

ANÁLISE SISTEMÁTICA DE REAGENTES E RESÍDUOS SEM IDENTIFICAÇÃO

Júlio Carlos Afonso*, Jaqueline Amorim da Silveira e Adriana de Sousa Oliveira

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68563, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ

Rosilda Maria Gomes Lima

Divisão de Química e Materiais Nucleares, Instituto de Engenharia Nuclear, CP 68550, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 12/8/03; aceito em 15/5/04; publicado na web em 27/07/04

SYSTEMATIC ANALYSIS OF UNIDENTIFIED CHEMICALS AND WASTES. This work presents a detailed routine applied to the identification of unknown chemicals and wastes. 786 specimens were analyzed during 20 months. Unknown materials fell into three basic classes: (i) commercial chemicals without labels or illegible ones; (ii) laboratory synthesis products; (iii) used solvents (including mixtures). Uranium and thorium were recovered from their wastes. Unknown chemicals were mainly inorganic compounds, many of which had never been opened. Alkaline salts were dominant, but also precious metal compounds were identified. Laboratory synthesis products were organic compounds. The final destination depended on the nature of the chemical. Most organic compounds were sent to incineration; inorganic salts were distributed among several public organizations, including secondary and technical schools. The work described in this paper greatly reduced the amount of wastes that had to be sent to disposal.

Keywords: chemical waste; unknown waste; uranium and thorium recovery.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, observa-se uma ênfase crescente na questão dos resíduos químicos gerados em laboratórios, sejam eles universitários, de unidades industriais ou de pesquisa. Em *Química Nova*, podem ser encontradas experiências realizadas em diversas Universidades brasileiras¹⁻⁵ nos últimos 2 anos, as quais servem não só para fornecer subsídios para as instituições que buscam implementar programas de gerenciamento de seus rejeitos, como também para criar uma cultura sobre este assunto na comunidade envolvida, favorecendo a conscientização dos futuros profissionais e a mudança de hábitos inadequados.

Ainda não parece existir no país uma legislação específica relativa aos resíduos gerados em laboratórios e nem o enquadramento de Universidades e órgãos de pesquisa como unidades poluidoras. Porém, nos últimos tempos, percebe-se movimentações nessa direção. Por exemplo, o município do Rio de Janeiro promulgou a Lei 3273⁶ em 6 de setembro de 2001, na qual se explicita que as unidades geradoras de lixo químico, infectante e radioativo são inteiramente responsáveis pelo manuseio, coleta, tratamento, transporte e disposição final desses materiais. O Conselho Nacional de Meio-Ambiente (CONAMA) baixou duas resoluções que tratam de resíduos. Uma delas, a de nº 313⁷, trata do inventário dos resíduos industriais, onde em seu artigo 4º menciona-se que diversas indústrias, inclusive as que fabricam produtos químicos ou que os manipulam, devem declarar ao órgão estadual correspondente informações sobre geração, características, armazenamento, transporte e destinação de seus resíduos sólidos. A resolução nº 330⁸ instituiu a Câmara Técnica de Saúde, Saneamento Ambiental e Gestão de Resíduos, com a finalidade de, dentre outras atribuições, propor normas e critérios para o licenciamento ambiental de atividades potencial ou efetivamente poluidoras. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção ao Meio-Ambiente (EPA)⁹ revisou recentemente uma portaria relativa à res-

ponsabilidade das fontes geradoras, estabelecendo normas e procedimentos para encaminhamento de seus resíduos químicos conforme um critério baseado em produção mensal por massa: até 100 kg; entre 100 e 1.000 kg; acima de 1.000 kg. Na Comunidade Européia, um relatório publicado recentemente¹⁰ mostra os resultados da aplicação das normas de gerenciamento dos resíduos entre 1998 e 2000, apontando dentre outros fatores, a necessidade de unificar e intensificar os processos de reciclagem e de eliminação total dos resíduos perigosos nos países membros. A identificação exata da natureza do resíduo a ser eliminado e sua identificação inequívoca são requisitos indispensáveis para o sucesso destas metas, revisadas periodicamente. A unidade geradora é tratada genericamente, mas qualquer gerador de rejeitos químicos está sujeito às normas da Comunidade Européia, como explicitado em seus documentos.

Afora essas considerações é bem sabido que a acumulação de resíduos, especialmente aqueles de natureza desconhecida, no local de geração é uma ameaça à saúde humana e ao meio-ambiente. Só teria sentido estocar pelo tempo mínimo necessário para a disposição final ou envio para outro local de tratamento, e mesmo assim em local apropriado fora do ambiente laboratorial. Até essa destinação, existe uma responsabilidade pelo manuseio seguro, identificação, tratamento e pela capacidade de intervir em caso de acidentes ou emergências. Leis americanas⁹ estipulam que uma unidade geradora pode, a princípio, estocar somente até 1 t/mês de resíduos perigosos, devidamente identificados e em embalagens quimicamente compatíveis com os resíduos. Para valores acima deste limite, a unidade geradora deve obter licenciamento de operação. Outra norma bastante enfatizada é que nunca se deve misturar correntes de resíduos, para evitar a criação de um ambiente de trabalho perigoso e a ocorrência de reações inesperadas, levando a acidentes e a trabalhos de limpeza e descontaminação mais caros.

Na Europa e nos Estados Unidos existem rotas de descarte de resíduos químicos, que podem ser de alto custo quando existem metais pesados e tóxicos na formulação dos mesmos. A escassez de locais para construção de aterros industriais e a tendência ao aumento da

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

rigidez das normas ambientais indicam que a reciclagem e a reutilização de tais materiais são alternativas para minimizar o impacto ambiental decorrente do simples descarte de rejeitos químicos.

Este trabalho buscou relatar os resultados dos estudos de caracterização e de análise dos materiais sem identificação encontrados em inventários de instituições de ensino e pesquisa, obtidos após 20 meses de atividades. Levando-se em consideração que, no universo analisado, existia uma grande quantidade de reagentes, era de se esperar que, após a caracterização, a quantidade de resíduo efetivamente destinada à incineração ou outras formas de disposição fosse enormemente reduzida. Deve-se considerar, ao mesmo tempo, os benefícios que laboratórios carentes de determinados produtos poderiam obter com parte do material caracterizado. Na prática, este procedimento representa um exercício significativo de gestão laboratorial, pela não necessidade de aquisição de novos produtos e destinação correta do passivo existente na unidade geradora, priorizando o reaproveitamento.

DESCRIÇÃO DO UNIVERSO DE TRABALHO

Foram analisados produtos químicos contidos em 786 recipientes sem identificação (rótulos ausentes ou então ilegíveis), provenientes do passivo do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ). O trabalho foi realizado no Laboratório de Reciclagem e de Resíduos, do Departamento de Química Analítica do IQ/UFRJ.

Além do problema crucial que era a identificação do passivo, outras características perigosas do mesmo merecem destaque: presença de odores; existência de frascos e tampas quebrados; sinais de vazamento de produtos e ocorrência de frascos plásticos estufados (indicativo de desenvolvimento de pressão interna). Por isso, diversos procedimentos de segurança e higiene de trabalho foram tomados para o manuseio correto dos produtos, destacando-se a execução dos experimentos em capela limpa com exaustão e iluminação adequadas; o emprego de óculos de segurança, protetor facial, luvas, máscaras (poeira e gases) e outros equipamentos de proteção individual (EPIs) pertinentes; o trabalho obrigatório em equipe; a disponibilidade de extintores de incêndio (caixa de areia, CO_2 e pó químico) na validade; a disponibilidade de fichas de segurança relativas aos produtos utilizados na abertura das amostras (ácidos, bases, fundentes,

solventes orgânicos). Outra norma adotada foi a limitação de cada jornada de trabalho diária em no máximo 3 h por grupo de três pesquisadores. Os resíduos oriundos da caracterização de cada material foram provisoriamente estocados em pequenos recipientes de vidro ou plástico na capela até a determinação exata da natureza do produto. Após essa etapa, era dado o encaminhamento final a cada um desses resíduos.

METODOLOGIA DE TRABALHO

Cabe salientar que, para este trabalho, nenhum método sofisticado de análise (fluorescência e difração de raios-X, por exemplo) foi empregado. Todo o roteiro de identificação dos analitos foi calcado na aplicação de ensaios clássicos por via úmida aos materiais¹¹⁻¹⁶ em estudo.

O esquema de trabalho a ser apresentado engloba procedimentos simples de laboratório, em grande parte já citados em outros procedimentos de análise de materiais desconhecidos^{17,18}, os quais possibilitam, pelo menos na maioria dos casos, a indicação de uma substância ou grupo de substâncias que podem corresponder ao produto sob análise. Ele é dividido em três fases: ensaios preliminares, de confirmação direta e de identificação sistemática. A Figura 1 ilustra a relação entre essas etapas dentro do objetivo de identificar a amostra desconhecida.

Ensaio preliminares

Ensaio de chama e de inflamabilidade

Este procedimento visava detectar a presença de substâncias inflamáveis (ou combustíveis), bem como a presença de alguns sais de metais que emitem radiação no visível sob ação de calor (metais alcalinos, Ca, Sr, Ba, Cu, In e Tl). Substâncias que queimavam poderiam corresponder a substâncias orgânicas e as que não se alteravam na chama sugeririam compostos refratários e estáveis ao calor. O ensaio foi realizado imergindo um bastão de porcelana ou cerâmica no líquido ou, no caso de material sólido, o bastão foi previamente umedecido com água para aderência do mesmo. É totalmente desaconselhável a utilização de alças de platina ou de Ni-Cr, posto que o material desconhecido pode corresponder a substâncias fortemente alcalinas (NaOH , Na_2CO_3) ou a elementos como enxofre e

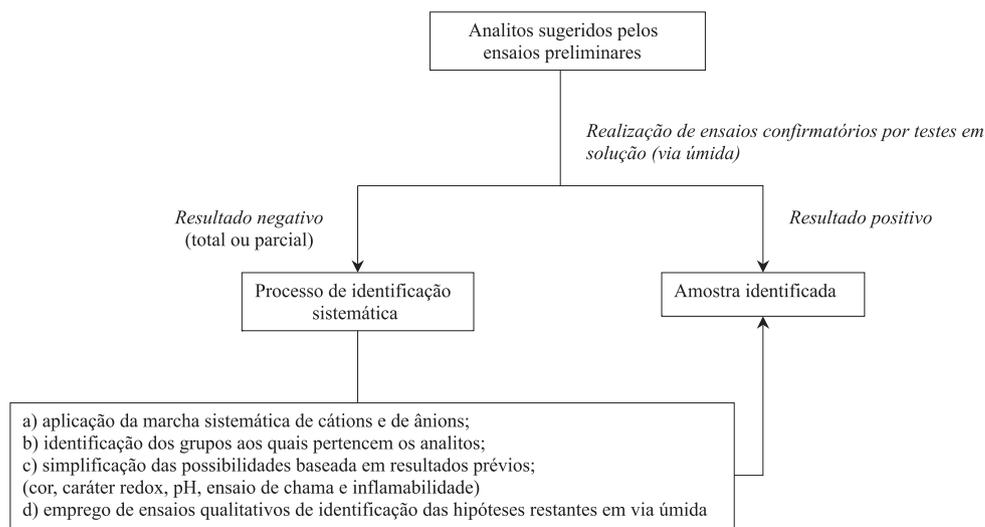


Figura 1. Rotina geral de identificação de um material desconhecido de origem inorgânica: ensaios preliminares, ensaios confirmatórios e, se necessário, identificação sistemática

fósforo, os quais atacam os metais acima mencionados. A quantidade de material empregada não excedeu a uma gota ou a alguns grânulos de sólido para minimizar efeitos decorrentes do manuseio de algum material explosivo sob chama.

Solubilidade e reatividade com água

É um ensaio bastante informativo, mas que exige cuidados na sua realização devido à natureza desconhecida do material, o qual pode ser um metal reativo, um composto que se dissolve com considerável evolução (ou absorção) de calor ou que sofre hidrólise. Há ainda que se considerar a possibilidade da presença de espécies altamente tóxicas, como cianetos e sulfetos, para as quais existem procedimentos bem definidos de identificação^{17,18}. A manipulação foi feita com material de vidro rigorosamente seco, empregando não mais que uma gota de líquido ou um grânulo de sólido; o experimento foi conduzido em uma placa de toque transparente, à temperatura ambiente. Nos ensaios a quente, empregaram-se tubos de ensaio em banho-maria.

Solubilidade em outros solventes

Caso o material não fosse solúvel em água, tentou-se a abertura em meio ácido utilizando os seguintes reagentes: CH_3COOH , HCl , H_2SO_4 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (água régia) e HF . Os experimentos foram conduzidos em capela e em tubos de ensaio à temperatura ambiente ou à quente em banho-maria. Para cada solvente utilizado, empregou-se inicialmente solução 6 mol L^{-1} , seguido do produto concentrado se necessário. Os ensaios sempre se iniciaram com os ácidos não-oxidantes. Em caso de insolubilidade ou de reação lenta em meio ácido, testaram-se fusões com Na_2CO_3 , NaOH ou KHSO_4 , e a dissolução em NaOH ou NH_3 aq. Na suspeita de um produto orgânico, ou de uma substância inorgânica apolar (I_2 , por exemplo) empregaram-se os seguintes solventes: álcool etílico, éter etílico, clorofórmio, acetona, tolueno e dissulfeto de carbono, sendo o experimento conduzido em tubo de ensaio à temperatura ambiente.

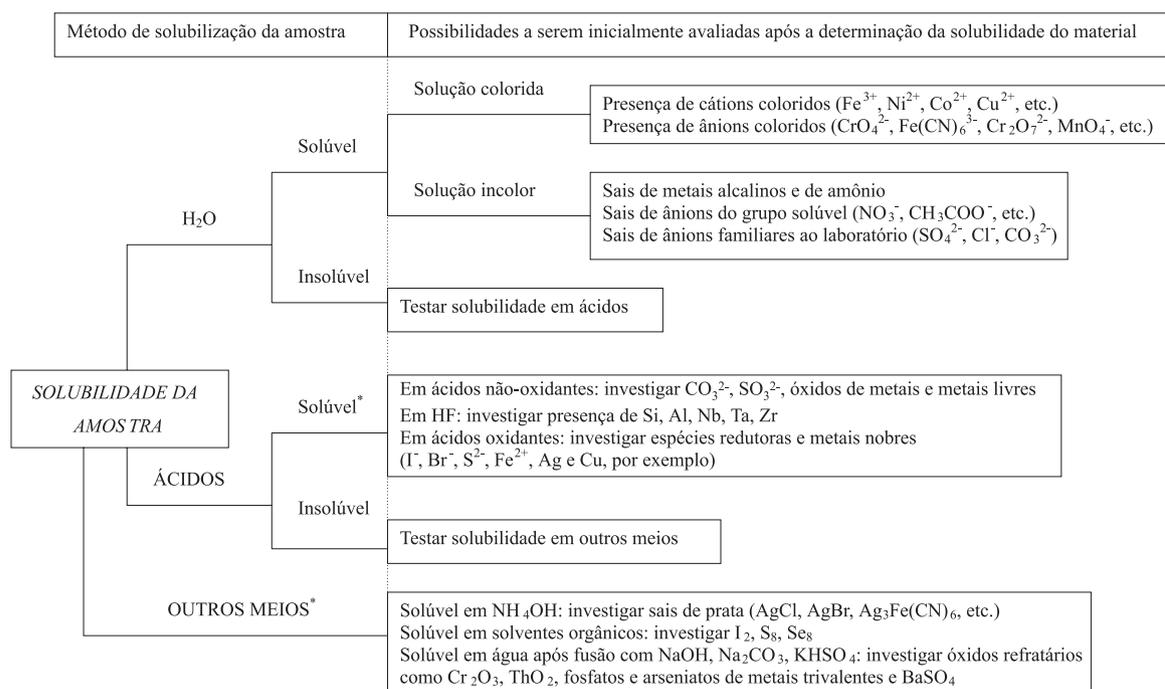
Cor

Trata-se de um item importante para descartar a presença de analitos coloridos no caso de amostras brancas ou incolores. No caso de amostras coradas, buscou-se correlacionar a cor de sua solução aquosa com a de cátions ou ânions coloridos. Em geral, o critério de cor não foi de grande valia na caracterização de compostos orgânicos; com o tempo, muitos deles se degradaram (oxidação, polimerização) gerando borras, gomas e lacas de coloração marrom a preta, dificultando qualquer conclusão fidedigna.

A Figura 2 mostra as diversas estratégias de análise que podem ser empregadas após a realização dos ensaios de solubilidade e cor da solução das amostras. Elas permitem observar que existem possibilidades bastante distintas conforme os resultados obtidos, o que significa na prática uma economia de tempo e uma redução das possibilidades a serem investigadas num primeiro momento. Deve-se atentar também, caso se verifique coloração no ensaio da chama, para a necessidade de incluir metais alcalino-terrosos, Tl e In, no rol das avaliações iniciais no caso de soluções incolores após a dissolução em água ou outros solventes.

Caráter redox

Foi determinado através de dois ensaios em paralelo, em placa de toque: um com KI (agente redutor) + H_2SO_4 diluído e outro com KMnO_4 (agente oxidante) + H_2SO_4 diluído. Apenas as amostras dissolvidas em água régia não puderam ter seu caráter redox determinado em solução; nesse caso, empregou-se o material original. Afóra a determinação do caráter redox em si, este procedimento é muito útil, pois pode revelar a presença de cátions metálicos que precipitam tanto com o ânion sulfato como com o ânion iodeto. A Figura 3 esquematiza as possibilidades segundo os resultados que podem ser obtidos neste ensaio, onde fica bem claro que o universo de possibilidades pode ser bastante reduzido com a correta execução deste experimento.



* observar a coloração da solução após a dissolução da amostra

Figura 2. Esquema de possibilidades de identificação de substâncias inorgânicas, baseada na combinação dos ensaios de solubilidade e de cor das amostras

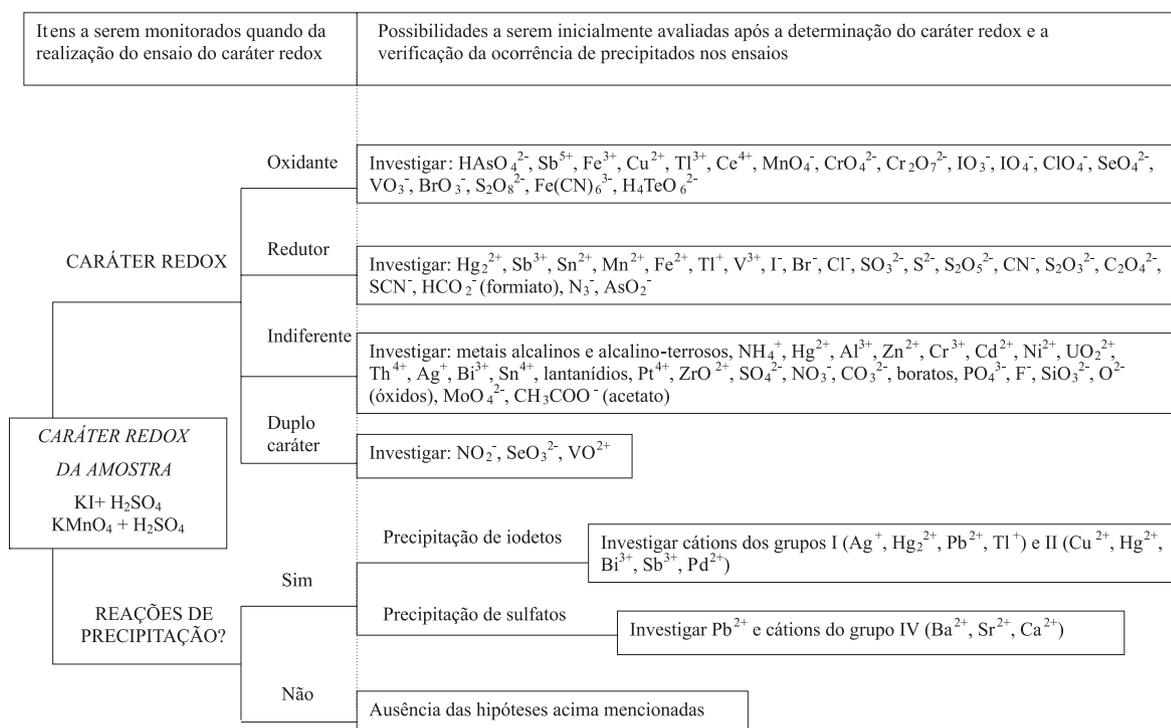


Figura 3. Possibilidades a serem consideradas quando da interpretação dos resultados do ensaio do caráter redox das amostras

pH

Ensaio pertinente apenas aos produtos solúveis em água, fornece informações acerca da natureza do sal (por exemplo, derivado de ácido forte e base forte, ácido fraco e base forte) ou dá margem à suspeita da presença de um ácido, de uma base livre ou ainda de sais ácidos. Ele foi conduzido com papéis de tornassol azul/vermelho e papéis universais (faixa de pH 0 a 14). A Figura 4 apresenta as várias possibilidades segundo a faixa de pH medida experimentalmente. Deve-se levar em conta que o estabelecimento de limites de pH aci-

ma e abaixo de 2 ou 10 é meramente arbitrário, servindo para distinguir sais onde ocorre uma hidrólise extensiva do cátion (ou do ânion) dos outros sais, bem como suspeitar da presença de sais ácidos e de ácidos ou bases livres.

Ensaio de confirmação direta

Quando algum cátion ou ânion tinha sua presença fortemente sugerida pelos ensaios preliminares, procedia-se diretamente a en-

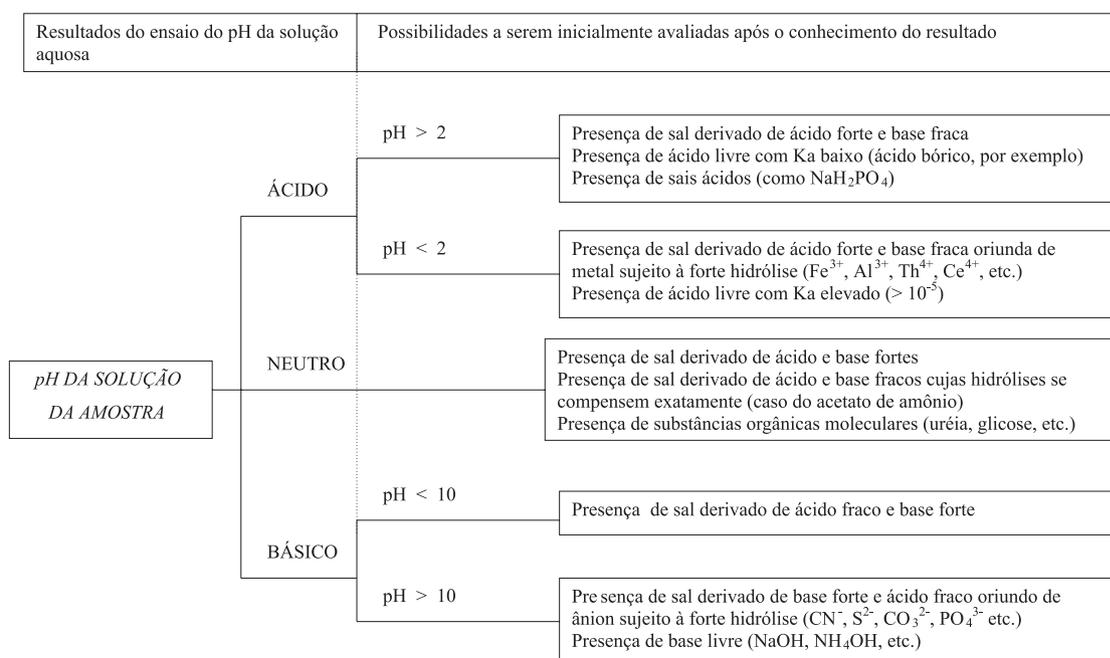


Figura 4. Hipóteses de trabalho após a determinação do pH da solução de amostras solúveis em água

saio de caracterização química baseada nos ensaios em via úmida da Química Analítica Qualitativa¹¹⁻¹⁴ para a devida confirmação. Em caso negativo, passava-se à etapa seguinte do processo de caracterização.

Ensaio de identificação sistemática

Quando as premissas iniciais não se confirmavam, no todo ou em parte, realizou-se a marcha clássica de separação de cátions e de ânions¹¹⁻¹⁴. Uma vez determinado o grupo ao qual pertencia o analito, procedia-se à identificação do mesmo através de testes confirmatórios. Como no caso precedente, esses testes são, via de regra, baseados no desenvolvimento de coloração característica através da reação do analito com um reagente adequado.

Os compostos orgânicos foram também submetidos à análise qualitativa orgânica clássica^{15,16}, sendo complementada por ensaios físicos e reações de derivatização aplicáveis a cada uma das classes de compostos orgânicos possíveis de corresponder ao produto em análise. Em resumo, foram realizados os seguintes testes em seqüência: (a) análise qualitativa de elementos (halogênios, N, S e O); (b) estudo da solubilidade (água e solventes orgânicos); (c) determinação do ponto de fusão (sólidos) ou da densidade e do ponto de ebulição (líquidos). Em caso de suspeita de misturas, recorria-se à técnica de destilação fracionada e (d) aplicação de reações de derivatização, quando as etapas anteriores não eram suficientes para a identificação do composto.

RESULTADOS

O levantamento total do passivo em questão mostrou a presença de 455 kg de produtos, sendo que 56,7, 42,4 e 0,9% encontravam-se armazenados em frascos de vidro, plástico e metal, respectivamente. 354 frascos (45% do total) encontravam-se fechados, isto é, nunca foram abertos antes. Do total de produtos, cerca de 84% são constituídos por reagentes sólidos (61% secos e 39% higroscópicos) e 16% de líquidos (64% límpidos e sem sólidos; 15% turvos e sem sólidos; 14% turvos e com sólidos e 7% límpidos com sólidos). Entre os frascos, 289 não apresentavam nenhum problema, 177 estavam sem a tampa ou a mesma achava-se quebrada, 108 apresentavam danos (45 deles com vazamento de produto) e 24 apresentavam deformações (estufamento).

A grande maioria dos materiais analisados correspondia a produtos inorgânicos (721, 91,7% do total), enquanto que foram identificados 65 produtos orgânicos.

A caracterização dos compostos orgânicos foi grandemente dificultada pela ocorrência de produtos (sólidos) de síntese de laboratório que não puderam ser inequivocamente caracterizados. No caso dos reagentes comerciais sólidos, obteve-se sucesso na identificação (Tabela 1), principalmente devido à familiaridade de suas propriedades físicas e de suas aplicações em laboratório. Os produtos líquidos, todos acondicionados em frascos de 1 L, eram solventes comuns ou misturas de solventes (Tabela 1), estas últimas efetuadas em laboratório. Por outro lado, deve-se chamar a atenção quanto à possibilidade de se encontrar materiais capazes de formar peróxidos com o tempo (éteres em geral, particularmente o isopropílico) ou estarem sujeitos à polimerização explosiva (monômeros vinílicos como acrilonitrila, ácido acrílico e acetato de vinila). A presença de turbidez (com ou sem sólidos em suspensão) indica que a manipulação dessas amostras deve ser feita com bastante precaução à vista das possibilidades acima mencionadas. Para tal, realizou-se um dos ensaios clássicos de detecção de peróxidos¹¹⁻¹⁴ (tratamento de porção de amostra com $K_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4 , onde o surgimento de coloração azul indica teste positivo), bem como um de detecção de

insaturações^{15,16} com tratamento da amostra com Br_2 ou $KMnO_4$. Nenhum desses ensaios deu resultado positivo em nosso caso; a turbidez e eventuais sólidos não dissolvidos foram encontradas somente em frascos de compostos inorgânicos.

Tabela 1. Caracterização dos reagentes orgânicos

Natureza do produto	Quantidade	Produtos identificados	Percentual relativo (%)*
Sólido – sínteses de laboratório	20	Não foi possível identificá-los	30,8
Sólido – reagente comercial	10	Tioacetamida (2) Fenol (2) Uréia Tiouréia Naftaleno Antraceno Ácido esteárico Ácido benzóico	15,4
Líquido – solvente único	25	Benzeno (5) Clorofórmio (4) Etanol (3) Tolueno (2) Butanona (2) Acetonitrila (2) o-xileno (2) n-propanol metanol dissulfeto de carbono dimetilformamida diclorometano	38,5
Líquido – misturas de solventes	10	solventes oxigenados (3) solventes clorados (3) solventes oxigenados + água (2) hidrocarbonetos + solventes oxigenados (2)	15,4

* frente ao total de reagentes orgânicos

Pode-se fazer uma primeira distinção entre os reagentes inorgânicos, que podem ser divididos em duas categorias iniciais: elementos (metais e não metais) livres e demais compostos. Na primeira categoria foram identificados: (a) Se (vítreo); Ag, Ti, Zr, Mg, Li, In e Ni (uma amostra); (b) I, P (vermelho) e Sn (duas amostras); (c) Zn e Cu (três amostras) e (d) S (quatro amostras). A relação dos demais compostos inorgânicos, que representa uma grande diversidade de analitos, pode ser verificada na Tabela 2. Outros resultados de interesse estão listados nas Tabelas 3 (compostos mais comuns) e 4 (compostos menos usuais identificados).

DISCUSSÃO

Origem dos materiais

A análise de todo o acervo trabalhado, com base especialmente nas características das embalagens, permite distinguir três origens distintas: (a) reagentes comerciais; (b) produtos de síntese de labora-

Tabela 2. Cátions e ânions presentes nos reagentes inorgânicos identificados

Cátion	Número de ocorrências	Cátion	Número de ocorrências	Ânion	Número de ocorrências	Ânion	Número de ocorrências
Na ⁺	215	Mn ⁴⁺	3	Cl ⁻	129	HAsO ₄ ²⁻	5
K ⁺	115	Mn ²⁺	3	SO ₄ ²⁻	94	Formiato	5
H ⁺ (ácidos)	55	Tl ⁺	3	NO ₃ ⁻	85	IO ₃ ⁻	5
NH ₄ ⁺	55	Co ²⁺	3	O ²⁻ (óxidos)	58	IO ₄ ⁻	4
Ca ²⁺	33	Sr ²⁺	3	CO ₃ ²⁻	58	VO ₃ ⁻	4
Mg ²⁺	30	Cs ⁺	3	OH ⁻ (hidróxidos)	23	Benzoato	3
Fe ³⁺	25	V ³⁺	3	BO ₃ ³⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻	20	AsO ₂ ⁻	3
Hg ²⁺	18	Pt ⁴⁺	2	SCN ⁻	19	S ²⁻	3
Cu ²⁺	14	Bi ³⁺	2	Cr ₂ O ₇ ²⁻	17	N ₃ ⁻ (azida)	2
Zn ²⁺	13	Sb ³⁺	2	PO ₄ ³⁻	16	SiF ₆ ²⁻	2
Al ³⁺	11	Au ³⁺	2	Acetato	12	Propionato	2
Cr ³⁺	11	La ³⁺	2	F ⁻	11	Lactato	2
Li ⁺	10	Th ⁴⁺	2	HPO ₄ ²⁻ e H ₂ PO ₄ ⁻	10	Tartarato	2
Cd ²⁺	8	Ce ⁴⁺	2	CrO ₄ ²⁻	10	SiO ₃ ²⁻	2
Sn ²⁺	7	Be ²⁺	1	NO ₂ ⁻	8	ClO ₄ ⁻	2
Si ⁴⁺ *	6	Rb ⁺	1	Oxalato	8	W ₁₂ O ₄₁ ¹⁰⁻	2
Pb ²⁺	6	Pd ²⁺	1	S ₂ O ₃ ²⁻	8	SeO ₄ ²⁻	2
Ni ²⁺	6	Ga ³⁺	1	I ⁻	8	BrO ₃ ⁻	2
UO ₂ ²⁺	6	In ³⁺	1	MnO ₄ ⁻	7	S ₂ O ₈ ²⁻	2
Ag ⁺	5	Ta ⁵⁺ *	1	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	7	Malonato	1
Ba ²⁺	4	Nb ⁵⁺ *	1	[Fe(CN) ₆] ³⁻	6	H ₄ TeO ₆ ²⁻	1
ZrO ²⁺	4	Pt ²⁺	1	S ₂ O ₅ ²⁻	6	(telurato)	
				Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	6	SeO ₃ ²⁻	1
				Br ⁻	6	PtCl ₆ ²⁻	1
				SO ₃ ²⁻	6	ReO ₄ ⁻ (perrenato)	1

* presente nos óxidos SiO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅**Tabela 3.** Compostos inorgânicos que mais se repetem

Composto	Número de ocorrências	Composto	Número de ocorrências	Composto	Número de ocorrências
NaNO ₃	36	H ₂ SO ₄	10	MgO	8
NaCl	26	KCl	10	Fe ₂ O ₃	8
Na ₂ SO ₄	23	KNO ₃	10	H ₃ BO ₃	7
Na ₂ CO ₃	15	K ₂ SO ₄	9	SnCl ₂	7
K ₂ Cr ₂ O ₇	13	CaCO ₃	9	(NH ₄) ₂ CO ₃	7
MgCO ₃	13	NaOH	8	CaCl ₂	7
Na ₃ PO ₄	12	Al ₂ O ₃	8	NH ₄ OH	7
Na ₂ B ₄ O ₇	12	Li ₂ CO ₃	8	CaSO ₄	7
NH ₄ SCN	11	NH ₄ Cl	8	NaF	7
FeCl ₃	11	Na ₂ S ₂ O ₃	8	KMnO ₄	7
HCl	11	HgO	8	K ₄ Fe[(CN) ₆]	7

Tabela 4. Compostos pouco comuns identificados

Composto	Número de ocorrências	Composto	Número de ocorrências	Composto	Número de ocorrências
KReO ₄	1	Malonato de tálio(I)	1	Nb ₂ O ₅	1
H ₂ PtCl ₆	1	Lactato de manganês	1	Na ₂ SeO ₄	2
InCl ₃	1	PtCl ₂	1	AuCl ₃	2
GaCl ₃	1	Na ₂ SeO ₃	1	PtCl ₄	2
RbCl	1	Ta ₂ O ₅	1	UO ₂ SO ₄	2
Be(OH) ₂	1	Th(NO ₃) ₄	1	Na ₂ MoO ₄	2
CdI ₂	1	K ₂ H ₄ TeO ₆	1	CsCl	3
PdCl ₂	1	ThF ₄	1	VCl ₃	3

tório e (c) resíduos de procedimentos de laboratório e misturas de solventes. Em termos percentuais, os reagentes comerciais representam pouco mais de 90% do total, sendo provenientes de almoxarifados de laboratórios ou de departamentos. A baixa participação das outras duas categorias pode ser entendida por uma destas atitudes: descarte na pia ou no lixo, ou destinação correta (aterro ou incineração).

Um detalhe chamou bastante a atenção quando do manuseio dos produtos comerciais. Apesar da ausência ou da ilegibilidade do rótulo, era possível perceber que havia lotes de um mesmo produto de um mesmo fabricante, situação essa que se reflete na enumeração dos compostos mais comuns listados na Tabela 3, e que responde por um grande percentual dos frascos nunca abertos (354 frascos).

A aquisição de excesso de reagentes, atitude muito comum no passado, tende a levar a um acúmulo de material estocado, bem como a aumentar os custos de descarte e disposição final (após expirar a validade do produto ou este se tornar inútil para qualquer finalidade). Esse custo geralmente supera em muito a economia obtida com a compra de quantidades maiores de reagente¹⁹. Pode acontecer da linha de pesquisa ou dos ensaios onde aqueles produtos eram utilizados serem interrompidos ou terem drástica redução nas quantidades necessárias dos mesmos. Sem uma solução definitiva para destinar o material antes adquirido, este acaba ficando por tempo indeterminado nos almoxarifados e armários, degradando-se da forma como foi observada neste trabalho.

A prática correta implica na aquisição de quantidades menores de reagentes, o que evita uma exposição desnecessária a produtos químicos, esvazia almoxarifados e bancadas, dificulta a chance de deterioração do rótulo sob a atmosfera corrosiva do local de armazenamento e minimiza a geração de resíduos. Da mesma forma, a atualização do inventário dos almoxarifados (banco de dados), evitando compras desnecessárias, deve ser prática constante. Por fim, é boa prática oferecer o reagente disponível em excesso a outros locais (bolsa de resíduos, edital de oferta etc.), sendo que sua utilização (atividades de ensino, pesquisa, laudos etc.) dependerá do estado do produto e da data de validade do mesmo. Da mesma forma, o órgão que oferece reagentes também pode se beneficiar desta postura, recebendo materiais em excesso de outros locais, economizando recursos e evitando perturbações de suas atividades.

Perfil dos produtos inorgânicos

A Tabela 5 lista as características gerais mais relevantes para efeito da discussão que se segue. A grande maioria dos sais é solúvel em água. A solubilidade em ácidos é outro resultado de relevância, correspondendo a carbonatos (Mg, Ca, Zn, Cu), sulfatos (Ca, Ce), elementos livres (Ag, Ti, Zr, Mg, Li, In, Ni, Sn, Zn, Cu, P, Se), cloretos (Sn, Sb), nitratos (Th, Bi), hidróxidos (Be, Ca), óxidos (Mg, Fe, Hg, Cu, Zn, Ca, Mn) e os sais ThF_4 e lactato de manganês. Os óxidos de Si, Al, Nb e Ta só se dissolveram adequadamente quando do tratamento com ácido fluorídrico, aliás, de acordo com a química desses elementos. A solubilidade em solventes orgânicos correspondeu às amostras de iodo e enxofre elementares; do mesmo modo, a solubilidade em bases (NH_4OH) foi verificada para duas amostras de AgCl , e a fusão com Na_2CO_3 foi o único meio de tratar duas amostras de Cr_2O_3 .

A distribuição dos compostos por meio dos elementos constituintes mostra claramente a dominância de sais de metais alcalinos (cuja grande maioria é solúvel em água) e a presença de ânions comuns em laboratório na forma de compostos hidrossolúveis. Em geral, o ânion de um sal menos comum tinha como contra-íon um metal alcalino para permitir sua solubilização em água. Explicação similar serve para constatar a solubilidade neste solvente de sais de metais preciosos, bem como de outros metais menos familiares no laboratório (Ti, Zr, U, Ga, In, dentre outros).

Tabela 5. Características gerais dos reagentes inorgânicos analisados

Característica	Resultados	Percentual relativo (%)	
Solubilidade	Em água – 583	80,9	
	Em ácidos (exceto HF) – 112	15,5	
	Em HF – 16	2,2	
	Em solventes orgânicos – 6	0,8	
	Em NH_4OH – 2	0,3	
	Após fusão com Na_2CO_3 - 2	0,3	
Origem do cátion	Metais alcalinos e amônio – 399	54,9	
	Metais do 1º grupo de transição (V até Zn) – 81	11,2	
	Metais alcalino-terrosos – 71	9,8	
	H^+ (ácidos) – 55	7,6	
	Metais tóxicos (Hg, Cd, Tl, Pb) – 35	4,9	
	Metais do grupo 13, exceto Tl (Al, Ga, In) – 13	1,8	
	Metais do grupo 14, exceto Pb (Si, Sn) – 13	1,8	
	Elementos das séries lantanídea e actínida (La, Ce, Th, U) – 12	1,7	
	Metais preciosos (Ag, Au, Pd, Pt) – 11	1,5	
	Metais dos grupos 4 e 5 (Zr, Nb, Ta) – 6	0,8	
	Metais do grupo 15 (Sb, Bi) – 4	0,6	
	Cátion ausente (elementos livres) - 24	3,3	
	Origem do ânion	Ânions mais usuais (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- e NO_3^-) – 366	50,8
		Ânions do grupo bário-cálcio exceto SO_4^{2-} - 116	16,1
Óxidos – 58		8,0	
Ânions do grupo solúvel exceto NO_3^- – 57		7,9	
Ânions do grupo da prata exceto Cl^- – 46		6,4	
Ânions do grupo volátil exceto CO_3^{2-} – 31		4,3	
OH^- (hidróxidos) – 23		3,2	
Ânion ausente (elementos livres) - 24		3,3	

Raros são os compostos contendo mais de um cátion, e os casos verificados correspondem a alumínio $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2]$ ou $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2]$. Este último sal é um exemplo de que o critério de cor pode ajudar na identificação de um material desconhecido, pois tem coloração violeta, enquanto que o sal simples $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ é verde.

A grande maioria dos produtos higroscópicos tinha em comum problemas na vedação (frasco ou tampa danificados). No caso dos produtos delíquescientes (casos típicos: FeCl_3 , MgCl_2 e CaCl_2), a turbidez decorria da má vedação do frasco (entrada de partículas), enquanto que eventuais sólidos presentes correspondiam a reagentes ainda não dissolvidos.

Os frascos (plásticos) que apresentavam estufamento correspondiam a dois tipos de produto: sais de amônio (especialmente o carbonato) e ânions contendo enxofre, em especial o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Uma vez abertos, aliviou-se a pressão interna, liberando os gases NH_3 e SO_2 , respectivamente. Os raros frascos de metal continham um dos seguintes elementos: Ti, Zr, Mg, In, Ni e Sn.

De modo geral, pode-se concluir que houve uma perfeita correlação entre os resultados obtidos nos ensaios preliminares e aqueles

de identificação direta ou sistemática, por conta fundamentalmente da composição bem definida dos produtos e o pequeno universo de analitos existentes em cada amostra, o que dificultava a possibilidade de interferências nos ensaios químicos realizados. A estratégia de se iniciar a pesquisa pelos metais alcalinos (Na^+ , K^+) e NH_4^+ e pelos ânions Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e NO_3^- levou à identificação, num primeiro momento, de cerca de 50% do total de analitos existentes no passivo. O tempo de caracterização variou bastante, indo de 5 min (caso de sais como NaCl , KNO_3 , etc.) até 3 dias (compostos do tipo KReO_4 , lactato de manganês, Ta_2O_5 , etc.). Mesmo nos casos onde a tampa deixara de existir, salvo água e poeira, não se verificou a introdução de contaminantes químicos a ponto de tornar um determinado produto (inorgânico) imprestável para uso dentro de sua finalidade original.

A estimativa do custo (reagentes, insumos de laboratório, bolsas de alunos) para 1 kg de produto desconhecido, foi da ordem de R\$ 4,95, valor inferior ao praticado por empresas especializadas (entre R\$ 7,50 e 9,00 por kg), que se ocupariam do ônus de caracterização e destinação final do passivo analisado neste trabalho.

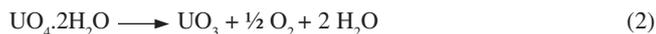
Resíduos de tório e de urânio

Um dos aspectos mais interessantes deste trabalho foi a manipulação de resíduos contendo esses elementos. Dos seis produtos contendo urânio, todos de coloração amarela, quatro mostravam contaminação por poeira (tampas quebradas) e um correspondia a resíduos coletados de aulas práticas de análise qualitativa (experimento de precipitação do íon Na^+ através do acetato $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Tendo em vista que o acetato de urânio, material necessário à preparação do reagente de precipitação do sódio (uranil acetato de zinco), tem custo elevado, optou-se por tratar o conjunto dos produtos para síntese do referido reagente. Para lidar com esses materiais, empregaram-se blocos de chumbo e luvas. Em capela, à temperatura ambiente, adicionou-se vagarosamente um volume de ácido sulfúrico concentrado equivalente àquele da pasta formada pela adição dos resíduos a igual volume de água. O calor de diluição do ácido e a agitação manual com bastão de vidro foram suficientes para dissolver os sólidos em cerca de 10 min. Na seqüência, a solução, de intensa coloração amarelo-brilhante própria do íon UO_2^{2+} , foi tratada com NH_4OH concentrado para ajuste do pH em torno de 3. A adição de peróxido de hidrogênio a 30% m/m permitiu a precipitação de um composto amarelo (peróxido de urânio(VI)), de acordo com a reação (1):



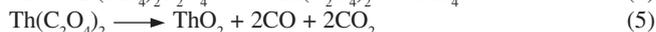
Conforme se depreende da própria equação, é necessário manter o pH em torno de 3 com adições de NH_4OH . Este pH é o ponto ótimo para a precipitação do peróxido²⁰. Uma grande vantagem deste procedimento é o isolamento direto do urânio dos outros metais identificados no resíduo (Fe, Mn, Zn), os quais são precipitados com solução de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

O precipitado foi filtrado e lavado até pH neutro. Em seguida, foi calcinado a 500 °C por 1 h, obtendo-se o UO_3 (reação 2), que pode ser tratado com ácido acético concentrado a quente, de acordo com a reação (3):

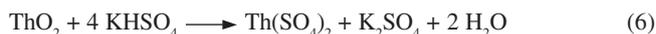


A evaporação lenta da solução dá cristais de $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que é o produto desejado. No ensaio foi possível obter 60 g do composto, sendo enviados para o laboratório de preparo de soluções do Departamento de Química Analítica do IQ/UFRJ.

Quanto aos resíduos de tório, um deles correspondia à coleta seletiva de aulas práticas com este elemento, e a maior parte dele se achava no precipitado. De cor branca brilhante, correspondia, de acordo com as análises feitas, a uma mistura de ThF_4 e $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. O restante deste elemento em solução foi precipitado²¹ com adição de solução 0,1 mol L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (reação 4) e o sólido obtido, após lavagem com água contendo 0,1 mol L^{-1} de NH_3 aq (tipicamente 4 mL da base por grama do precipitado), foi reunido ao primeiro. A calcinação em mufla a 500 °C por 1 h (reação 5) permitiu obter o óxido de tório, ThO_2 :



O ThO_2 é altamente refratário e a melhor maneira de se obter um composto solúvel é fundi-lo com KHSO_4 (600 °C, 3 h) com excesso de 100% m/m em relação ao estequiométrico dado pela reação (6):



Em todos os tratamentos efetuados, os resíduos finais líquidos neutralizados não continham coloração ou sólidos em suspensão. Tanto esses efluentes como os resíduos finais sólidos (contendo Fe, Al, Mn e Zn) foram submetidos à análise com medidor de radiação acoplado à sonda de contaminação ("pancake") e a uma sonda Geiger-Miller. Essas amostras foram colocadas em um ambiente onde não havia nenhuma fonte emissora, inclusive sais de U e de Th; o nível de radiação desse ambiente ("background") foi avaliado. Ao se comparar este nível com o das amostras, os valores encontrados foram similares (abaixo de 0,1 mR h^{-1}), permitindo que elas fossem tratadas como resíduos comuns (o valor máximo admitido²² para descarte de resíduos sem cuidados especiais é de 0,2 mR h^{-1}). O resíduo sólido, então, pode ser encaminhado à incineração (é proibido dispor resíduos radioativos em aterros industriais)⁹.

Destino final dos produtos analisados

Incineração

Aproximadamente 10% dos frascos (78 produtos), correspondendo a 39 kg, foram encaminhados à incineração, dos quais 60 produtos eram compostos orgânicos. As dúvidas quanto à forma de uso dos solventes (puros e misturas) e a impossibilidade de caracterização dos produtos sintetizados em laboratório foram fatores determinantes nesta tomada de decisão. Outros cinco reagentes orgânicos e dezoito produtos inorgânicos (nenhum deles contendo Hg, Tl, Se, F, Be, I ou Cd, que não devem ser levados à incineração) foram também rejeitados porque mostravam uma elevada quantidade de poeiras, lascas de vidro e até insetos mortos (mosquitos, aranhas e baratas), fruto da ausência da tampa. A manipulação contínua desses materiais poderia representar um risco à saúde do laboratorista. Os únicos compostos orgânicos que foram aproveitados foram tioacetamida, naftaleno, ácido benzóico e uréia, cujos frascos e tampas estavam em boas condições, e o comportamento frente às reações químicas em que são habitualmente empregados correspondeu àquele verificado com reagentes dentro do prazo de validade.

Oferta à comunidade universitária

Os diversos departamentos do IQ/UFRJ e de outras unidades da Universidade Federal do Rio de Janeiro absorveram 236 reagentes (30% do total), incluindo-se aqueles contendo metais nobres (Ag, Pt etc), elementos tóxicos (Hg, Cd, Tl etc) e elementos menos usuais no laboratório (Re, W, In, Be, Cs etc). Quando pertinente, os produtos aproveitáveis contidos em frascos danificados foram transferidos para outros em perfeitas condições, sendo devidamente etiquetados.

Doação para escolas públicas de ensino médio e técnico detentoras de laboratórios

As doações para escolas públicas (oito estabelecimentos de ensino e três projetos comunitários localizados em dez bairros da cidade do Rio de Janeiro e outros três municípios do Estado) totalizaram 472 reagentes (288 dos quais contidos em frascos nunca abertos anteriormente), representando 60% do total analisado. Cerca de 14000 alunos foram beneficiados. Neste procedimento, algumas restrições foram tomadas, ou seja, não foram incluídas nas doações: (a) reagentes contendo elementos tóxicos (Hg, Cd, Tl, As, Ni), além do íon fluoreto e do HF; (b) substâncias orgânicas e (c) materiais explosivos e metais reativos (NaN_3 , Ti, Li). No caso de substâncias perigosas, mas de grande valor na química experimental (por exemplo, magnésio, cromatos e dicromatos), as quantidades foram limitadas a 2 g por escola. Os ácidos ou o hidróxido de amônio tiveram suas concentrações determinadas por titulação clássica ácido-base²³, sendo a seguir ajustadas a 6 mol L^{-1} , e estocadas em frascos de cor âmbar. Produtos higroscópicos e delíquescentes foram dissolvidos em água; se necessário, procedeu-se à filtração destas soluções para remoção de poeira e de partículas estranhas eventualmente presentes (eliminação da turvação). A concentração do reagente foi determinada via de regra por análise titulométrica clássica²³; em seguida, ela foi ajustada a 6 mol L^{-1} . Os meios filtrantes foram encaminhados à incineração. Todos os materiais foram testados e aprovados para emprego em reações de química descritiva. Roteiros contendo rotas simples de tratamento dos resíduos gerados (basicamente reações de precipitação e neutralização ácido-base) foram encaminhados às escolas junto com os lotes de reagentes. Tomando por base o preço médio de mercado de reagentes novos em novembro/2003, cada escola beneficiada recebeu um lote de produtos no valor médio de R\$ 1.160,00.

CONCLUSÕES

Os alunos participantes tiveram uma extraordinária oportunidade de aprender os fundamentos da análise qualitativa inorgânica e orgânica; na prática eles tiveram uma vivência da química de 58 elementos da Tabela Periódica, o que lhes possibilitou uma sólida formação em química baseada na experimentação e no desenvolvimento de espírito crítico. Em conexão com esse aprendizado, a inculcação de uma postura correta em laboratório, da segurança e da higiene do trabalho no caráter profissional foram grandes ganhos obtidos com esta pesquisa.

Torna-se importante implementar um sistema rotineiro de controle de produtos químicos adquiridos e gerados no próprio laboratório, visando combater o desperdício de recursos e a geração injustificada de resíduos. Trata-se de um item importante dentro da gestão laboratorial, implicando em óbvias vantagens econômicas, inclusive minimizando a geração de material não identificado, cuja destinação final só é possível após um longo trabalho de caracterização ou então arcando com os custos muito mais elevados de encaminhamento, caso sejam destinados a uma empresa especializada em tratamento de resíduos. A rotina de análise proposta neste trabalho, dada a abrangência de produtos químicos no passivo analisado, pode servir de modelo para o tratamento de outros passivos similares existentes.

Embora reagentes com data de validade vencida não sirvam para fins de pesquisa avançada, emissão de laudos e aplicações medicinais e farmacêuticas, é possível dar a eles um destino adequado sem que seja a incineração ou a disposição em aterros. Neste trabalho, mostrou-se que muitos desses produtos inicialmente condenáveis podem ser empregados em aulas práticas no ensino médio e técnico

e mesmo em disciplinas básicas de química experimental e descritiva de várias carreiras de nível superior. Isso demonstra que a reutilização (além da reciclagem) está efetivamente entre as melhores formas de evitar a geração indiscriminada de resíduos e o desperdício de materiais, espelhada neste trabalho pelo benefício prestado a milhares de alunos da rede pública do Município e do Estado do Rio de Janeiro, que passaram a ter melhores condições de aprender química descritiva com as baterias de reagentes que foram incorporadas aos laboratórios de suas escolas.

AGRADECIMENTOS

J. A. da Silveira agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) a concessão de uma bolsa do programa Jovens Talentos Para a Ciência. À Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB) e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Alberguini, L. B.; Silva, L. S.; Rezende, M. A. O.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 291.
2. Afonso, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P.; Freidinger, N.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 602.
3. Bendassolli, J. A.; Máximo, F.; Tavares, G. A.; Ignato, R. F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 612.
4. Amaral, S. T.; Machado, P. F. L.; Peralba, M. C. R.; Câmara, M. R.; Santos, T.; Berleze, A. L.; Falcão, H. L.; Martinelli, M.; Gonçalves, R. S.; Oliveira, E. R.; Brasil, J. L.; Araújo, M. A.; Borges, A. C.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 419.
5. Cunha, C. J.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 424.
6. Lei nº 3273, *Diário Oficial do Município do Rio de Janeiro*, 06/09/2001.
7. Resolução Nº 313 do Conselho Nacional do Meio-Ambiente (CONAMA), de 29/10/2002, *Diário Oficial da União*, 22/11/2002.
8. Resolução Nº 330 do Conselho Nacional do Meio-Ambiente (CONAMA), de 25/04/2003, *Diário Oficial da União*, 30/04/2003.
9. *Manejando sus Residuos Peligrosos*, Environmental Protection Agency: Washington, 2003, p. 13-16.
10. http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&lg=pt&type_doc=COMfinal&an_doc=2003&nu_doc=250, acessada em Dezembro 2003.
11. Lurie, J.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir: Moscou, 1978, caps. 3, 6 e 10.
12. Feigl, F.; *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958, cap. 3.
13. Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed., Editora Mestre Jou: São Paulo, 1981, cap. III e IV.
14. Charlot, G.; *Chimie Analytique Qualitative*, 2ª ed., Masson et Cie: Paris, 1974, p. 171-305.
15. Shriner, R.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y.; Morrill, T.C.; *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 6ª ed., John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1980.
16. Vogel, A. I.; *Química Orgânica – Análise Orgânica Qualitativa*, Ao Livro Técnico: Rio de Janeiro, 1981, caps. III, IV, XI e XII.
17. Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 671.
18. Murphy, J. A.; Ackerman, A. H.; Heeren, J.K.; *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 602.
19. Chmm, B. B.; *Less is Better: A New Cost Accounting Method for Chemical Procurement, Use and Disposal*, The University of Texas: Houston, 2003.
20. Merreit, R. C.; *The Extractive Metallurgy of Uranium*, The United States Atomic Energy Commission: Rockville, 1971, p. 247.
21. Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
22. Norma da Comissão Nacional de Energia Nuclear Nº 3.01 (Diretrizes Básicas de Radioproteção), Resolução CNEN 12/88, *Diário Oficial da União*, 01/08/1988; Norma da Comissão Nacional de Energia Nuclear Nº 6.05 (Gerência de Resíduos Radioativos em Instalações Radiativas), Resolução CNEN 19/85, *Diário Oficial da União*, 17/12/1985.
23. Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Vogel – Análise Química Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2002, cap. 10.