

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LEONARDO BALDISSERA

**RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COBALTO ORIUNDOS DOS
LABORATÓRIOS DE QUÍMICA DA UTFPR PATO BRANCO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2016

LEONARDO BALDISSERA

**RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COBALTO ORIUNDOS DOS
LABORATÓRIOS DE QUÍMICA DA UTFPR PATO BRANCO**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Orientador: Dr^a Cristiane Regina Budziak Parabocz

Co-orientadora: Anne Raquel Sotiles

PATO BRANCO

2016

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **“RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COBALTO ORIUNDOS DOS LABORATÓRIOS DE QUÍMICA DA UTFPR PATO BRANCO”** foi considerado APROVADO conforme ata nº 14.1.2016-B

Fizeram parte da banca os Professores.

Dr^a Cristiane Regina Budziak Parabocz

Anne Raquel Sotiles

M^a Mariane Dalpasquale

AGRADECIMENTOS

A Professora Dr^a Cristiane Regina Budziak Parabocz e para mestrandas Anne Raquel Sotiles pela orientação, dedicação e conhecimento para realização deste trabalho.

Para meus pais, pelo apoio e compreensão nesta etapa da vida. Fundamentais para concretização deste momento.

Para os amigos que me ajudaram a seguir em frente e nunca desistir, como também no companheirismo durante a graduação.

As demais pessoas que de uma forma ou outra me ajudaram a estar aqui, realizando este trabalho o meu muito obrigado!

RESUMO

BALDISSERA, Leonardo. Recuperação de resíduos de cobalto oriundos dos laboratórios de Química da UTFPR Pato Branco. 2016. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Como atualmente há problemas ambientais gerados por resíduos oriundos de empresas e instituições de ensino, o trabalho visa utilização dos resíduos gerados em laboratórios como forma alternativa de ensino, utilizando uma metodologia de variação de pH para precipitação de um sólido, no caso o cloreto de cobalto, com hidróxido de sódio, calcina-lo, obter seu óxido, reagir com ácido clorídrico e posteriormente recupera-lo em forma de cloreto de cobalto hexahidratado. Após isso, utilizou-as técnicas de difração de raios X e espectroscopia UV/Vis para identificação dos compostos formados. Uma pequena parcela foi recuperada, em forma de cristais de cloreto de cobalto hidratado e contaminado com cloreto de sódio. Para trabalhos em laboratórios de ensino, o resultado final pode ser de grande valia para práticas de síntese com cobalto.

Palavras-chave: Cloreto de Cobalto. Óxido. Raios X. UV/VIS.

ABSTRACT

BALDISSERA, Leonardo. Cobalt Waste Recovery sourced from UTFPR Pato Branco Chemistry laboratories. 2016. 35p. Work Completion of course - B.Sc. in Chemistry - Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2016.

As currently there are major environmental problems caused by residues from companies and educational institutions. The study aims at using waste generated in laboratories as an alternative way of teaching, using a the method of pH variation for precipitation of a solid, in this case cobalt with sodium hydroxide, calcine it, obtain its oxide, react with hydrochloric acid and subsequently recover it in the form of cobalt chloride hexahydrate. Afterwards, we used the techniques of X-ray diffraction spectroscopy and UV/Vis for identification of the formed compounds. A small portion was recovered in the form of hydrated cobalt chloride crystals and contaminated with sodium chloride. To work in teaching laboratories, the final result can be of great value to synthesis with cobalt practices.

Keywords: Chloride Cobalt. Oxide. X-ray UV / VIS.

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETRIC	Central de Tratamento de Resíduos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
IV	Infravermelho
TS	Tanabe - Sugano
UV-Vis	Ultra violeta – visível
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do cloreto de cobalto hexahidratado sólido.....	18
Figura 2 - Estrutura do cloreto de cobalto hexahidratado em solução.....	18
Figura 3 - Diagrama de Tanabe Sugano para um complexo d^7	20
Figura 4 - Fluxograma do procedimento para o tratamento de resíduos de cobalto .	21
Figura 5 - Resíduo de cobalto	22
Figura 6 - Filtração do hidróxido de cobalto precipitado	23
Figura 7 - Cloreto de cobalto obtido após o tratamento do resíduo.....	23
Figura 8 - Difratoograma do reagente $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	25
Figura 9 - Espectro de UV-Vis do reagente cloreto de cobalto hexahidratado.	26
Figura 10 - Difratoograma do óxido de cobalto obtido no tratamento do resíduo	27
Figura 11 - Difratoograma da amostra do cloreto de cobalto cristalizado.....	28
Figura 12 - Espectro de UV-Vis da solução do cloreto de cobalto cristalizado após o tratamento do resíduo	29
Figura 13 - Curva padrão do cloreto de cobalto hexahidratado.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custos do tratamento de resíduos de cobalto	30
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 COBALTO	13
3.2 RESÍDUOS	14
3.3 TRATAMENTO DE RESÍDUOS	15
3.4 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	16
3.4.1 Natureza do ligante	16
3.4.2 Complexos de Cobalto	17
3.5 DIAGRAMAS DE TANABE-SUGANO	18
4 MATERIAS E MÉTODOS	21
4.2 ANÁLISES	24
4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)	24
4.2.2 Espectrometria na região do Ultravioleta- Visível	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 ANÁLISE DO CLORETO DE COBALTO HEXAHIDRATADO PURO	25
5.2 ÓXIDO DE COBALTO	26
5.3 ANÁLISE DO CLORETO DE COBALTO HIDRATADO RECUPERADO	27
5.4 ANÁLISE DA SOLUÇÃO REMANESCENTE DO RESÍDUO	29
5.5 CUSTOS DO TRATAMENTO	30
6 CONCLUSÕES	32
7 ETAPAS FUTURAS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a evolução industrial e o crescente número de inovações tecnológicas fizeram com que a busca por alternativas que minimizem a poluição do ambiente crescesse. (GERBASE, 2006)

Em todo o mundo há uma grande discussão no gerenciamento de resíduos gerados na indústria e em laboratórios acadêmicos, em termos de volume gerado a indústria é muito superior se comparado as universidades, os laboratórios acadêmicos o volume gerado é muito menor. Só foram implantados os Programas de Gerenciamento de Resíduos (PGR) no início da década de 1970 com o objetivo dar destino final ao resíduo para não haver a continuação da poluição ambiental (NOLASCO, 2006).

As universidades desempenham importante papel na formação de seus alunos, no que se refere a problemas ambientais em geral, buscando assim melhorar a ética ambiental, propondo gerar pesquisas e trabalhos acadêmicos na área, criando alternativas para preservação do nosso ecossistema. (GERBASE, 2006).

O cobalto é dentre diversos resíduos que se não tratados poluem o meio ambiente causando toxicidade nos seres vivos. Um dos maiores problemas ambientais causados pelo cobalto, são aqueles oriundos de baterias de lítio, no qual seus eletrodos são constituídos de cobalto e o descarte incorreto destas baterias pode causar poluição do solo e lençóis freáticos causando sérios danos à saúde do ser humano. O tratamento destes resíduos se torna de difícil utilização, devido a questões metodológicas pouco específicas para cada tipo de resíduo a ser tratado. (AFONSO, 2003).

Observando o cenário atual e sabendo que pouco se faz acerca do descarte correto destes resíduos, este trabalho tem como objetivo propor uma metodologia para recuperar resíduos de cobalto gerados em laboratórios de ensino de química para reutilizá-los em aulas experimentais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Tratamento de resíduos de cobalto gerados nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e a recuperação do metal na forma de cloreto para utilização em aulas práticas nos laboratórios de Química.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o tratamento de resíduos de cobalto visando a minimização de danos ambientais.
- Realizar a recuperação do metal na forma de cloreto de cobalto
- Determinar a pureza do composto por difratometria de raios X (DRX)
- Avaliar a concentração de cobalto presente na solução remanescente do tratamento do resíduo
- Verificar a viabilidade econômica do tratamento.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 COBALTO

O cobalto vem do alemão Kobold que significa demônio das minas, é um elemento químico de símbolo Co, número atômico 27 e massa atômica 59 u.m.a. que se encontra em temperatura ambiente no estado sólido. (LEE, 1999).

O cobalto não é um elemento abundante na Terra mas está distribuído nas rochas, no mar, em águas minerais, no carvão, nos meteoritos e em atmosferas estelares. Praticamente todo o cobalto que se produz no mundo provém do tratamento de minérios complexos de outros elementos, nomeadamente de cobre e níquel. Os principais minerais de cobalto são a carrolite, a lineíte, a esmaltite, a cobaltite, a asbolite, a heterogenite e a eritrite. Estes minerais encontram-se principalmente no Zimbabwé, na Alemanha, no Canadá, em Marrocos e na Austrália (NAUTILUS, 1999).

É um metal de transição situado no grupo 9 (VIIB) da Classificação Periódica dos Elementos. É utilizado para a produção de superligas usadas em turbinas de gás de aviões, ligas resistentes a corrosão, aços rápidos, carbetos e ferramentas de diamante. O Co-60, radioisótopo é usado como fonte de radiação gama em radioterapia e esterilização de alimentos (ABNT, 2004).

O cobalto e os seus compostos têm variadas aplicações. São largamente usados em laboratório e na indústria como catalisadores. O molibdato de cobalto é um catalisador muito utilizado na indústria petrolífera para a hidrodessulfuração e reforming de petróleos (NAUTILUS, 1999).

Quanto aos isótopos radioativos deste elemento, aquele que mais aplicações tem é o Co 60, que constitui atualmente a fonte de radioatividade mais utilizada. O cobalto 60 é utilizado na esterilização a frio de substâncias alimentares. Os derivados do cobalto têm emprego em cerâmica, vidraria, fabrico de esmaltes, no fabrico de inúmeras ligas, de aços especiais, na preparação de sais para a agricultura e na cobaltagem. O composto que se utiliza no fabrico de esmaltes é o Co_3O_4 , empregue, na esmaltagem sobre ferro e aço. Em cerâmica e pintura, os derivados do cobalto têm muitas aplicações para preparação de diversos tipos de pigmentos (NAUTILUS, 1999).

Os compostos de cobalto têm ainda aplicação no fabrico de uma tinta constituída por uma solução ligeiramente rósea de cloreto cobaltoso, que por

aquecimento se torna azul, ficando a escrita visível e nos higrômetros visuais, que devido à impregnação de uma mistura de sal de cobalto e gelatina, mudam de azul a rosa sob a ação da humidade atmosférica (NAUTILUS, 1999).

3.2 RESÍDUOS

Só a partir de 1990 se começou a dar ênfase na questão de geração de resíduos de laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil (MMA, 2012).

As universidades geradoras de resíduos químicos não possuem um programa de gerenciamento de resíduo bem estabelecido a qual podem haver um grande risco de contaminação no ambiente (AFONSO, 2003)

Os maiores geradores de resíduos químicos, na grande parcela estão as indústrias concentrada em grandes centros industriais no Brasil como o estado de São Paulo e Minas Gerais. Segundo a (ABETRE) são gerados aproximadamente 3 milhões de toneladas de resíduos químicos industriais todo ano no país e só uma pequena parcela destes resíduos levam o tratamento adequado (MMA, 2012).

A destinação, tratamento e disposição final de resíduos devem seguir a Norma 10.004 da (ABNT) que classifica os resíduos conforme as reações que produzem quando são colocados no solo (ABNT, 2004).

Perigosos (Classe 1 - contaminantes e tóxicos); Não-inertes (Classe 2 - possivelmente contaminantes); Inertes (Classe 3 – não contaminantes).

Para resíduos das classes 1 e 2 devem ser tratados e destinados em instalações apropriadas. Os aterros industriais precisam de mantas impermeáveis e com diversas camadas de proteção para evitar a contaminação do solo e das águas, normalmente operados por empresas privadas, seguindo o conceito do poluidor-pagador (KRAEMER, 2005).

O Brasil possui legislação e normas específicas para tratamento de resíduos industriais. A Constituição Brasileira, Artigo 225, dispõe sobre a proteção ao meio ambiente; a Lei 6.938/81 estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente, também a Lei 6.803/80, dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição. As resoluções do CONAMA 257/263 e 258, fala sobre pilhas, baterias e pneumáticos e, onde é amplamente tratada nos Capítulos 19, 20 e 21 da Agenda 21 (Rio-92) (KRAEMER, 2005).

Com a aprovação da Lei de Crimes Ambientais, no início de 1998, na qual estabelecem pesadas multas para os responsáveis pela utilização inadequada de resíduos, as empresas que prestam serviços na área de resíduos sentiram certo crescimento do mercado, teve aumento de 20% na demanda por serviços logo após a promulgação da lei, mas tal aceleração foi contida com a emissão da Medida Provisória que ampliou o prazo para que as empresas se adequassem à nova legislação (KRAEMER, 2005).

Os efeitos tóxicos observados nas exposições a diferentes compostos de cobalto são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma brônquica e fibrose. A relação dose-efeito e dose-resposta, bem como os valores de referência para a população sadia e não ocupacionalmente exposta (ROSA, 2003).

Segundo o CONAMA a quantidade de cobalto em águas é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e para águas subterrâneas é 70 ppm e em solos são 90 mg.kg^{-1} (CONAMA, 2009).

3.3 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

A recristalização é um método de purificação de compostos orgânicos e inorgânicos que são sólidos a temperatura ambiente. Este método consiste em dissolver o sólido em um solvente quente e logo esfriar lentamente. Na baixa temperatura, o material dissolvido tem menor solubilidade, ocorrendo o crescimento de cristais. O crescimento lento dos cristais, camada por camada, produz um produto puro, assim as impurezas ficam na solução. Quando o esfriamento é rápido as impurezas são arrastadas junto com o precipitado, produzindo um produto impuro (UFSC, 2011).

Há diferenças entre os processos de cristalização e de precipitação de um sólido. Na cristalização, ocorre uma lenta e seletiva formação de cristais, o que resulta no composto puro, enquanto que na precipitação, um sólido amorfo é formado rapidamente da solução, misturado com impurezas e por isso deve ser recristalizado. Por esta razão, normalmente consegue-se um sólido, a partir de uma solução, que em seguida deve ser cristalizado e recristalizado, no processo de purificação (UFSC, 2011).

O processo de recristalização tem por base a propriedade que muitos compostos variam a solubilidade em função da temperatura, ou seja, aumentando a temperatura da solução a solubilidade do sólido também aumenta (UFSC, 2011).

Existem importantes propriedades do solvente que você deverá levar em conta, para a recristalização: O composto deve ser muito solúvel a quente e pouco solúvel à temperatura ambiente, as impurezas e o solvente não reagir com o composto de interesse e ser volátil (UFSC, 2011).

As etapas do processo de cristalização são: solubilizar, separar, precipitar, filtrar, secar, esfriamento do precipitado e por finalizar fazer a pesagem do precipitado (UFSC, 2011).

3.4 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

O termo complexo é utilizado para representar um íon central ou átomo metálico rodeado por um conjunto de ligantes, onde, os ligantes podem ser um íon ou uma molécula que podem possuir existência independente. Na química o significado de compostos de coordenação é utilizado para designar um composto iônico onde há um complexo em pelo menos um dos íons ou um complexo neutro (SHRIVER, 2008).

A formação de um complexo dá-se pela combinação de ácidos e bases de Lewis, onde o átomo ou íon metálico central chamado de átomo receptor é um ácido de Lewis e os ligantes são bases de Lewis também chamado de átomo doador, pois ele doa elétrons para a ocorrência da ligação. É chamada de compostos de coordenação a ligação entre vários ácidos e bases de Lewis que constituem uma molécula. Os compostos de coordenação também podem ser chamados de complexos metálicos quando os ácidos de Lewis forem metais de transição (SHRIVER, 2008).

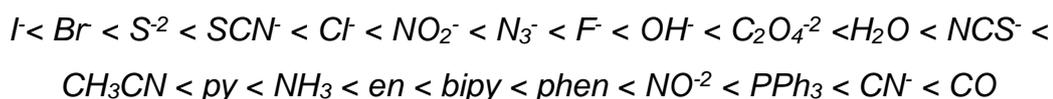
A formação de complexos metálicos ocorre pela interação de um complexo com um ânion, resultando em um composto neutro. Para que ocorra a formação de um complexo metálico, os metais são íons que possuem orbitais suficientes para acomodar os elétrons dos ligantes que são bases e possuem grande quantidade de elétrons. Os metais de transição *d* e *f* são os mais comuns na formação de complexos (SHRIVER, 2008).

3.4.1 Natureza do ligante

A natureza do ligante tem grande influência no desdobramento do campo ligante, indicando diferentes cores para os complexos. Os ligantes que provocam

apenas um pequeno grau de desdobramento no campo cristalino são designados ligantes de campo fraco e os ligantes que provocam um grande desdobramento são denominados de campo forte. Os ligantes mais comuns podem ser dispostos em ordem crescente em relação ao grau de desdobramento no campo cristalino. A sequência permanece praticamente constante para os diversos metais e é denominada série espectro-química (LEE, 1999).

Para organizar os ligantes em relação a sua energia de transição, foi organizada uma série espectro-química, onde os ligantes foram colocados em ordem crescente de energia. A série espectro-química apresenta o ligante iodeto (I) - como o de menor energia (campo fraco) e o monóxido de carbono (CO) como o de maior energia (campo forte) (LEE, 1999).



3.4.2 Complexos de Cobalto

O íon Co (II) possui configuração d^7 , $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ bem como a maioria dos complexos octaédricos de Co (II) são de spin alto. Os estados de oxidação (II) e (III) são os mais importantes para o cobalto, possuem estrutura geométrica tetraédrica ou octaédrica dependendo do estado de oxidação e ligante. Observa-se que na primeira série de transição, do elemento no estado (II) ser mais estável que no estado (III). O íon Co^{2+} e o íon hidratado $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ podem ser encontrados em muitos compostos simples, sendo o íon hidratado estável em água. Em contrapartida os compostos mais simples contendo Co (III) são oxidantes e relativamente instáveis (LEE, 1999).

Uma grande variedade de compostos de Co (II) é conhecida. Todos os sais hidratados são róseos ou vermelhos, e contêm o íon hexahidratado $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. A maioria dos compostos de Co(II) são solúveis em água (LEE, 1999).

O $CoCl_2$ é utilizado para indicar a presença de água, tanto no “papel de cloreto de cobalto” como na forma de indicador adicionado ao agente dessecante “sílica-gel”. $CoCl_2$ hidratado $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, tem coloração rosa e é constituído por íons octaédricos $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Se o composto for desidratado por aquecimento, o íon tetraédrico de cor azul $[Co(H_2O)_4]^{2+}$, é formado. A adição de água produz a reação inversa (LEE, 1999).

De acordo com (KOTZ, 2010), a variação está nos ligantes diretos do cobalto, pois quando no estado sólido o cloreto de cobalto apresenta quatro moléculas de água ligadas ao íon metálico (Figura 1). Já quando está em solução, os seis ligantes são as moléculas de água (Figura 2).

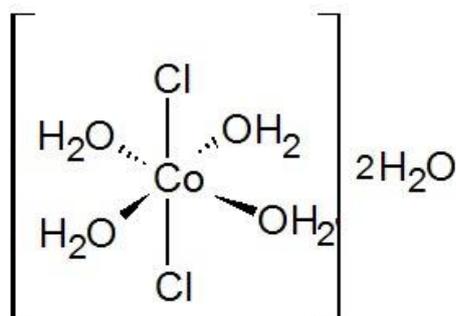


Figura 1 - Estrutura do cloreto de cobalto hexahidratado sólido
Fonte: autoria própria

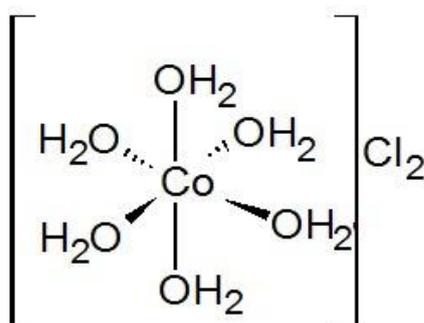


Figura 2 - Estrutura do cloreto de cobalto hexahidratado em solução
Fonte: autoria própria

Para avaliar o campo ligante e as transições eletrônicas, são utilizados os diagramas de Tanabe-Sugano (TS).

3.5 DIAGRAMAS DE TANABE-SUGANO

Os diagramas de Tanabe-Sugano são diagramas de correlação que descrevem as energias dos estados eletrônicos dos complexos em função da força do campo ligante. Esses diagramas podem ser obtidos para todas as configurações d^n , onde o estado fundamental atua como a linha base e os demais estados

apresentam-se em relação a este estado fundamental. As transições que envolvem mudança de multiplicidade são proibidas, e é possível determinar os estados excitados para as transições permitidas (SHRIVER, 2008).

Esses diagramas são utilizados na química de coordenação para prever absorções no espectro eletromagnético UV, visível e IV dos compostos de coordenação. Neste diagrama, as energias do termo, E , são expressas como E/B e são representadas graficamente em função de Δ_0/B , sendo que B é um parâmetro de Racah. Algumas linhas nos diagramas de TS são curvas devido à mistura dos termos do mesmo tipo de simetria. Os termos que possuem a mesma simetria obedecem à regra de não-interseção, onde o aumento do campo ligante gera dois termos de campo fraco da mesma simetria. Estes não se cruzam mas se curvam longe um do outro. Os resultados de uma análise de um diagrama Tanabe-Sugano com complexo de metal também pode ser comparado com os dados espectroscópicos experimentais. Os diagramas podem ser construídos para qualquer simetria e força de campo ligante. Podem ser usados tanto para complexos de alta rotação e de baixa rotação. Também podem ser utilizados para prever o tamanho do campo ligante necessária para causar transições de alto spin para baixo spin (SHRIVER, 2008).

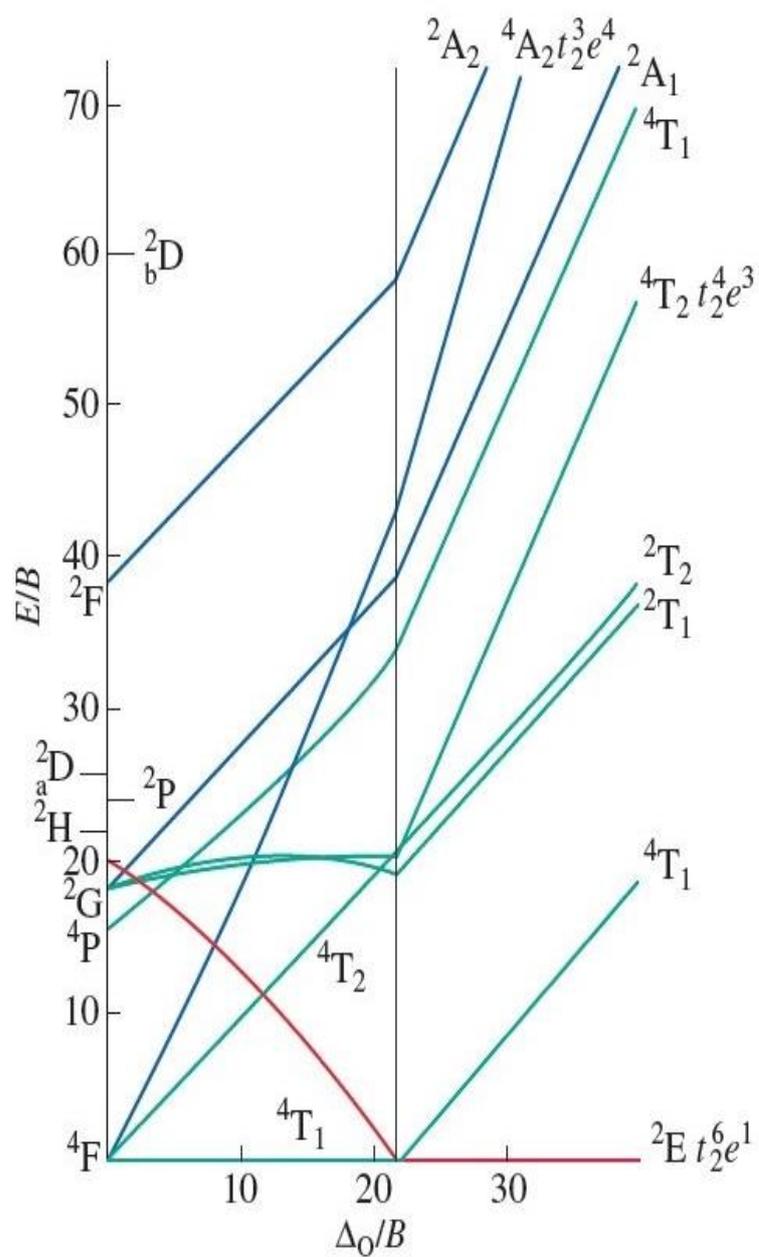


Figura 3 - Diagrama de Tanabe Sugano para um complexo d^7
 Fonte: SHRIVER, 2008

4 MATERIAS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado nos Laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco, com o intuito de propor uma metodologia para tratar resíduos contendo Cobalto, oriundos de aulas práticas do curso superior de Bacharelado em Química.

No seguinte método foi utilizado: 100mL do resíduo de cobalto, 50mL de ácido clorídrico; 100g de hidróxido de sódio para preparar uma solução 3 mol.L⁻¹; béckers de 50mL, 100mL, 500mL; pipeta graduada; proveta; pêra de sucção; chapa aquecedora com agitador e barra magnética; papel filtro; funil, mufla e gelo.

A Figura 4 refere-se ao fluxograma das atividades realizadas para o tratamento do resíduo de cobalto.

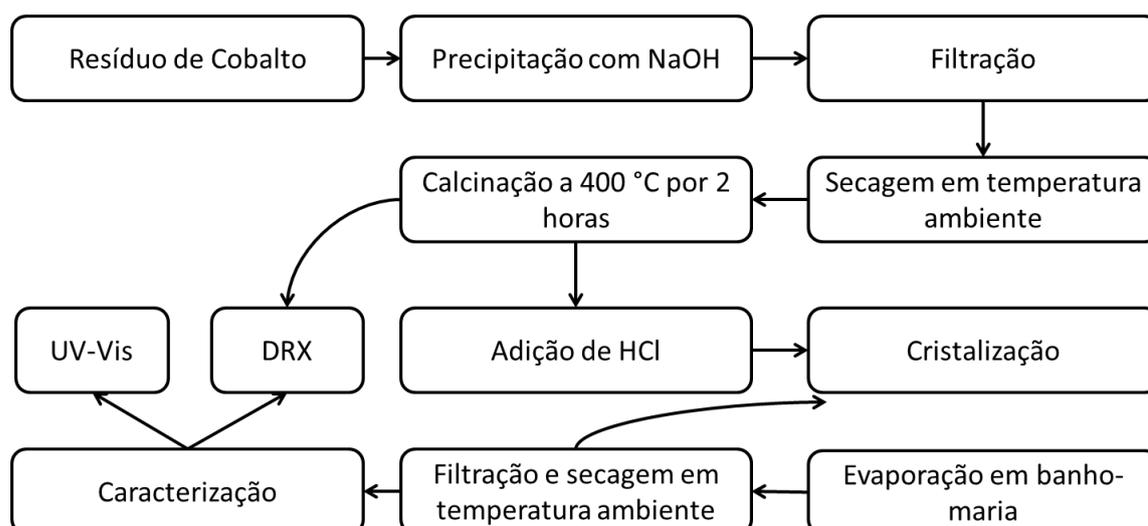


Figura 4- Fluxograma do procedimento para o tratamento de resíduos de cobalto
Fonte: autoria própria

Esta metodologia visou acompanhar a cristalização do resíduo em função da variação do pH da solução. Uma alíquota de aproximadamente 100 mL do resíduo de cobalto foi retirada. O pH foi verificado tendo o valor inicial próximo a 2. Em seguida foi utilizada a solução de hidróxido de sódio 3 mol.L⁻¹, foi pipetado a solução de hidróxido de sódio até atingir pH 7, onde para tratar 50 mL do resíduo foi gasto 165 mL até ocorrer a precipitação.

Inicialmente partiu-se de um resíduo com diversos ligantes (Figura 1). Após a adição de hidróxido de sódio, houve a formação do precipitado de hidróxido de cobalto

de acordo com a equação 1, na qual o X representa os ligantes ou íons negativos desconhecidos presentes no resíduo, que podem ser sulfato, carbonato, cloreto, nitrato, dentre outros. Ocorre a formação de dois hidróxidos diferentes, pois em solução haviam disponíveis Co^{2+} e Co^{3+} .

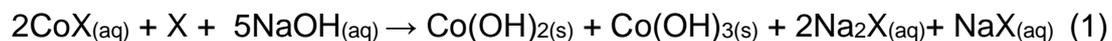


Figura 5 - Resíduo de cobalto

A solução foi filtrada (Figura 6), com o intuito de reter os hidróxidos de cobalto e o precipitado foi seco.

Em seguida, o precipitado foi filtrado e deixado em temperatura ambiente para secar, por aproximadamente uma semana. O resíduo seco foi levado à mufla com temperatura 400°C por 2 horas para calcinação e eliminação de compostos orgânicos para formação de seu óxido.

Após a calcinação, houve a formação de uma mistura de óxidos de cobalto os resultados de DRX evidenciaram que houve a formação de Co_3O_4 (equação 2).

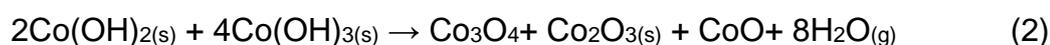




Figura 6 - Filtração do hidróxido de cobalto precipitado

Ao óxido formado, foi adicionado ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹ e a solução foi colocada em banho de gelo para cristalização. Ao final, os cristais foram filtrados e secos.

Ao óxido formado foi adicionado ácido clorídrico, onde ocorreu a formação do cloreto de cobalto (II), representado na equação 3. A solução foi evaporada e resfriada para obtenção de cloreto de cobalto sólido (Figura 7), que foi armazenado para análises.



Figura 7 - Cloreto de cobalto obtido após o tratamento do resíduo

4.2 ANÁLISES

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A difração é um fenômeno de interferência entre ondas que surge quando existe um objeto no caminho. Os raios X são gerados a partir da aceleração de elétrons até atingir velocidades muito altas e o feixe atinge um alvo metálico. Na difração de raios X, a amostra é pulverizada e espalhada sobre uma placa plana que é exposta a um feixe monocromático de raios X. A intensidade da difração é registrada pelo movimento do detector em diferentes ângulos e os resultados podem ser confrontados com uma base de dados (ATKINS, 2012).

Esta técnica tem a finalidade da avaliação do grau de cristalinidade do material e a presença de intercalados.

A análise foi realizada em equipamento Rigaku MiniFlex 600 utilizando fonte de Cobre $K\alpha$ com 40 KV e 15 mA, com velocidade de varredura de $10^{\circ}.\text{min}^{-1}$ na faixa 5° a 80° e passo de $0,02^{\circ}$ de 2θ . Para identificação do resíduo recuperado e o óxido, foram usadas as cartas cristalográficas ICDD 00-005-0628 para o cloreto de sódio, ICDD 01-072-2120 para o cloreto de cobalto hidratado e ICDD 01-077-2064 para o óxido.

4.2.2 Espectrometria na região do Ultravioleta- Visível

Para a determinação da concentração de cobalto presente na solução após o tratamento do resíduo, utilizou-se como padrão o cloreto cobaltoso hexaidratado ($\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$) (Êxodo 100%), realizando-se assim uma curva de calibração em espectrômetro digital Thermo Fisher Scientific Evolution 60S, no comprimento de onda de maior absorção (511 nm) obtido a partir de varredura (190 a 1000 nm).

Realizou-se também a varredura de uma solução do cloreto de cobalto recuperado no tratamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DO CLORETO DE COBALTO HEXAHIDRATADO PURO

Observa-se que o difratograma da amostra de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 8) apresenta os picos característicos do sólido. Com um pico muito intenso próximo 42° de 2θ e outro pico de menor intensidade próximo de 16° de 2θ , característicos do complexo $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a carta cristalográfica ICDD 00-029-0466, o difratograma também mostra os outros picos de menor intensidade.

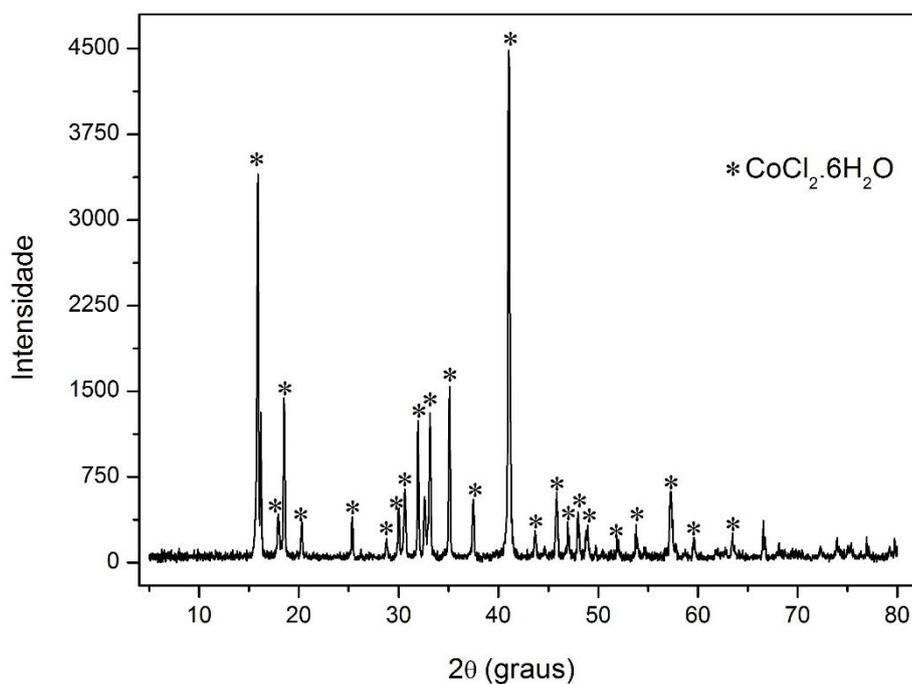


Figura 8 - Difratograma do reagente $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O cloreto de cobalto hexahidratado também foi analisado por espectrometria na região do ultravioleta-visível (Figura 9).

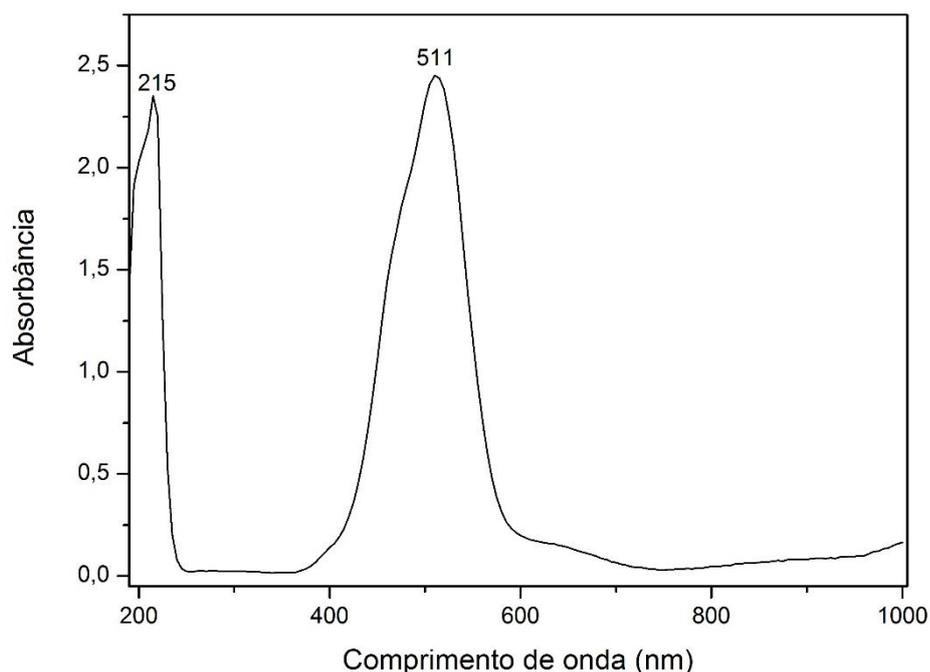


Figura 9 - Espectro de UV-Vis do reagente cloreto de cobalto hexahidratado.

Observa-se uma banda em 511 nm referente a transição permitida por spin ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ e uma banda em 215 nm referente a transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM).

5.2 ÓXIDO DE COBALTO

O difratograma da (Figura 10) mostra os picos do óxido de cobalto obtido durante o tratamento, no qual observam-se os picos referentes ao óxido de cobalto (Co_3O_4) conforme descrito na carta cristalográfica ICDD 01-077-2064, e também observou-se picos característicos do cloreto de sódio conforme descrito na carta cristalográfica ICDD 00-005-0628. Estes picos do cloreto de sódio são provenientes do processo de recuperação, uma vez que a amostra foi precipitada com hidróxido de sódio e após a adição de ácido clorídrico formou-se cloreto de sódio, que permanece mesmo após a calcinação.

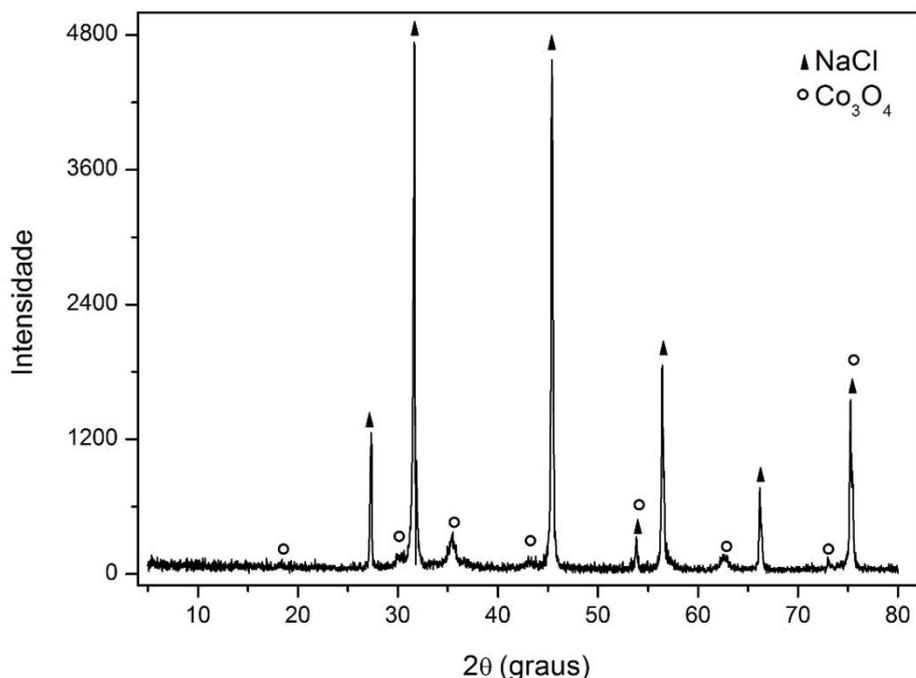


Figura 10 - Difratoograma do óxido de cobalto obtido no tratamento do resíduo

5.3 ANÁLISE DO CLORETO DE COBALTO HIDRATADO RECUPERADO

O difratograma da (Figura 11) refere-se ao composto obtido após o tratamento, no qual se observam os picos referentes ao cloreto de cobalto hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) conforme descrito na carta cristalográfica ICDD 01-072-2120, e também observou-se picos característicos do cloreto de sódio ICDD 00-005-0628. Estes picos do cloreto de sódio são provenientes do processo de recuperação pois a amostra foi precipitada com hidróxido de sódio e lavada abundantemente, mas provavelmente não suficiente para remover todo sódio e após a adição de ácido clorídrico formou-se cloreto de sódio e também cloreto de cobalto que é o produto de interesse. Esta amostra recuperada pode ser reutilizada nas aulas práticas de síntese de complexos, onde o sódio não atua como interferente, porém em práticas de teste de chama, não é possível utilizar uma vez que o sódio apresenta coloração muito intensa nesse tipo de análise, se sobressaindo aos demais elementos.

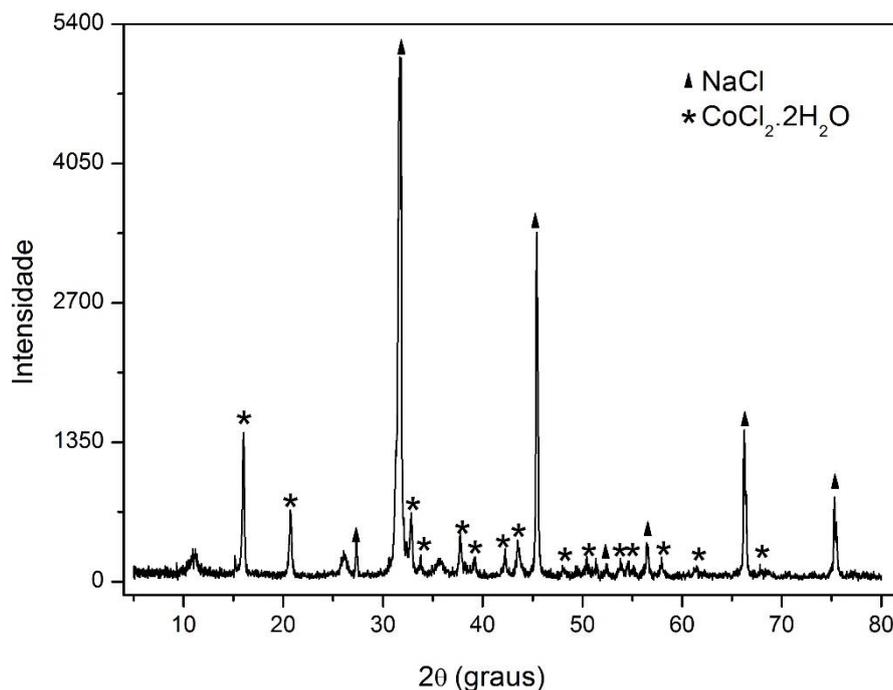


Figura 11 - Difratoograma da amostra do cloreto de cobalto cristalizado

O espectro de UV-Vis da solução do cloreto de cobalto obtido após o tratamento do resíduo (Figura 12), mostra bandas permitida por spin em 484 nm que é referente a uma transição do ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ e na região de 200 a 350 nm observa-se uma banda de transferência de carga do ligante para o metal, esses dados são coerentes com os observados por difratometria de raios X na (Figura 11) onde mostra a presença de cloreto de cobalto e cloreto de sódio sendo apenas observado por UV-Vis (Figura 9) o cloreto de cobalto pois o cloreto de sódio não apresenta transições eletrônicas permitidas por spin.

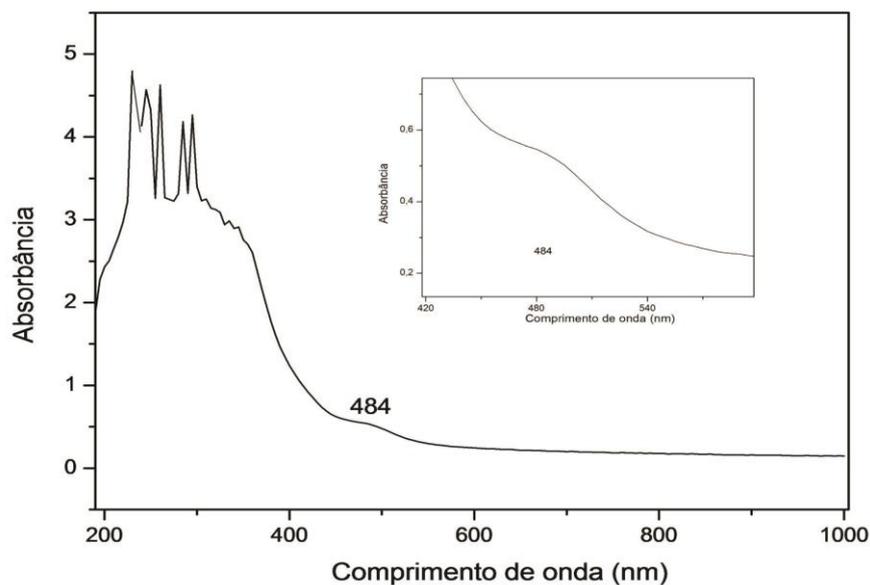


Figura 12 - Espectro de UV-Vis da solução do cloreto de cobalto cristalizado após o tratamento do resíduo

5.4 ANÁLISE DA SOLUÇÃO REMANESCENTE DO RESÍDUO

Inicialmente foi feita uma curva de calibração do cloreto de cobalto hexahidratado puro, no comprimento de onda de maior absorção obtido pela varredura 511 nm (Figura 13).

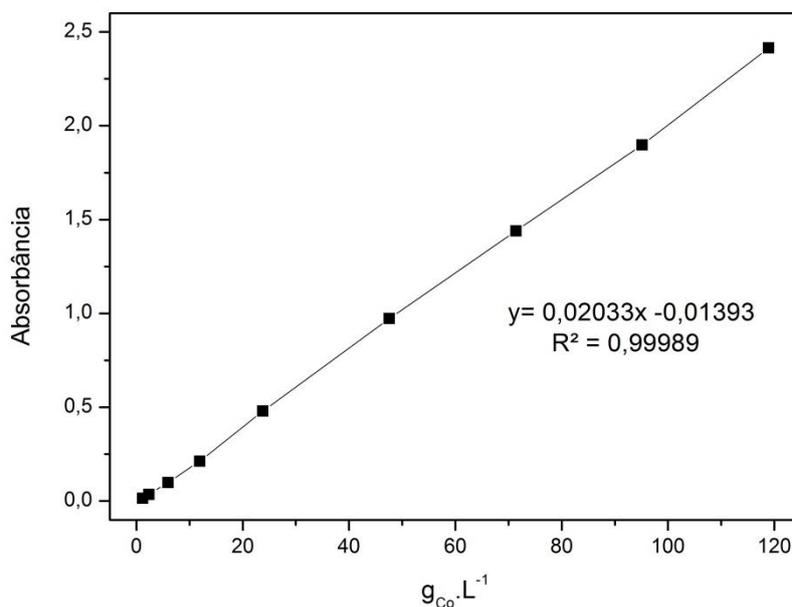


Figura 13 - Curva padrão do cloreto de cobalto hexahidratado

Após a obtenção da curva de calibração, realizou-se a leitura da absorvância da solução remanescente do tratamento do resíduo de cobalto. O valor obtido para a absorvância foi de 0,018 e a partir da equação calculou-se a concentração de cobalto ainda presente em solução. A concentração determinada foi $1,57\text{g.L}^{-1}$. Dessa forma, a solução deve passar por um novo processo de recuperação pois de acordo com as resoluções Nº 420 (CONAMA, 2009) e Nº 20 do (CONAMA, 1986), o descarte de cobalto permitido é $0,2\text{mg L}^{-1}$ em águas doces e salinas, e em águas subterrâneas é de $70\ \mu\text{g.L}^{-1}$.

5.5 CUSTOS DO TRATAMENTO

Os custos envolvidos no tratamento de 100 mL do resíduo de cobalto estão especificados na Tabela 1.

Tabela 1 - Custos do tratamento de resíduos de cobalto

PRODUTO	QUANTIDADE	VALOR
Hidróxido de sódio	100g	R\$ 3,00
Ácido Clorídrico	50mL	R\$ 2,50
Energia	1600W por 2 horas	R\$ 2,45
	600W por 3 horas	R\$ 1,36
	600W por 0,25 horas	R\$ 0,12
TOTAL		R\$ 9,43

O valor do tratamento de 100 mL de resíduo tem um gasto de aproximadamente 9,43 reais, e um litro do resíduo custaria 94,30 reais, um valor muito superior do que é cobrado pelas empresas de tratamento de resíduos. Segundo a empresa CETRIC, o custo deste valor, para cada litro é de 3 reais. Este tratamento é ambientalmente correto, mas inviável economicamente, pois é um processo quimicamente sustentável, uma vez que o resíduo é tratado e pode ser recuperado para posterior utilização,

Além disso, por se tratar de uma instituição de ensino, esta deve voltar seus princípios e ações para a conscientização ambiental, evitando o descarte incorreto dos resíduos e realizando o tratamento dos mesmos quando possível. Deve também

aplicar os conceitos da Química Verde, sendo essencial a redução dos resíduos na fonte geradora, diminuindo a quantidade de reagentes utilizados em aulas experimentais, e conseqüentemente, reduzindo os gastos de energia, tempo e de reagentes para o tratamento e recuperação de substâncias.

6 CONCLUSÕES

O cloreto de cobalto hidratado foi obtido, mas apresentou uma grande quantidade de interferente que é o cloreto de sódio devido ao fato do uso de hidróxido de sódio para precipitação do resíduo. As análises de DRX e UV-Vis mostram a presença do cloreto de cobalto hidratado. A amostra obtida pode ser utilizada em aulas práticas qualitativas que não exijam alta pureza do reagente, como na formação de complexos. Entretanto, não podem ser utilizadas em aulas práticas que envolvem o teste de chama, pois devido a presença do sódio, não ocorrerá a visualização da cor característica do cobalto. Infelizmente este tratamento não é viável economicamente, mas sim ambientalmente correto, pois fecha o ciclo de reutilização dos resíduos de cobalto.

7 ETAPAS FUTURAS

Purificar o complexo aumentando o número de lavagens, com o intuito de eliminar o sódio presente. Outra alternativa seria a recristalização do material.

Este projeto é um passo inicial para se implantar o tratamento de resíduos na universidade, como a melhoria no método e estudo de mercado. Seria necessário a obtenção de um espaço físico para realizar os tratamentos e investimentos com alguns equipamentos como capela, estufa, chapas de aquecimento, pHmetro, etc. Seria importante e necessária uma política de tratamento e recuperação de todos os resíduos gerados no campus, além de outras alternativas de tratamento que mostrem a viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS

- ABNT. Resíduos sólidos - classificação. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10004:2004**, 2004.
- AFONSO, J. C. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 602 - 611, 2003.
- ATKINS, L. J. & P. **Princípios de Química**. 5ª. ed. São Paulo: BOOKMAN COMPANHIA ED, v. 1, 2012.
- CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. **Ministério do Meio Ambiente**, 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=43>>. Acesso em: 29 Maio 2016.
- CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. **CONAMA**, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 24 Outubro 2015.
- GERBASE, A. E. Gerenciamento dos resíduos da disciplina química inorgânica II do curso de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, 2006.
- KOTZ, J. C. **Química Geral e Reações Químicas**. São Paulo: Cengage Learning, v. Volume 1, 2010.
- KRAEMER, M. E. P. **A questão ambiental e os resíduos industriais**. XXV ENEGEP. Porto Alegre: [s.n.]. 2005.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução de Koiti Araki C. Rocha Henrique E. Toma. 5ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- MMA. Ministério do Meio Ambiente. **CONAMA**, 2012. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1529/PNRS_consultaspublicas.pdf>. Acesso em: 26 Outubro 2015.
- NAUTILUS. **http://nautilus.fis.uc.pt/**, 1999. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02730.html>>. Acesso em: 24 Outubro 2015.
- NOLASCO, F. R. Implantação de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos Laboratoriais em Universidades: Análise Crítica e Recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 118 - 124, Abril/Junho 2006.
- ROSA, A. N. L. A. H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 39, n. 2, Abril/Junho 2003.
- SHRIVER, D. F. A. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- UFSC. Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. **Química UFSC**, 2011. Disponível em:

<http://www.qmc.ufsc.br/geral/Exp.Quimica5119/EXPERIENCIA_recrystalizacao.pdf>
. Acesso em: 09 nov. 2015.