado Obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura .....	38

## 1. RESUMO

Este trabalho apresenta os procedimentos de tratamento aplicado aos resíduos das titulações argentimétricas do laboratório de ensino de Química Analítica da Universidade Federal de Santa Catarina. O objetivo do trabalho consiste em obter a recuperação da prata e do cromo, para serem reutilizados no próprio laboratório.

Os precipitados de AgCl foram recuperados com aplicação de metodologias disponíveis na literatura. Para os precipitados de AgI, AgSCN e AgBr, foi necessário uma adaptação destes métodos.

Com o tratamento da solução de cromato de potássio sobrenadante dos resíduos do Método de Mohr, obteve-se a recuperação de cromo por precipitação de hidróxido de cromo (III). Permitindo o descarte da água do resíduo com maior segurança, próximo dos limites de cromo estabelecidos pela legislação.

Os compostos recuperados foram analisados utilizando-se testes qualitativos, titulações, análises por absorção atômica e análises por microscopia eletrônica. No conjunto de resultados apresentados nessas análises, os compostos recuperados foram considerados adequados para serem reutilizados.

## **2. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA**

A importância da questão do gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil, revela-se evidente, pela quantidade de artigos diretamente relacionados ao assunto, divulgados na literatura técnica e científica. Na Revista Química Nova, por exemplo, encontramos 13 artigos publicados entre 1998 e 2008; que descrevem iniciativas adotadas por instituições de ensino técnico e superior, em implantar programas de gestão de resíduos de laboratórios, relatando dificuldades, e soluções apresentadas. Algumas universidades implantaram programas amplos, de alto investimento, outras criaram disciplinas específicas para tratar resíduos de seus laboratórios como conteúdo didático, outras descrevem iniciativas isoladas de métodos utilizados para tratamento de determinados resíduos.

Entre estes métodos os mais divulgados são procedimentos para recuperar prata e cromo, não apenas na Revista Química Nova, como em outras publicações.

### **2.1. Importância Econômica da Prata**

A prata é um metal nobre, bom condutor de calor e eletricidade, propriedades que favorecem seu uso em aparelhos químicos, instrumentos médicos, equipamentos industriais elétricos, eletrônicos, fotográficos, de imagem, e som; a prata também é utilizada na cunhagem de moedas, objetos artísticos, instrumentos musicais, jóias, e outros. <sup>1</sup>

A prata, imprescindível para sustentar o consumo tecnológico, é originária de minerais que ocorrem em quantidades insuficientes para atender a demanda, fator que eleva seu valor comercial. Apenas 1/3 das reservas mundiais de prata são depósitos onde a prata ocorre como produto principal; nos outros 2/3 a prata ocorre como subproduto em reservas de cobre, chumbo, zinco, e ouro, freqüentemente a grandes profundidades. Em 2007, a produção mundial de prata, como produto principal ou subproduto atingiu 20.858 toneladas, onde: Peru

(16,3%), México (14,4%), China (12,9%), Austrália (9,6%), Chile (6,7%), Polônia (6,2%), Canadá (5,8%), Estados Unidos (5,9%), são os principais produtores mundiais. O déficit entre produção e consumo de minério concentrado de prata foi de 800 toneladas em 2007. <sup>2</sup>

A produção brasileira de prata, em torno de 19 toneladas, representou 0,1% da produção mundial em 2007. Destaca-se que a produção de prata precisa ser reforçada por prata refinada do metal contido em concentrados e fundidos metalúrgicos, nacionais e importados. No Brasil em 2007, foram recuperados, por exemplo, 28 toneladas de prata contida da lama anódica do cobre produzido em usinas metalúrgicas; foi estimado que 32 toneladas de prata secundária, foram recuperados a partir de resíduos de processo produtivo (sucatas), principalmente de chapas radiográficas, filmes fotográficos e fotolitos de gráfica. <sup>2</sup>

## **2.2. Problemas Ambientais Relacionados ao Cromo**

O cromo é um metal que ocorre naturalmente no ecossistema, concentra-se em depósitos minerais principalmente na forma do mineral cromita ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ). Merece maior atenção principalmente devido aos efeitos adversos que pode causar ao meio ambiente e à saúde humana. O principal problema ambiental são deposições de resíduos de origem industrial como curtumes e siderurgia, causando poluição de aquíferos e do próprio solo. <sup>1,3</sup>

A produção mundial de cromo em 2006, foi de 20.000.000 de toneladas. Os maiores produtores de minérios de cromo foram: África do Sul (37,5%), Cazaquistão (18%) e Índia (18%). O Brasil, único produtor de cromo do continente americano, contribuiu com 253.000 toneladas representando 0,3% da produção mundial em 2006. <sup>4</sup>

Os principais produtos de cromo (sais, óxido, metal, ligas) obtidos a partir do minério cromita, são utilizados principalmente na fabricação de ligas metálicas, devido às suas propriedades: dureza, resistência ao atrito, resistência à corrosão e ao desgaste (STERN, 1982). Muitos tipos de fertilizantes também contêm níveis apreciáveis de cromo (HSDB, 2000). <sup>5</sup>

As principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente, são emissões decorrentes da fabricação do cimento; construção civil, devido aos resíduos provenientes do cimento; soldagem de ligas metálicas; fundições; manufatura de aços e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; minas; lixo urbano e industrial, incineração de lixo, cinzas de carvão; curtumes; preservativos de madeiras; e fertilizantes.<sup>5</sup>

### **2.3. Considerações Sobre o Cromo nos Estados de Oxidação III e VI**

O cromo ocorre nos estados de oxidação -2 a +6, porém somente,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ , e  $\text{Cr(VI)}$  são os mais comuns.  $\text{Cr(II)}$  é facilmente oxidado à  $\text{Cr(III)}$  pelo ar. A redução de cromo (VI) no organismo ocorre espontaneamente, e a oxidação do cromo (III) para cromo (VI) não ocorre em sistema biológico.<sup>5</sup>

O cromo (III) é um nutriente essencial para a nutrição humana (MERTZ, 1969), não tóxico e estável no solo. O cromo (III) não é considerado tóxico, provavelmente por apresentar baixa mobilidade e restrito movimento através da membrana celular.<sup>3</sup>

Sob condições normais, o cromo metal e cromo (III) são relativamente não reativos na atmosfera, mas o cromo (VI) pode reagir com materiais particulados ou poluentes gasosos para formar cromo (III) (WHO, 1988). A concentração de cromo no ar pode ser maior em áreas vizinhas a indústrias. Significativa quantidade de cromo deposita-se no leito dos oceanos, parte do cromo completa o ciclo pela deposição no solo. Plantas e animais absorvem preferencialmente cromo (VI). A oxidação de  $\text{Cr(III)}$  para cromo (VI) pelo oxigênio dissolvido em águas naturais é praticamente inexistente, e raramente ocorre durante a cloração da água distribuída a população em geral.<sup>5</sup>

No homem e em animais, o cromo (III) é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo da glicose, gorduras e proteínas. O cromo metálico parece não ser nocivo a saúde, mas os compostos de cromo (VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins. O cromo (VI) penetra facilmente nas células através de canais

aniônicos não específicos, penetrando rapidamente nos eritrócitos. Acredita-se ser este um dos fatores que contribui para a sua elevada toxicidade.<sup>5</sup>

No organismo, em pH fisiológico, cromo (VI) pode existir como ânion cromato tetraédrico, que assemelha-se a outros ânions naturais, como sulfato e fosfato, facilitando sua permeabilidade nos canais celulares. Enquanto, o cromo (III) forma complexos octaédricos, o que dificulta sua permeabilidade intracelular, isto pode explicar sua baixa toxicidade.<sup>5</sup>

Dentro das células, o cromo (VI) sofre redução a cromo (III), formando intermediários de cromo (V) e cromo (IV), espécies envolvidas no ciclo oxidativo de Fenton, gerando radicais livres. Dificilmente, em condições fisiológicas normais, o cromo (III) gera este tipo de radicais (ATSDR, 2000). Os produtos da redução de cromo (VI) podem interagir com o DNA resultando em dano estrutural ou funcional, a alteração da regulação celular pode levar a carcinogênese.<sup>5</sup>

#### **2.4. Padrões de Lançamento de Efluentes Estabelecidos pelo CONAMA<sup>6</sup>**

A grande importância econômica e ambiental dos compostos de prata e cromo, justifica a necessidade de estudar, aplicar e divulgar, conhecimentos que possam colaborar na recuperação destes metais.

A resolução No. 357 do CONAMA<sup>6</sup>, de 17 de março de 2005, estabelece para padrões de lançamento de efluentes, os limites máximos permitidos em 0,5 mg L<sup>-1</sup> de cromo total e 0,1 mg L<sup>-1</sup> de prata total.

#### **2.5. A Questão do Gerenciamento de Resíduos**

A questão do gerenciamento de resíduos químicos dos laboratórios de ensino de Química Analítica Experimental do Departamento de Química da UFSC, recebe atenção constante, por parte dos professores. Revisões de experimentos, substituição de reagentes e algumas alterações adotadas, demonstram esta preocupação ascendente.

Podemos destacar uma alteração de procedimento adotado em todos os experimentos de titulação. Normalmente os roteiros indicam que as titulações devem ser triplicadas para cada equipe, para obter um resultado com tratamento estatístico. Reavaliando este procedimento, os professores resolveram que cada equipe poderia fazer apenas uma titulação, organizando as determinações em uma tabela, permitindo assim um resultado estatístico de 12 determinações. Hoje todas as turmas e professores adotam esta forma de trabalho nos experimentos, o que diminuiu para um terço o consumo de todos os reagentes, reduzindo também a geração de resíduos.

Podemos destacar também diminuição da concentração das soluções de nitrato de prata, que são utilizadas normalmente na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em 2000 foi realizado um estudo experimental de desvio padrão e teste de significância F, comprovando estatisticamente que as soluções de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  poderiam ser substituídas por solução mais diluída de concentração de  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo a exatidão da análise de significância 95%. Esta concentração de  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  começou a ser adotada nos roteiros a partir de 2001, hoje todas as turmas e professores utilizam, diminuindo em 50% o consumo total de nitrato de prata e dos outros reagentes utilizados no experimento, permitindo uma considerável redução de custos e de quantidades de resíduos gerados.

Esta postura dos professores, mostrando uma preocupação cada vez mais acentuada com a questão dos resíduos, incentivou, técnicos, bolsistas, e até os alunos, permitindo o surgimento de outras iniciativas, como a elaboração de um relatório de resíduos em 2007; e o planejamento deste trabalho, avançando para uma etapa mais importante que seria o tratamento dos resíduos de forma mais adequada possível: a reutilização.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro procedimento de recuperação da prata consultado, foi uma publicação do grupo GEEQuim <sup>7</sup>. Onde são apresentados duas opções de métodos, para transformar cloreto de prata em nitrato de prata. O fluxograma da Figura 1 representa um resumo de cada método.

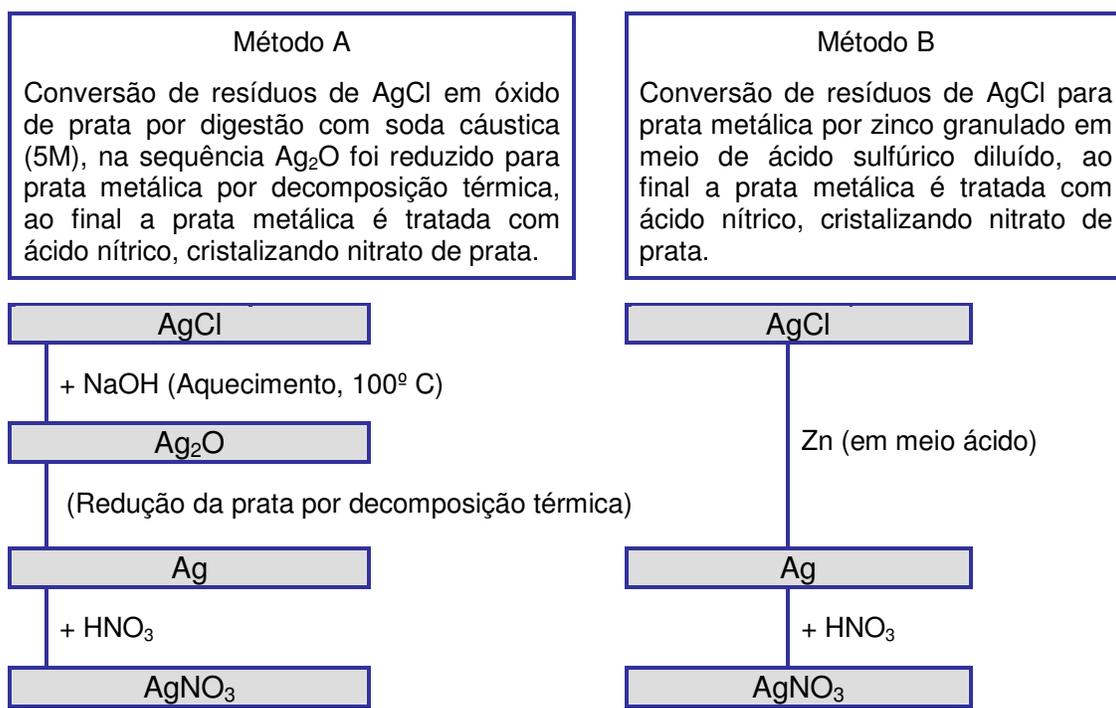


Figura 1. Métodos de recuperação da prata, *EXPERIÊNCIAS SOBRE EQUILÍBRIO QUÍMICO*, 1985 <sup>7</sup>

MURPHY, J. A.; et al. <sup>8</sup>, descrevem experimentos de recuperação da prata a partir de resíduos de cloreto de prata, com etapas semelhantes ao método apresentado pelo grupo GEEQuim, convertendo AgCl diretamente à prata metálica, utilizando 6 opções de agente redutor, representado na Figura 2.

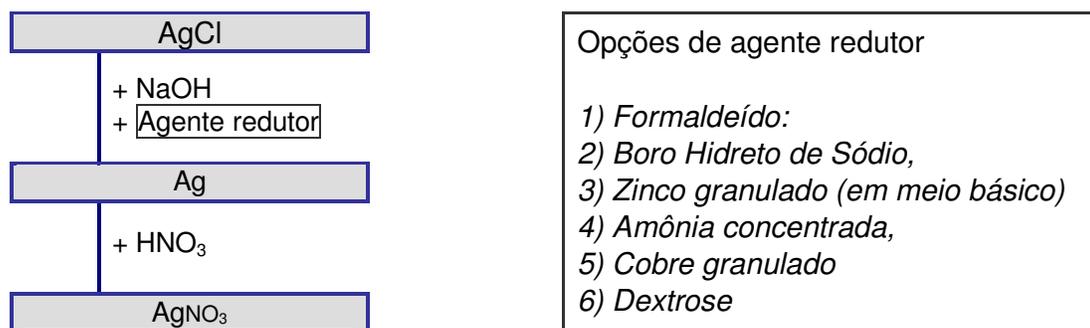
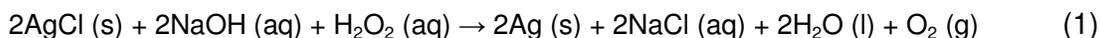


Figura 2. Métodos de recuperação da prata - *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION*, 1991 <sup>8</sup>

HSU, P. C.; et al. <sup>9</sup>; apresentam um artigo descrevendo a aplicação dos mesmos métodos, utilizando os 6 agentes redutores citados na figura 2. Apresentam também, um estudo detalhado sobre a utilização de peróxido de hidrogênio em meio básico como agente redutor, representado na Equação 1.



FELISBERTO, R.; et al. <sup>10</sup>; apresentam um artigo aplicando o método da dextrose, para recuperar prata dos resíduos de titulações argentimétricas do método de Mohr. A Figura 3 representa um fluxograma do método divulgado neste artigo, que descreve um processo de purificação da prata metálica, por fusão com bórax, onde prata e bórax são colocados em cadinho cerâmico, pré-aquecido com bico de bunsen a 500°C, a seguir são levados para uma mufla (até 1000°C), após resfriar o material é tratado com HCl concentrado. Este mesmo artigo descreve também, o tratamento da solução de cromato de potássio sobrenadante, onde a solução é aquecida para evaporar a água até que a concentração do cromato de potássio chegue à 5%.

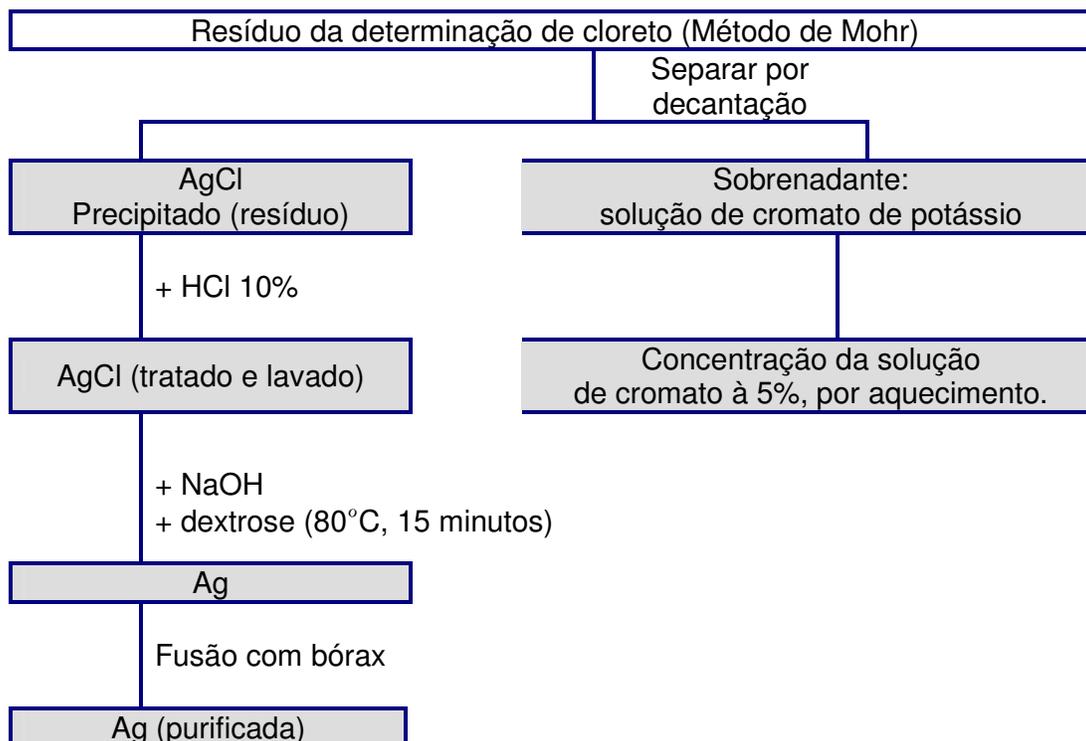


Figura 3. Método da dextrose, *QUÍMICA NOVA*, 2008.<sup>10</sup>

FARIAS, R. F. de, et al.<sup>11</sup>; apresenta um artigo descrevendo a recuperação do cromo, onde cromo (VI) é primeiramente reduzido a cromo (III), pela reação com bissulfito de sódio, sendo em seguida precipitado sob a forma de hidróxido, mediante reação com hidróxido de sódio. Procedimento semelhante é utilizado nas aulas de Química Inorgânica no Departamento de Química da UFSC, onde cromo (VI) é primeiramente reduzido a cromo (III), pela reação com tiosulfato de sódio, sendo em seguida precipitado sob a forma de hidróxido, mediante reação com carbonato de sódio e hidróxido de sódio.

#### 4. OBJETIVOS

Recuperação de prata e cromo dos resíduos gerados pelos experimentos de titulações argentimétricas do laboratório de ensino de Química Analítica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Como objetivos específicos pretende-se:

- (i) Aplicar metodologias disponíveis na literatura para recuperar prata dos precipitados de AgCl, transformando inicialmente AgCl em Ag<sub>2</sub>O, reduzindo então Ag<sub>2</sub>O para prata metálica pelo método da dextrose, na etapa final, Ag<sup>0</sup> será convertido em nitrato de prata por reação com ácido nítrico.
- (ii) Adaptar o método para recuperar prata dos precipitados de AgSCN, AgBr e AgI, transformando inicialmente estes precipitados em Ag<sub>2</sub>S, que será convertido em nitrato de prata por reação com ácido nítrico.
- (iii) Fazer o tratamento do sobrenadante do resíduo do Método de Mohr, reduzindo, cromato de potássio em solução à cromo III, precipitando hidróxido de cromo III, permitindo assim o descarte do sobrenadante, com valores próximos aos limites estabelecidos na legislação.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

O material de estudo são os resíduos gerados nas titulações argentimétricas das disciplinas de Química Analítica Quantitativa Experimental, na realização dos experimentos identificados como:

- Determinação de Cloreto em soro fisiológico, pelo método de Mohr e Fajans;
- Determinação de Iodeto em xarope, pelo método de Fajans; e
- Determinação de brometo em sais de brometo, pelo método de Volhard.

Estes resíduos foram coletados durante o semestre de 2008-2 e 2009-1 e foram armazenados em galões de 5 litros, somando um volume de 60 litros, com consumo estimado em 100g de  $\text{AgNO}_3$ . (Considerando que a quantidade de  $\text{AgNO}_3$  consumido nas titulações argentimétricas, nos últimos semestres, foi em média 50g por semestre).

A tabela 1 mostra um resumo dos métodos, reagentes e indicadores utilizados nas titulações argentimétricas; e da composição de cada um dos resíduos gerados. Os reagentes eram coletados separadamente, mas os frascos de coleta as vezes eram reutilizados, e quando os métodos eram realizados no mesmo dia, ocorriam inevitáveis enganos, com mistura dos resíduos.

Observando a tabela 1, podemos ver que temos resíduos na forma de precipitado de  $\text{AgCl}$  para o método de Mohr e Fajans, os precipitados destes resíduos podem ser tratados pelo mesmo procedimento. Entretanto os sobrenadantes são diferentes, com procedimentos de tratamento diferentes, sendo que neste trabalho será avaliado o tratamento do sobrenadante apenas do método de Mohr.

Para os precipitados de  $\text{AgCl}$  (Determinação de Cloreto em soro fisiológico), o procedimento adotado foi a aplicação dos métodos divulgado na literatura, aproveitando as etapas mais favoráveis para obter economia de reagentes utilizados, maior facilidade e eficiência operacional.

Para os resíduos na forma de precipitados de outros haletos, que não são cloretos, como é o caso dos precipitados gerados na determinação de Iodeto em xarope, e na determinação de brometo em sais de brometo,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$  e  $\text{AgBr}$ ,

os métodos disponíveis na literatura, não foram adequados, apesar de ser afirmado nos métodos que o procedimento poderia ser utilizado para outros haletos. Foi necessário estudar uma adaptação para conseguir recuperar a prata contida nestes precipitados.

Tabela 1. Descrição das titulações argentimétricas do sistema de estudo, destacando a composição dos resíduos utilizados.

Experimento Método Descrição da Titulação Indicador	Resíduo	
	Precipitado	Sobrenadante
Determinação de Cloreto em soro fisiológico Mohr Solução de $\text{AgNO}_3$ em solução de $\text{NaCl}$ + $\text{CaCO}_3$ sólido (no branco) $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 5%	$\text{AgCl}$ Contaminado c/ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ e $\text{CaCO}_3$	Solução de $\text{K}_2\text{CrO}_4$ e nitrato de sódio
Determinação de Cloreto em soro fisiológico Fajans Solução de $\text{AgNO}_3$ em solução de $\text{NaCl}$ Diclorofluoresceína	$\text{AgCl}$ Contaminado c/ Diclorofluoresceína adsorvido	Solução de diclorofluoresceína e nitrato de sódio
Determinação de Iodeto em xarope Fajans Solução de $\text{AgNO}_3$ em solução de $\text{KI}$ Eosina - em meio ácido $\text{HNO}_3$	$\text{AgI}$ Contaminado c/ Eosina adsorvido	Solução de Eosina e nitrato de potássio ( meio ácido )
Determinação de brometo em sais de brometo Volhard Titulação 1 (direta): Solução de $\text{AgNO}_3$ em solução de $\text{KSCN}$ Titulação 2 (retorno): Solução de $\text{AgNO}_3$ em solução de $\text{KBr}$ , + $\text{KSCN}$ p/ titular o excesso de $\text{AgNO}_3$ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ - em meio ácido $\text{HNO}_3$	$\text{AgSCN}$ e $\text{AgBr}$ Contaminado com $\text{Fe}(\text{SCN})_3$	Solução de $\text{KSCN}$ , $\text{NH}_4^+$ e $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ( meio ácido )

Descreve-se a seguir os procedimentos que foram utilizados para fazer o tratamento dos resíduos. Todos os procedimentos foram realizados na capela, observando as normas de segurança de laboratório.

## **5.1. Procedimento de Pré-tratamento dos Resíduos de Prata**

### **5.1.1. Separação do Resíduo por Decantação**

Esta etapa é aplicada a todos os precipitados de compostos de prata AgCl, AgI, AgSCN e AgBr. Inicialmente separou-se por decantação, a parte superior do sobrenadante de cada galão que ficou armazenado, testando com gotas de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para observar se ainda ocorreria precipitação de AgCl, neste caso separava-se novamente até o teste dar negativo. O líquido do Método de Mohr era então reservado para o tratamento do cromato descrito posteriormente. No caso dos outros métodos o sobrenadante foi guardado para futuro tratamento.

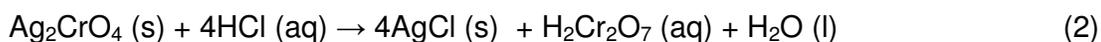
### **5.1.2. Limpeza dos Precipitados com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>**

Esta etapa é aplicada a todos os precipitados de compostos de prata AgCl, AgI, AgSCN e AgBr. O resíduo do fundo era agitado e despejado em um béquer, depois de decantar novamente, retirava-se o sobrenadante, lavando o precipitado com HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>, repetiu-se o procedimento 3 vezes para os métodos de Fajans, e Volhard. Para o método de Mohr repetiu-se 3 vezes, ou mais até a coloração amarela do cromato dissolvido, não ser mais visível (reservando as águas de lavagem para tratamento adequado).

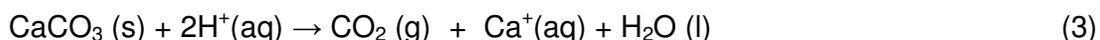
### 5.1.3. Pré-tratamento do Precipitado AgCl (Contaminado com Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> e CaCO<sub>3</sub>)

O precipitado lavado era tratado com adição de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em quantidade de 3 vezes o volume do resíduo, o sistema era deixado em agitação (com barra magnética) em temperatura ambiente, por um período de 24 horas.

Este pré-tratamento tinha duas funções, uma delas seria a conversão do cromato de prata (contaminante misturado ao precipitado) em cloreto de prata representado na equação 2.



A outra função seria dissolver o carbonato de cálcio (contaminante misturado ao precipitado), representado na equação 3.



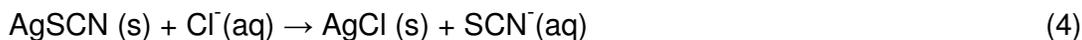
### 5.1.4. Pré-tratamento dos Precipitados AgCl ou AgI (com Diclorofluoresceína Adsorvido)

O precipitado lavado era tratado com adição de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em quantidade de 3 vezes o volume do resíduo, o sistema era deixado em agitação (com barra magnética) em temperatura ambiente, por um período de 2 horas. Este pré-tratamento servia para dissolver o indicador limpando melhor o precipitado.

### 5.1.5. Pré-tratamento dos Precipitados AgSCN e AgBr (com Eosina Adsorvido)

O precipitado lavado era tratado com adição de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em quantidade de 3 vezes o volume do resíduo, o sistema era deixado em digestão, fervendo por 4 horas, acrescentando-se NaCl 1 mol L<sup>-1</sup> para manter o volume de

solução, de acordo com as informações obtidas na literatura (VOGEL, 1981<sup>12</sup>), fervendo-se a solução ocorre a reação representada na equação 4.



As soluções de HCl utilizadas eram separadas por decantação e reservadas para tratamento adequado. E os precipitados eram lavados novamente com HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>.

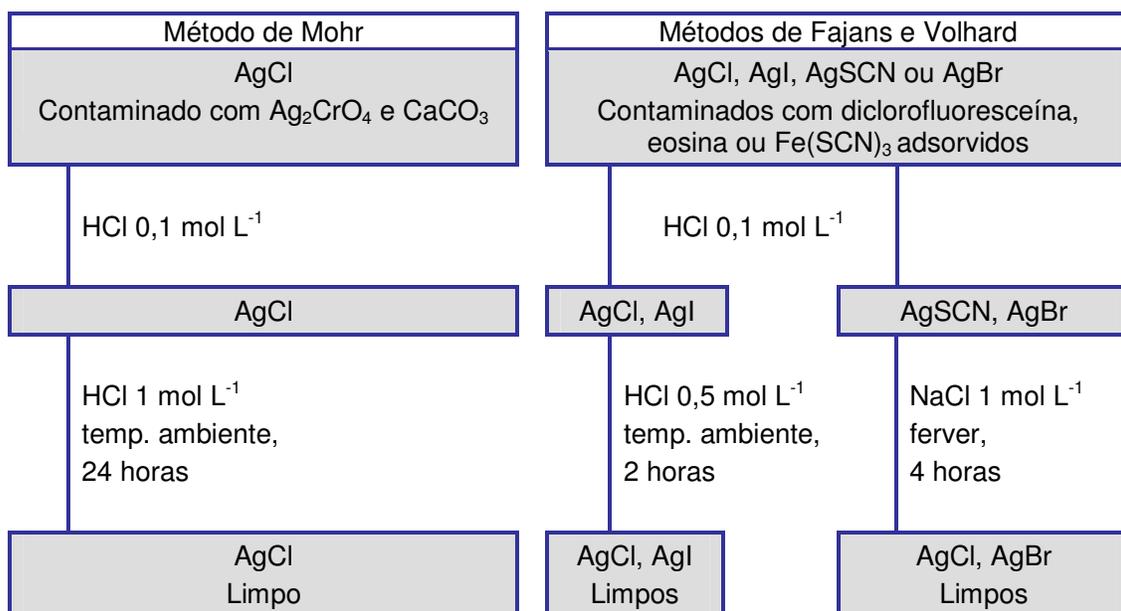


Figura 4. Procedimento de pré-tratamento dos resíduos de prata.

Os precipitados limpos eram tratados em amostras de 10 em 10 mL, o que correspondia aproximadamente a 3 gramas de amostra seca (mede-se em mL por ser um material pastoso, sendo mais fácil quantificar em volume).

## 5.2. Conversão dos Precipitados de AgCl em Ag<sub>2</sub>O

Sobre a primeira amostra, colocada em um béquer de 100 mL, adicionava-se 20 mL de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup> (quantidade suficiente para triplicar o volume da

amostra). A solução permanecia em digestão a 100°C, por 1 hora, depois de resfriar, o sobrenadante era separado do precipitado, por decantação.

Este sobrenadante era reutilizado para a próxima amostra (adicionando-se 1g de NaOH sólido).

Esta etapa pode ser representada através das equações parciais 5 e 6, ou pela equação total 7.



### 5.3. Conversão de Ag<sub>2</sub>O em Ag

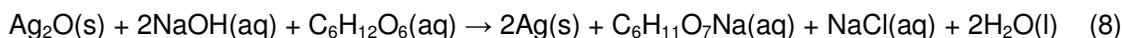
Para esta etapa são apresentados na literatura muitos agentes redutores que poderiam ser utilizados, entre as opções oferecidas foram estudadas a utilização de dextrose e de água oxigenada, como agentes redutores. As outras opções foram descartadas devido a produção de outros resíduos indesejáveis. A água oxigenada, seria a opção mais limpa, entretanto, depois de testada em diferentes concentrações, observou-se que não foi obtido resultado satisfatório para a redução à prata metálica. Portanto, descreve-se neste trabalho apenas o uso de dextrose como agente redutor.

### 5.4. Conversão de Ag<sub>2</sub>O em Ag Utilizando Dextrose

Ao precipitado de Ag<sub>2</sub>O adicionava-se 20 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (quantidade suficiente para triplicar o volume da amostra), a solução era aquecida até 70°C (tomando-se o cuidado para não ultrapassar esta temperatura), adicionando-se então 2 g de dextrose, mantendo-se esta temperatura, sob agitação por 30 minutos.

Pode-se perceber a redução do Ag<sub>2</sub>O em prata metálica, observando uma coloração mais clara do precipitado, que também deixava de ser um pó fino, para

tornar-se um material granuloso, que permanecia no fundo com agitação. Esta redução pode ser representada pela equação 8.



Após resfriar, separava-se o sobrenadante (escuro devido a presença do açúcar queimado na reação, não era reutilizado, sendo apenas reservado para tratamento adequado).

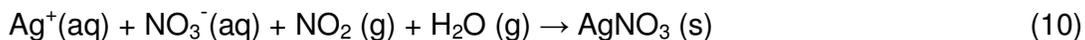
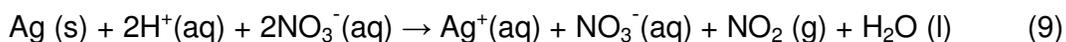
O precipitado de prata era lavado com água destilada gelada, várias vezes até apresentar aparência incolor (os volumes de água gelada eram reutilizados, para lavar as próximas amostras). O precipitado agora formado por prata metálica, era então colocado para secar a 50°C, primeiro na chapa, em seguida na estufa por 24 horas.

### 5.5. Conversão de Ag em AgNO<sub>3</sub>

Sobre a prata metálica seca, adicionava-se um volume mínimo de HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup>, (suficiente para cobrir o precipitado), aquecendo-se levemente esta solução, inicialmente em temperatura de 60°C, era possível observar a dissolução do precipitado e a liberação de vapor castanho de NO<sub>2</sub>, aumentava-se gradativamente a temperatura, com adição de gotas de água destilada até que a solução tornava-se translúcida. A solução era mantida a 100°C por 1 hora, adicionando-se gotas de água destilada para manter o volume do líquido.

No caso de permanência de algum precipitado, a solução era transferida para outro béquer seco e limpo, para separar este precipitado. A solução era mantida em aquecimento de 100°C até diminuir a altura do volume do líquido para 3mm, então, o béquer era transferido para outra chapa com aquecimento moderado (60°C), até secar completamente, depois de esfriar acrescentava-se água, o béquer era colocado novamente na chapa com aquecimento moderado (60°C), até secar completamente, repetindo-se por 3 vezes, para eliminar completamente o ácido nítrico, e as contaminações de NO<sub>2</sub> adsorvidos nos cristais de nitrato de prata. A dissolução de prata por ácido nítrico é representada

pela equações 9 e a evaporação da solução resultando na formação dos cristais de nitrato de prata é representado na equação 10.



Em seguida o béquer era colocado para secar na estufa (60°C) até o dia seguinte. Por último o precipitado de nitrato de prata era recolhido e armazenado em frasco escuro, lavando-se o béquer com água destilada que formava uma solução líquida de AgNO<sub>3</sub> armazenada também em frasco escuro.

O precipitado não dissolvido, separado nesta etapa, era identificado pela cor apresentada. Quando a cor era marrom, interpretava-se ser Ag<sub>2</sub>O, não reduzido, o precipitado retornava para ser reduzido com dextrose, novamente junto com a próxima amostra, se a cor era clara, poderia significar a presença de não cloreto, neste caso o precipitado era destinado para ser tratado junto com uma amostra de não cloreto.

A Figura 5 mostra um fluxograma do procedimento de recuperação da prata dos precipitados de AgCl.

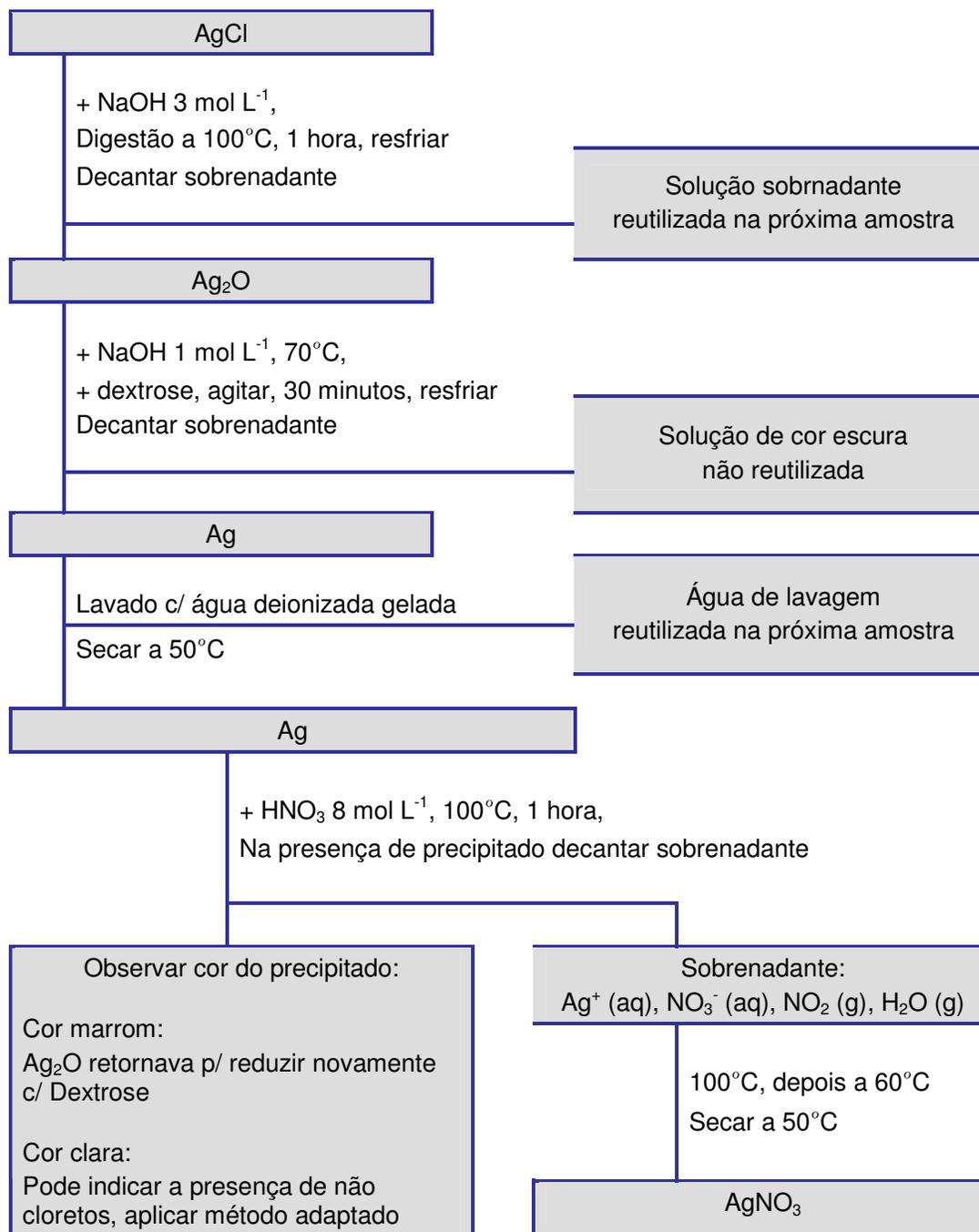


Figura 5. Fluxograma do procedimento de recuperação da prata dos precipitados de  $\text{AgCl}$ .

### 5.6. Procedimento de Tratamento da Solução de $K_2CrO_4$ do Sobrenadante

Um volume de aproximadamente 400 mL do sobrenadante da solução de cromato de potássio, era colocado em um béquer de 600 mL, adicionava-se 3 mL de  $H_2SO_4$  3 mol  $L^{-1}$ . Observando-se que a cor da solução mudava de amarelo para laranja, cores características de cromato e dicromato, representado na equação 5.



Em seguida adicionava-se 0,5 g de tiosulfato de sódio sólido, agitando, observando que a solução mudava de cor, laranja para verde, devido a redução de cromo VI para cromo III. Adicionava-se então mais algumas gotas de  $H_2SO_4$  3 mol  $L^{-1}$  até observar que a coloração permanecia um verde constante, representado na equação 12.



Depois de 20 minutos, o líquido era transferido para outro béquer de 600 mL, então era adicionado 0,5 g de carbonato de sódio, até pH básico (testado com papel indicador), adicionava-se mais 10 gotas de NaOH 6 mol  $L^{-1}$ . A solução ficava em repouso por 2 horas, para completar a precipitação do cromo III na forma hidróxido de cromo. De acordo com a literatura (VOGEL, 1981<sup>12</sup>) esta etapa pode representada nas equações 13 e 14.



Separava-se então o sobrenadante do precipitado, por decantação. O precipitado era transferido para um frasco adaptado com filtro de papel fino e feltro na base inferior (Observação: foi necessário ter vários frascos de filtração), para escorrer toda a água, por gravidade (o que geralmente demorava até o dia seguinte).

Depois o frasco com o filtrado era colocado na estufa (60°C), permanecendo até o dia seguinte, para secar. Depois de seco o precipitado era transferido para um recipiente de armazenamento. E o frasco do filtro era reutilizado.  $\text{mg L}^{-1}$

A água sobrenadante foi armazenada, e depois de passar por uma coluna de carvão ativado, foi analisada por absorção atômica para verificar se o teor de cromo estava próximo do limite de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (estabelecido pelo CONAMA<sup>6</sup>), somente então foi neutralizada e descartada.

A Figura 6 representa um fluxograma deste procedimento.

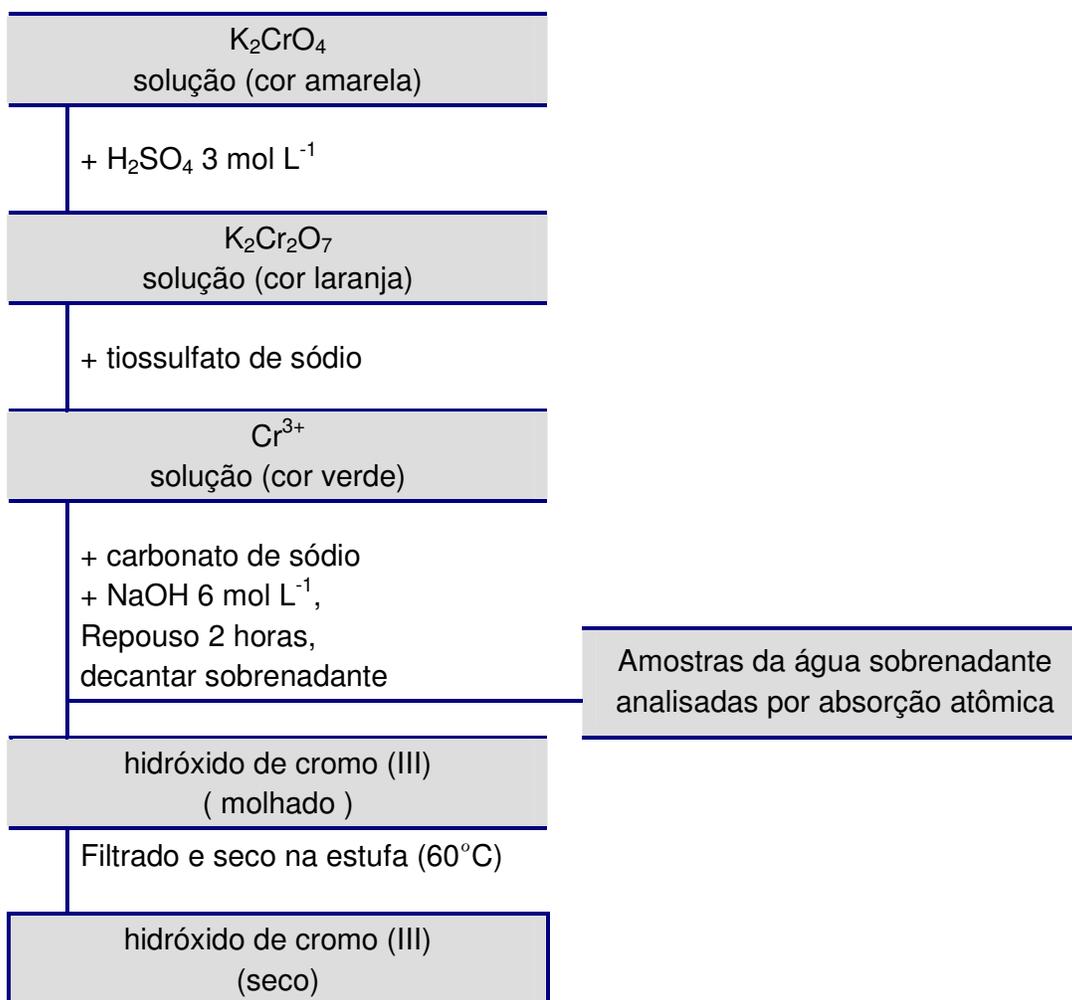


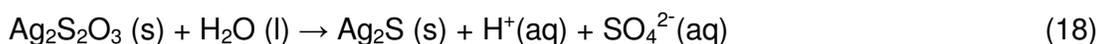
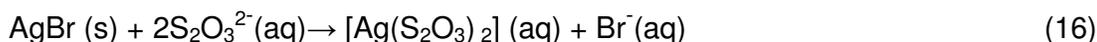
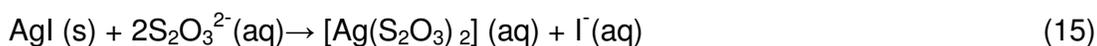
Figura 6. Fluxograma do procedimento de tratamento da solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  sobrenadante.

### 5.7. Conversão de AgI, AgBr em Ag<sub>2</sub>S

A primeira amostra era colocada em um béquer de 100 mL e adicionava-se 20 mL de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup> (quantidade suficiente para triplicar o volume da amostra), a solução era colocada para digestão a 100°C. Podendo-se observar que não ocorria reação, pois o precipitado não fica escuro, então adicionava-se nesta solução, 2 mL de solução de tiosulfato de sódio (1 g mL<sup>-1</sup>), o precipitado começava a escurecer, permanecendo em digestão por 2 horas, adicionando-se 0,5 g de NaOH e 1mL solução de tiosulfato de sódio (1 g mL<sup>-1</sup>) a cada 30 minutos. Depois de resfriar o sobrenadante era separado do precipitado por decantação (este sobrenadante não deve ser reutilizado por conter iodeto, brometo e tiosulfato em solução).

Adicionava-se novamente 20 mL de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup> (quantidade suficiente para triplicar o volume da amostra) e 2 mL de solução de tiosulfato de sódio (1 g mL<sup>-1</sup>), a solução era colocada novamente em digestão a 100°C, por mais 2 horas, adicionando 0,5 g de NaOH e 1mL solução de tiosulfato de sódio (1 g mL<sup>-1</sup>) a cada 30 minutos. Este procedimento era repetido até obter um sobrenadante translúcido e um precipitado cristalino e solto. Depois de resfriar o sobrenadante translúcido era separado do precipitado por decantação, e poderia ser reutilizado. Depois o precipitado de Ag<sub>2</sub>S era lavado com água, e colocado para secar a 50°C, na chapa por 2 horas.

O método foi adaptado partindo-se das informações obtidas na literatura (VOGEL, 1981<sup>12</sup>). Inicialmente ocorre a dissolução dos precipitados formando os complexos representados nas equações 15 e 16; precipitando logo em seguida como mostra a equação 17; o precipitado de tiosulfato de prata é instável, tornando-se preto em repouso e formando sulfeto de prata de acordo com a equação 18. Esta decomposição hidrolítica pode ser acelerada por aquecimento.

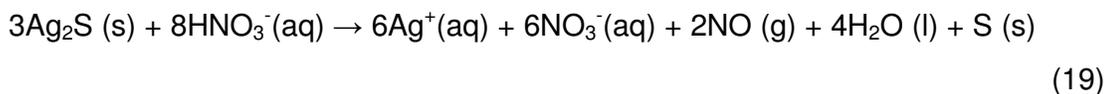


### 5.8. Conversão de Ag<sub>2</sub>S em AgNO<sub>3</sub>

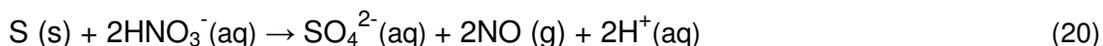
Sobre o precipitado de Ag<sub>2</sub>S, adicionava-se um volume mínimo de HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> (suficiente para cobrir a precipitado), aquecendo-se levemente esta solução, inicialmente em temperatura de 60°C, era possível observar a dissolução do precipitado e a liberação de vapor castanho de NO, aumentava-se gradativamente a temperatura, com adição de gotas de água destilada até que a solução tornava-se translúcida.

A solução era mantida a 100°C por 4 horas, adicionando-se gotas de água destilada para manter o volume do líquido.

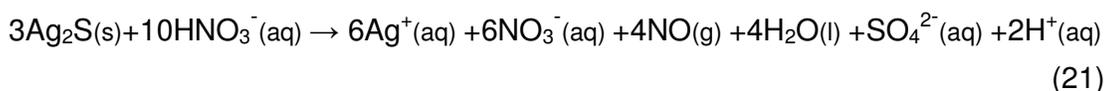
De acordo com as informações obtidas na literatura (VOGEL, 1981<sup>12</sup>), o sulfeto de prata dissolve-se em ácido nítrico a quente, inicialmente precipitando enxofre, representado na equação 19.



O aquecimento mantido por um tempo mínimo de 4 horas, era necessário para favorecer a oxidação do enxofre, representado na equação 20.



Resultando na reação representada na equação 21.



No caso de permanência de algum precipitado, a solução era transferida para outro béquer seco e limpo, para separar este precipitado. A solução era mantida em aquecimento de 100°C até diminuir a altura do volume do líquido para 3mm, então, o béquer era transferido para outra chapa com aquecimento moderado (60°C), até secar completamente, depois de esfriar acrescentava-se água, o béquer era colocado novamente na chapa com aquecimento moderado (60°C), até secar completamente, repetindo-se por 3 vezes, para eliminar completamente o ácido nítrico, e as contaminações de NO adsorvidos nos cristais

de nitrato de prata. Em seguida o béquer era colocado para secar na estufa (60°C) até o dia seguinte. Por último o precipitado de nitrato de prata era recolhido e armazenado em frasco escuro, lavando-se o béquer com água destilada que formava uma solução líquida de  $\text{AgNO}_3$  armazenada também em frasco escuro.

A Figura 7 apresenta um fluxograma que mostra o procedimento completo de recuperação de prata a partir de precipitados de AgI, AgBr.

Observar a cor do precipitado separado nesta etapa se a cor for clara indica que ainda estão presentes os compostos de AgI e AgBr, deve retornar para a etapa conversão de AgI, AgBr em  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Se a cor for marrom, pode indicar a presença de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , neste caso pode ser feito a redução com dextrose para prata metálica como descrito em conversão de Ag em  $\text{AgNO}_3$  do procedimento de tratamento dos precipitados de AgCl.

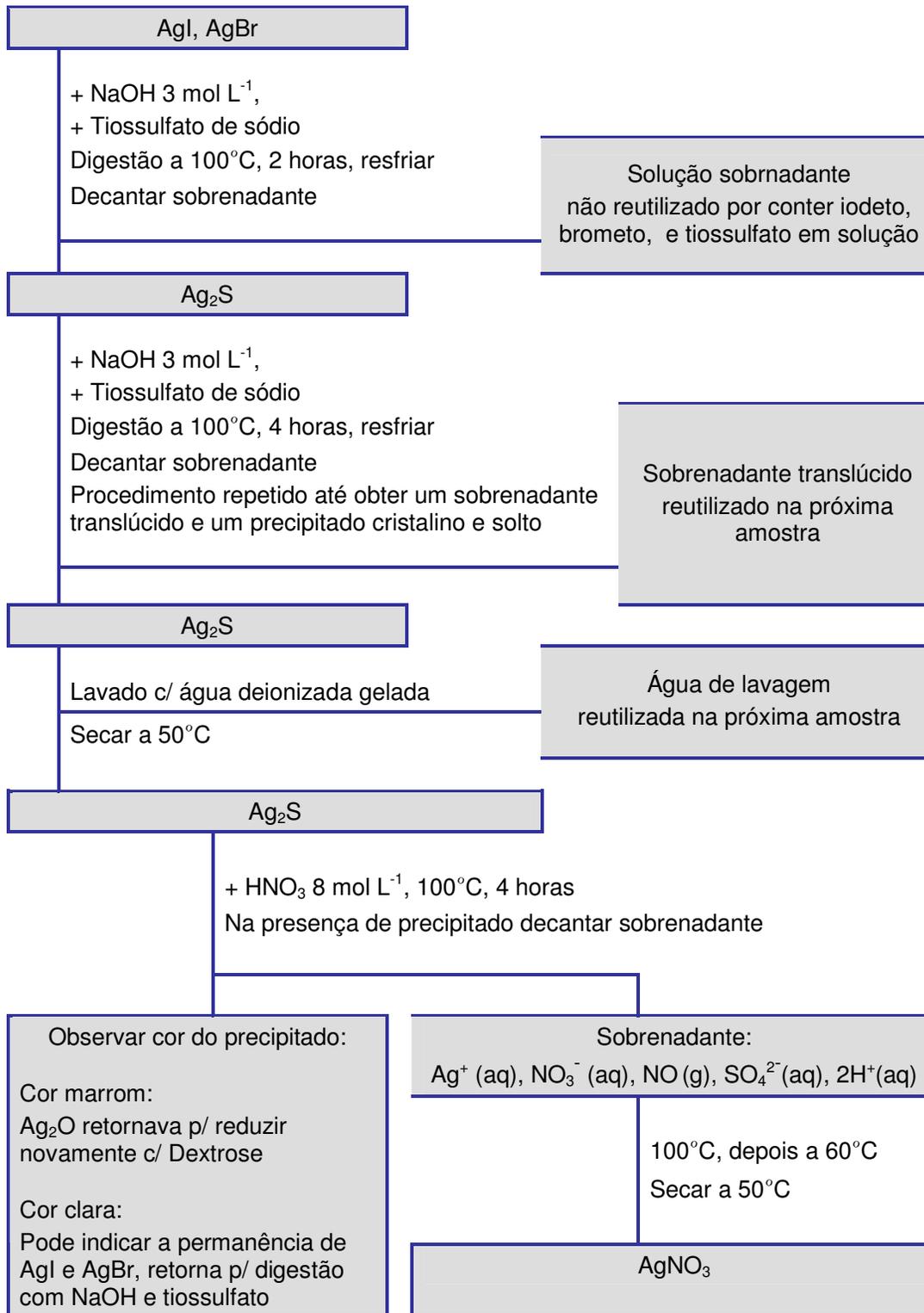


Figura 7. Fluxograma dos procedimentos de recuperação dos precipitados AgI, AgBr

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando os métodos de recuperação de prata descritos anteriormente, foram recuperados: 11 g de óxido de prata, 6 g de prata metálica e 15g de  $\text{AgNO}_3$  dos precipitados de  $\text{AgCl}$  (provenientes das titulações do método de Mohr e fajans). Foram recuperados também 40g de  $\text{AgNO}_3$  de precipitados de  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$  e  $\text{AgBr}$  (provenientes das titulações dos métodos de Fajans e Volhard).

Utilizando o método de recuperação de cromo, foram recuperados 39 g de compostos de cromo (III).

Para avaliar os resultados dos procedimentos, foram realizadas análises dos compostos recuperados, utilizando-se: testes qualitativos, titulações, análises por absorção atômica e análises por microscopia eletrônica.

### 6.1. Testes Qualitativos:

O nitrato de prata recuperado foi diluído a 25 mL de solução ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), e submetido aos testes qualitativos, apresentados na literatura (VOGEL, 1981<sup>12</sup>). O resultado das reações com  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3 \text{ } 6 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$ , foi comparado com o resultado obtido para solução de Nitrato de Prata P.A. Observou-se comportamento semelhante para as soluções, formando os mesmos precipitados e as mesmas cores indicativas das reações de  $\text{Ag}^+$ .

O composto de cromo (III) recuperado foi tratado com  $\text{HNO}_3 \text{ } 6 \text{ mol L}^{-1}$  e diluído com água, obtendo solução de nitrato de cromo (III), que foi submetido aos testes qualitativos (VOGEL, 1981<sup>12</sup>). O resultado das reações com adição de  $\text{NaOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$  e aquecimento, foi comparado com solução de Nitrato de Cromo (III) P.A. Observou-se comportamento semelhante para as soluções, formando a mesma cor amarela indicativa da reação de oxidação de  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Com este resultado considera-se que as amostras de prata e de cromo recuperadas, poderão ser reutilizadas nas aulas de Química Analítica Qualitativa.

## 6.2. Análises Quantitativas

### 6.2.1. Titulação da Amostra de $\text{AgNO}_3$ recuperado a partir de $\text{AgCl}$

Uma massa de 1,000 g de nitrato de prata recuperado do método de Mohr, foi diluído em 50 mL de solução (concentração teórica  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ), esta solução foi titulada com solução  $\text{NaCl}$  padrão, obtendo concentração experimental de  $0,095 \text{ mol L}^{-1}$ , resultando em um teor calculado de 86% de  $\text{AgNO}_3$  na amostra.

### 6.2.2. Titulação da amostra de $\text{AgNO}_3$ recuperado de $\text{AgI}$ , $\text{AgBr}$

Do nitrato de prata recuperado de  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$  e  $\text{AgBr}$ , uma massa de 1,127g foi diluído para 50 mL de solução (concentração teórica  $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ ), esta solução foi titulada com solução  $\text{NaCl}$  padrão, obtendo concentração experimental de  $0,085 \text{ mol L}^{-1}$ , resultando em um teor de 65% de  $\text{AgNO}_3$  na amostra.

O procedimento para recuperar prata de precipitados  $\text{AgCl}$ , apresentou melhor resultado quanto ao teor de  $\text{AgNO}_3$  na amostra, do que o procedimento para recuperar prata de precipitados  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$  e  $\text{AgBr}$ .

Este resultado já era esperado devido aos compostos de não cloretos serem mais insolúveis, do que o  $\text{AgCl}$ , como podemos observar na tabela 2.

Tabela 2. Produto de Solubilidade e solubilidade dos compostos de prata.

Compostos precipitados		Kps	S ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Cloreto de Prata	$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	1,4
Cromato de Prata	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$9,0 \cdot 10^{-12}$	25,0
Óxido de Prata	$\text{Ag}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	395,0
Iodeto de prata	$\text{AgI}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Tiocianato de prata	$\text{AgSCN}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$165,0 \cdot 10^{-3}$
Brometo de prata	$\text{AgBr}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$107,0 \cdot 10^{-3}$
Sulfeto de prata	$\text{Ag}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-49}$	$7,0 \cdot 10^{-12}$

### 6.3. Análises por Absorção Atômica

As análises por absorção atômica foram realizadas em 14/05/2009 na central de análises (Dep. de Química, UFSC), utilizando-se equipamento: Hitachi Z-8230, para os metais Ag e Cr.

Foram analisadas amostras de água do sobrenadante (do método de Mohr) após a precipitação de cromo (III), e após passar por uma coluna de carvão ativado, obtendo os resultados mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Análises por absorção atômica de amostras de água.

Amostra de água	Ag mg L <sup>-1</sup>	Cr mg L <sup>-1</sup>
A3	0,112	0,704
A4	0,011	1,033
A5	0,005	0,317
A6	0,357	0,439

Os valores das concentrações de cromo e prata estão próximos do limite de 0,5 mg L<sup>-1</sup> de cromo total e 0,1 mg L<sup>-1</sup> de prata total, estabelecidos pelo CONAMA<sup>6</sup>. Considerando que o cromo encontra-se no estado de oxidação cromo (III), a água foi descartada.

Também foram analisadas amostras de soluções preparadas a partir dos compostos recuperados, os resultados obtidos para as amostras de AgNO<sub>3</sub> estão resumidos na tabela 4. E os resultados obtidos para as amostras dos compostos de cromo estão resumidos na tabela 5.

Tabela 4. Análises por absorção atômica de amostras de soluções de nitrato de prata recuperado

Amostras de AgNO <sub>3</sub>	Concentração teórica Calculada em mg L <sup>-1</sup>	Resultado da análise em mg L <sup>-1</sup>
Ag1	4,2	4,800
Ag2	3,4	3,850
Ag3	3,6	2,060
Ag4	4,0	4,010

Tabela 5. Análises por absorção atômica de amostras de soluções de cromo recuperado

Amostras de cromo	Concentração teórica Calculada em mg L <sup>-1</sup>	Resultado da análise em mg L <sup>-1</sup>
Cr 1	4,0	0,789
Cr 2	4,0	0,850
Cr 3	4,0	1,041

Utilizando os resultados da análise da tabela 5 foi estimado o teor de cromo das amostras de cromo recuperado, mostrados na tabela 6.

Tabela 6. Teor de cromo das amostras de cromo recuperado

Amostras de cromo	De acordo com o resultado da análise 1g de amostra apresenta	Teor de cromo calculado
Cr 1	98 mg de cromo	9,8 % de cromo
Cr 2	106 mg de cromo	10,6 % de cromo
Cr 3	130 mg de cromo	13,0 % de cromo

#### 6.4. Análises por microscopia Eletrônica

As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC, em 10 de junho de 2009.

Foram analisadas 3 amostras sólidas:

Amostra 1:

Nitrato de prata recuperado a partir de AgCl, representado nas Figuras 8a e 8b.

Amostra 2:

Prata metálica Ag recuperada a partir de AgCl, representado nas Figuras 9a e 9b.

Amostra 3:

Compostos de cromo recuperado do tratamento da solução de  $K_2CrO_4$  sobrenadante, representado nas Figuras 10a e 10b.

As análises por microscopia comprovaram os resultados das outras análises realizadas, apresentando resultados semelhantes em relação ao teor de prata e cromo dos compostos recuperados. As imagens dos cristais de nitrato de prata mostram cristais irregulares, resultado da precipitação por evaporação. Já as partículas de prata metálica, mostram formas mais simétricas.

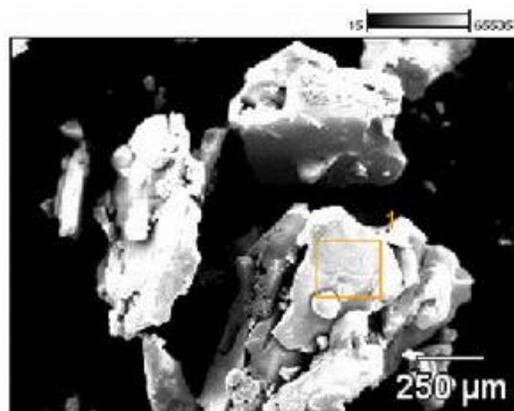


Image Name: AgNO3

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 50

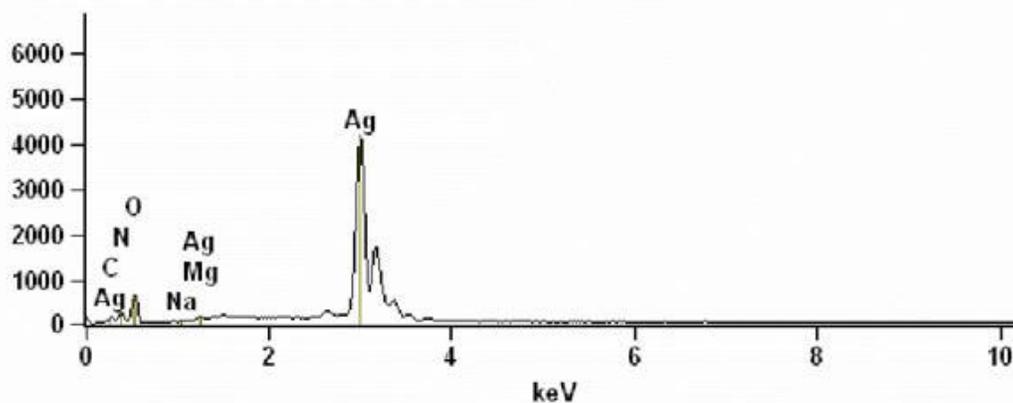


Figura 8a. Análise da Amostra 1: Nitrato de Prata recuperado a partir de AgCl, Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JEOL JSM-6390LV

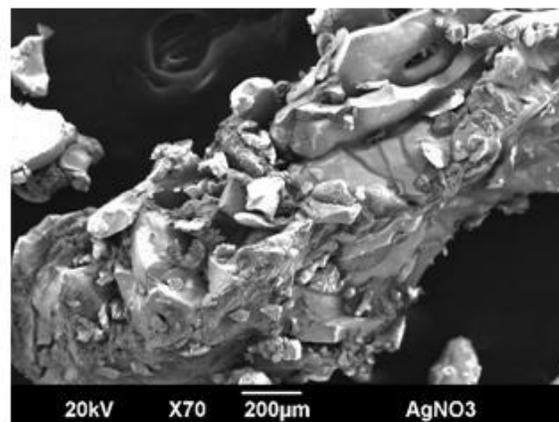
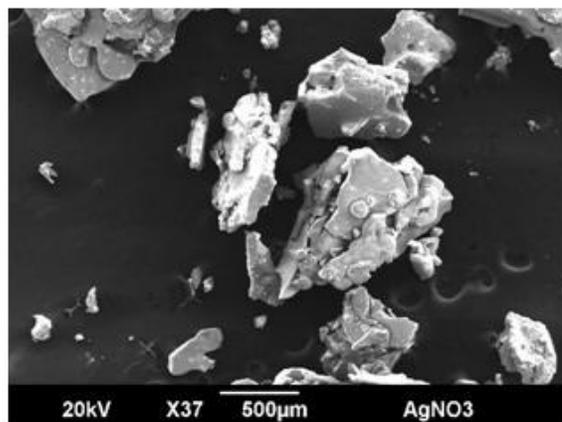


Figura 8b. Imagens da Análise da Amostra 1: Nitrato de Prata recuperado a partir de AgCl, Obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JEOL JSM-6390LV

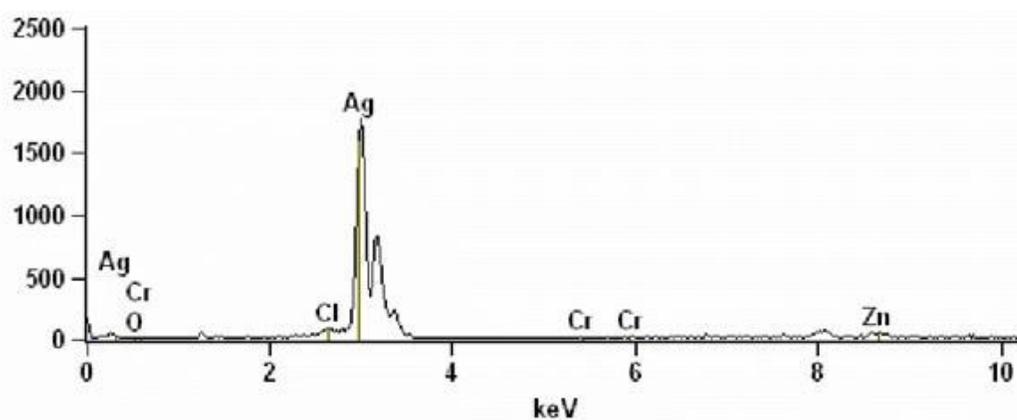
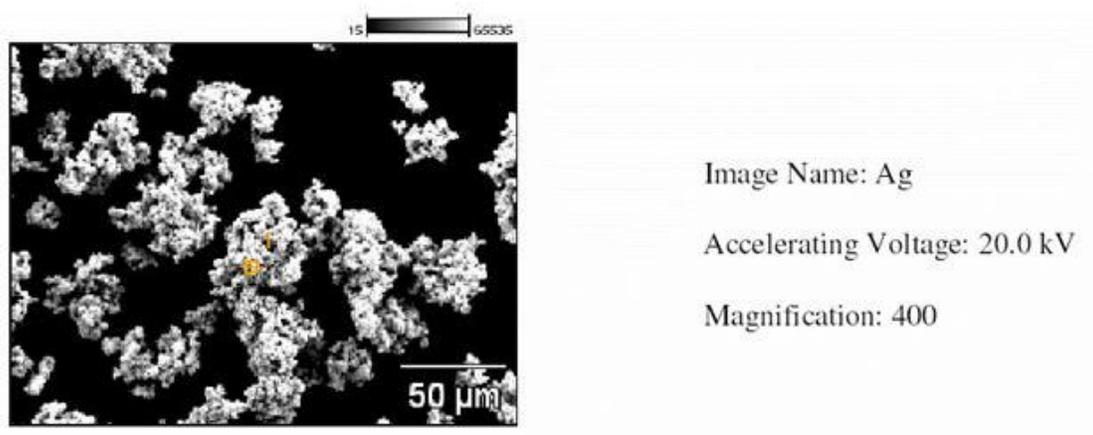


Figura 9a. Análise da Amostra 2: Prata Metálica Ag, Recuperada a Partir de AgCl, Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JEOL JSM-6390LV

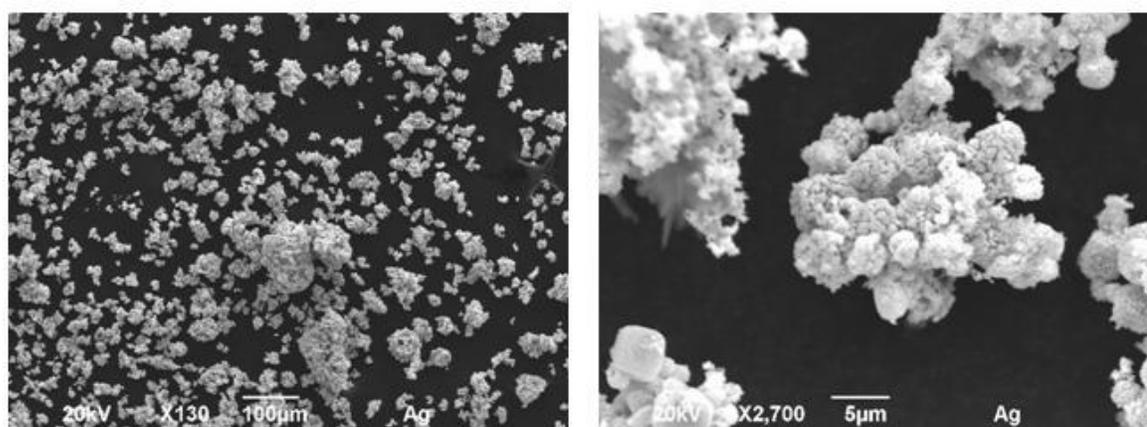


Figura 9b. Imagens da Análise da Amostra 2: Prata Metálica Ag, Recuperada a Partir de AgCl, Obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JEOL JSM-6390LV

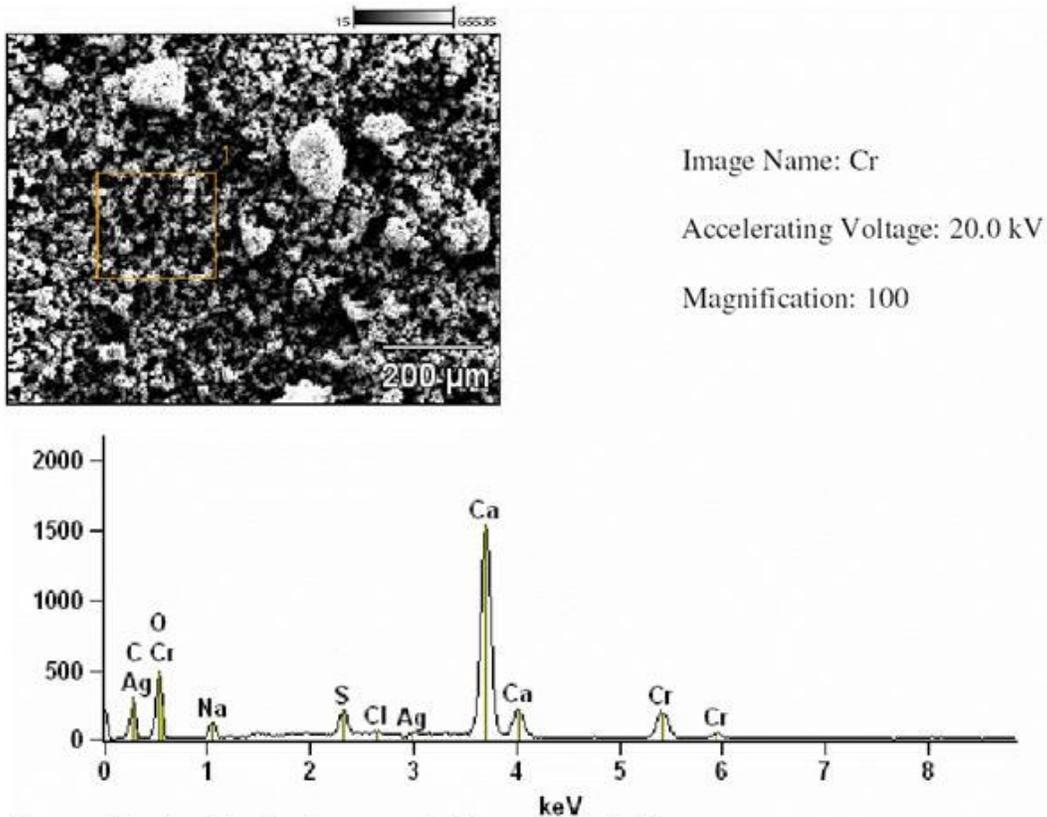


Figura 10a. Análise da Amostra 3: Compostos de Cromo, Recuperados do Tratamento da Solução de  $K_2CrO_4$  Sobrenadante, Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6390LV

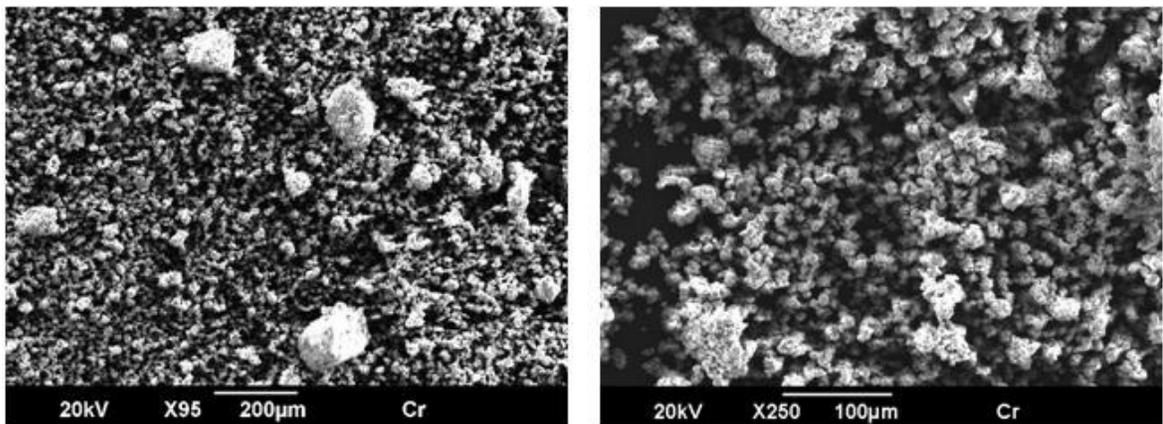


Figura 10b. Análise da Amostra 3: Compostos de Cromo, Recuperados do Tratamento da Solução de  $K_2CrO_4$  Sobrenadante, Obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6390LV

## 7. CONCLUSÃO

O trabalho apresentou um resultado satisfatório, permitindo a reutilização dos compostos recuperados. O procedimento de recuperação da prata a partir de precipitados AgCl, mostrou-se eficiente, simples e rápido.

Apesar de também ter apresentado um resultado satisfatório, o procedimento para recuperação dos precipitados de AgI, AgSCN, AgBr, pode ser considerado muito trabalhoso, demorado e ineficiente. Foi necessário, retornar várias vezes as etapas do procedimento, aumentando consideravelmente o consumo dos reagentes usados no tratamento. O procedimento precisa ser estudado detalhadamente, para tornar-se mais simples.

O procedimento de tratamento da solução de cromato de potássio sobrenadante do método de Mohr, foi considerado adequado, permitindo o descarte da água, com valores de concentração próximos aos estabelecidos pela legislação e a recuperação do cromo também pode ser considerada eficiente e simples.

O tratamento de resíduos dentro da universidade representou uma mudança fundamental em relação à responsabilidade ambiental, na forma de exemplo e experiência. A realização dos experimentos de tratamento, despertou grande interesse e curiosidade entre os alunos, que constantemente perguntavam sobre os métodos e reações. Houve colaboração dos professores que apresentavam sugestões, e estavam sempre prontos e dispostos a buscar soluções para melhorar os procedimentos.

A globalização dos problemas ambientais e sua compreensão são de responsabilidade do conjunto das sociedades. *“a educação formal, como um dos espaços coletivos para produção de conhecimentos, torna-se hoje desafiada a inserir nas suas práticas pedagógicas a perspectiva ambiental levando à superação do atual contexto sócio-histórico, de degradação e exploração da natureza.”*<sup>13</sup>

Podemos ainda utilizar os conceitos e pressupostos da Educação Ambiental, considerando o objetivo maior dessa área de conhecimento, que atua no sentido de repensar o estilo de vida humano, a partir da construção ampla de uma consciência crítica das relações sociedade/natureza e indivíduo/sociedade e formar um cidadão atuante, dentro de uma proposta político-filosófica de mudança global do modelo societário e civilizacional vigente.<sup>14</sup>

## **8. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Alguns aspectos operacionais podem ser destacados para promover uma melhoria nas condições gerais dos procedimentos.

A coleta dos resíduos deve ser bem planejada, sugere-se que seja incorporada nos roteiros didáticos, acompanhado de informações sobre os riscos ambientais e à saúde humana.

Durante este trabalho, parte das dificuldades enfrentadas, podem ser atribuídas a falta de espaço físico específico e adequado. Como não houve previamente a determinação de um local fixo, foi necessário transportar os recipientes de um lugar para outro, o que dificultou a operação, e ocasionou erros indesejáveis. Consideramos ser necessário estabelecer um local que permita o trabalho do início ao fim, bem organizado, com identificação dos resíduos e dos procedimentos.

Os vidrarias utilizadas, foram as mesmas utilizadas nos experimentos de aula; percebeu-se que é necessário ter vidrarias destinadas somente para o uso no tratamento dos resíduos, para facilitar os procedimentos e evitar o desperdício de água, necessária para deixar um béquer, que foi utilizado para resíduo, limpo suficientemente para ser reutilizado nos experimentos de aula. Considerando que o trabalho requer também uma grande quantidade de recipientes plásticos, sugere-se que estes também devem ser destinados somente para o uso no tratamento dos resíduos.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) OHLWEILER, Otto Alcides. *QUÍMICA INORGÂNICA*. São Paulo E. Blucher Ed. da USP, 1973.

2) *RELATÓRIO DO DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL*.

Disponível em:

<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/prata.pdf>

(acesso em junho 2009).

3) CASTILHOS, D. D.; et al. ; *ACÚMULO DE CROMO E SEUS EFEITOS NA FIXAÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO E ABSORÇÃO DE NUTRIENTES EM SOJA*, Rev. Bras. de Agrociência, v.7 n. 2, p. 121-124, 2001.

Disponível em:

<http://www.ufpel.tche.br/faem/agrociencia/v7n2/artigo09.pdf>

(acesso em junho de 2009).

4) *RELATÓRIO DO DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL*.

Disponível em:

<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/cromo.pdf>

(acesso em junho de 2009).

5) SILVA, C. S. da; PEDROZO, M. de F. M.; *ECOTOXICOLOGIA DO CROMO E SEUS COMPOSTOS*, Série de Referência Ambiental, v.5 Centro de Recursos Ambientais, Salvador, BA, 2001.

Disponível em:

<http://web.cena.usp.br/apostilas/Regina/PG/CEN%205738%20Ecotoxicologia/Cromo.pdf>

(acesso em junho de 2009).

6) *CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA*, Resolução N. 357, de 17 de março de 2005.

Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>

(acesso em junho de 2009).

7) GEEQuim-Grupo de Educação e Ensino de Química; *EXPERIÊNCIAS SOBRE EQUILÍBRIO QUÍMICO*, Instituto de Química, USP, Brasil, 1985.

8) MURPHY, J. A.; ACKERMAN, A. H.; HEEREN, J. K., *RECOVERY OF SILVER FROM AND SOME USES FOR WASTE SILVER CHLORIDE*, Journal of Chemical Education, v.68, n.7, pg. 602-604, 1991.

9) HSU, P. C.; CHIBA, Z.; SCHUMACHER, B. J.; MURGUIA, L. C.; ADAMSON, M. G.; *RECOVERY OF SILVER FROM WASTE SILVER CHLORIDE*, Lawrence Livermore National Laboratory, 1996.

Disponível em:

<http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/250506-8rR8yg/webviewable/>

(acesso em outubro de 2008).

10) FELISBERTO, R. ; VIEIRA, L. O.; COUTO, A. ; *et al.*; *DE RESÍDUO A INSUMO: A CONSTRUÇÃO DO CAMINHO PARA UMA QUÍMICA MAIS LIMPA ATRAVÉS DE UM PROJETO DE ENSINO*. *Quím. Nova*, v.31, no.1, p.174-177, 2008. ISSN 0100-4042.

Disponível em:

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a31v31n1.pdf>

(acesso em outubro de 2008).

11) FARIAS, R. F. de, et al. ; *UMA METODOLOGIA PARA O DESCARTE DE RESÍDUOS OXIDANTES GERADOS EM LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE SOLOS*, Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba, Revista Princípia, n.14, João Pessoa, 2006. p. 82-89.

Disponível em:

<http://www.ifpb.edu.br/conteudo/Principia/>

(acesso em junho de 2009).

12) VOGEL, A. I.; *QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA*. 5. ed. rev. São Paulo: Mestre Jou, 1981. p. 228, 336, 348, 358 e 361.

13) GERBASE, A. E.; GREGORIO, J. R.; CALVETE, T.; *GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS DA DISCIPLINA QUÍMICA INORGÂNICA II DO CURSO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL*. *Quím. Nova*, v.29, no.2, p.397-403. 2006, ISSN 0100-4042.

Disponível em:

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n2/28464.pdf>

(acesso em outubro de 2008).

14) JARDIM, W. de F.; *GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS EM LABORATÓRIOS DE ENSINO E PESQUISA*. *Quím. Nova*, v.21, no.5, p.671-673, 1998, ISSN 0100-4042.

Disponível em:

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n5/2943.pdf>

(Acesso em outubro de 2008)