



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá
Brasil

Lenzi, Ervim; de Cinque Almeida, Vitor; Bortotti Favero, Luzia Otilia; Juliato Becker, Fernando
Detalhes da utilização do íon hidróxido, HO-, no tratamento de efluentes contaminados com metal
pesado zinco

Acta Scientiarum. Technology, vol. 33, núm. 3, 2011, pp. 313-322
Universidade Estadual de Maringá
Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226532011>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Detalhes da utilização do íon hidróxido, HO⁻, no tratamento de efluentes contaminados com metal pesado zinco

Ervim Lenzi^{*}, Vitor de Cinque Almeida, Luzia Otilia Bortotti Favero e Fernando Juliato Becker

*Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.
Autor para correspondência. E-mail: elenzi@uem.br

RESUMO. O estudo abordou o tratamento do efluente gerado num Espectrômetro de Absorção Atômica - EAA, no tocante ao metal pesado zinco, utilizando a propriedade do cátion formar o precipitado Zn(OH)₂(ppt). O assunto foi tratado teórica e praticamente. Teoricamente foram levantados parâmetros termodinâmicos e analisada matematicamente a solubilidade do Zn(OH)₂(ppt) com a variação do pH. Experimentalmente foi analisado o comportamento da solução aquosa do Zn(OH)₂(ppt) e da solução *in natura* do efluente descartado com o pH. As medidas da concentração de zinco nas diversas situações foram realizadas pelo método da EAA, com limite de detecção (LD) de 0,030 mg L⁻¹. Os resultados nas diferentes situações de solução e pH do meio, para a solubilidade mínima do Zn(OH)_(ppt), S_{Minima}, em mg L⁻¹, foram: valor teórico = 2,3; valor experimental para solução de Zn(OH)_(ppt) = 0,92; valor para solução *in natura* = 0,092, respectivamente. Estes valores estão de conformidade com BRASIL-Resolução Conama n. 397/2008.

Palavras-chave: tratamento de efluentes, metal pesado zinco, íon hidróxido, efluentes de laboratório.

ABSTRACT. Details of hydroxide ion utilization in the treatment of contaminated effluents with zinc. This work analyzed the treatment of effluent produced by an Atomic Absorption Spectrometer (AAS) containing the heavy metal zinc, utilizing the capacity of Zn²⁺ to react with hydroxide ion (HO⁻), forming Zn(OH)₂(ppt). The content was treated theoretically and experimentally. Theoretically, the thermodynamic parameters were assessed and the solubility of Zn(OH)₂(ppt) with pH variation was analyzed mathematically. Experimentally, the study analyzed the behavior of the Zn(OH)₂(ppt) aqueous solution and *in natura* solution of discarded effluent with the medium pH. The values of zinc concentration in the different situations were measured using AAS, flame modality, with detection limit (DL) 0.030 mg L⁻¹. The results in the different situations of solution and medium pH for the minimum solubility of Zn(OH)₂(ppt), in mg L⁻¹, were: theoretical value = 2.3; experimental value for the Zn(OH)₂(ppt) solution = 0.92; in natural effluent = 0.092, respectively. These values are in compliance with BRAZIL-Conama Resolution number 397/2008.

Keywords: effluent treatment, heavy metal, zinc, hydroxide, lab effluent.

Introdução

Hoje há a conscientização permanente da sociedade – da autoridade ao cidadão comum – dos direitos e deveres de cada um com relação ao meio ambiente. Desde a coleta de lixo da própria casa até aos descartes gasosos generalizados de CO₂ para a atmosfera são assuntos que pautam Discussões, Encontros, Legislações, Tratados, entre outros (MARINGÁ, 2002).

O gerador de descartes sejam sólidos, líquidos ou gasosos deve ser o primeiro a providenciar o tratamento dos mesmos. Empreendimentos de qualquer natureza que causam perturbações significativas ao meio ambiente devem ter aprovado primeiro o seu RIMA – Relatório de Impacto

Ambiental para poder dar início a sua construção (VERDUM; MEDEIROS, 1992).

O passivo ambiental que o homem tem hoje com o meio ambiente é quase impagável (SCHIANETZ, 1999; LIMA-SILVA et al., 1999). O crescimento demográfico e as consequentes atividades antrópicas para suprir suas necessidades e ambições humanas levaram consequências aos mais recônditos vórtices de vida do planeta Terra, inclusive nas regiões polares (CHAPMAN; RIDDLE, 2005).

Os ecossistemas que se encontram em equilíbrio dinâmico natural podem ser afetados por agentes estressantes, que venham a atuar sobre eles, entre os quais podem se encontrar espécies químicas, alterações físico-químicas (pH, força iônica do meio etc), modificações climáticas, desmatamentos, novas

espécies (animais, vegetais) introduzidas no sistema, entre outros (CHAPMAN, 2007).

Hoje, os pequenos poluidores, começando por um laboratório de ensino ou de pesquisa numa Universidade que não trata seus efluentes (ARMOUR, 1988; BENNETT et al., 1989; JARDIM, 1998; PESTA; KAUFMAN, 1986; WALTON, 1987; ZIMMER, 1999), uma vila que não trata seus esgotos domésticos, ou uma pequena pocioga num fundão de colônia que descarta seus resíduos no córrego mais próximo, todos contribuem para o aumento do passivo ambiental. Informações de Instituições brasileiras envolvidas no saneamento, referentes ao ano de 2001, no Brasil, revelam o quanto de esgoto é coletado e o quanto é tratado pelas companhias dos diferentes Estados da Federação, tendo melhor desempenho a Caesb/DF 65% do esgoto coletado e deste 41,7% tratado seguida pela Sabesp/SP com 60,1 e 36,8%, respectivamente (OLIVEIRA, 2001).

O elemento zinco é essencial no desenvolvimento da vida animal e vegetal. Atua: na função enzimática; síntese de DNA, RNA e proteínas; metabolismo de carboidratos; na divisão e crescimento das células, entre outras funções (KABATA-PEDIAS; PEDIAS, 1992; MALAVOLTA, 1981).

Sua toxicidade, de um modo geral, não é considerada elevada (ADRIANO, 1986; LEWIS, 1996).

Nas plantas, diminui e atrofia seu crescimento, diminui a produtividade de frutos; aparecem manchas nas folhas na forma de cloroses e necroses; apresenta interação com outros metais (KABATA-PEDIAS; PEDIAS, 1992).

No ser humano, dependendo do grau de envenenamento, provoca: febre, diarreia; vômitos e irritação gastrintestinal. Em casos graves, leva a óbito. Há comprovações de ser mutagênico, teratogênico, e, na forma de alguns compostos, carcinogênico (LEWIS, 1996).

Nos peixes, provoca um prejuízo substancial das guerlas levando a uma diminuição no consumo de oxigênio e consequente diminuição do crescimento, fecundidade e comportamento reprodutivo (MOORE, 1991; MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

Este estudo tem por objetivo tratar do metal pesado zinco nos descartes líquidos de espectrômetro de absorção atômica que trabalha com diferentes metais pesados, ou com efluentes de laboratório e indústria (baterias) cuja carga poluidora é constituída de íons metálicos.

Material e métodos

O trabalho tem um aspecto teórico e um aspecto prático-experimental. Os dois são abordados neste estudo.

Descartes estudados - os descartes líquidos de um espectrômetro de absorção atômica que trabalha na determinação de metais pesados são coletados e tratados. Estes descartes líquidos, de um modo geral, estão acidificados e apresentam os metais em sua forma ionizada, $M^{n+}_{(aq)}$.

Aspecto experimental - o tratamento baseia-se no fato de que a maioria dos cátions metálicos, simbolizados por $M^{n+}_{(aq)}$ são ácidos de Lewis e reagem com a base de Lewis, o íon hidróxido, $HO^{-}_{(aq)}$, formando precipitados, conforme reação (R-1).



O experimento foi realizado em bancada utilizando os materiais que seguem:

Instrumentos: espectrômetro de absorção atômica, varian, 10 PLUS, com todos os respectivos acessórios; medidor de pH com possibilidade de ler 0,01 unidade de pH; agitador magnético; balança analítica; estufa; entre outros. Reagentes: hidróxido de sódio da Merck (com o mínimo de impurezas de metais); sais dos diferentes metais, também da Merck, na forma de nitrato preferencialmente, por exemplo: $Zn(NO_3)_2$; $Pb(NO_3)_2$; $Fe(NO_3)_3$; $Hg(NO_3)_2$; $Ni(NO_3)_3$, entre outros; soluções padrões dos diferentes metais analisados no laboratório para a calibração do espectrômetro de absorção atômica. Vidraria: copos béquer de 100 e 150 mL, bureta de 50 mL, pipetas volumétricas de 25 e 50 mL; água destilada e deionizada. Outros materiais: suporte metálico, papel filtro quantitativo, entre outros.

Procedimento do estudo laboratorial - na parte experimental, primeiro foi estudado cada metal em solução individual, observando a solubilidade do seu hidróxido com o aumento do pH da solução mediante acréscimos de solução de NaOH de concentração apropriada. Depois, foi estudado o metal no efluente *in natura*, isto é, no efluente composto com todos os metais utilizados na espectroscopia de absorção atômica, coletado do descarte do instrumento (EAA). Aqui será descrito apenas o procedimento realizado com o zinco.

Estudo do metal Zn

Preparação de soluções - a) Soluções de NaOH: foram preparadas soluções de NaOH de concentração: 0,4989 mol L⁻¹; 0,09978 mol L⁻¹ e solução saturada, solubilizando $NaOH_{(s)}$ em água destilada até o aparecimento dos primeiros traços de formação de corpo de fundo. As soluções foram estocadas em frascos de plástico. b) Solução de nitrato de zinco - $Zn(NO_3)_2$: após a preparação da solução, por não se tratar de uma substância padrão,

a mesma foi padronizada pelo método da espectroscopia de absorção atômica (EAA) obtendo-se ao final uma concentração de 0,2431 mol L⁻¹ para o zinco.

Técnica para o estudo individual do metal zinco

Em diferentes copos bêqueres de 100 mL de capacidade, 1, 2, 3 etc, (um para cada valor de pH a ser testado) foi adicionada com pipeta volumétrica uma alíquota de 10 mL da solução de zinco 0,2431 mol L⁻¹ e mais uma alíquota de 25 mL de água destilada e deionizada.

A seguir, o copo 1 foi colocado sobre o agitador magnético e adicionado à solução um pequeno magneto “peixinho” e ligado agitador com velocidade regulada igual para as demais soluções dos copos 2, 3 etc, a serem submetidas ao mesmo processo.

Posicionou-se o eletrodo do pH-metro com o termo-sensor na solução.

Lentamente adicionou-se a solução de NaOH (na concentração que necessita-se menor volume mensurável) com auxílio de uma micropipeta volumétrica sob agitação constante até o valor de pH desejado, por exemplo 4,00. Os demais valores de pH diferenciaram-se de 1 unidade para mais, aproximadamente.

O sistema foi homogeneizado e após estabilizado foi lido o pH final e seu valor registrado como pH₁, bem como, o volume final da solução V₁, obtido pela soma dos volumes adicionados.

A solução foi filtrada em papel filtro qualitativo e o filtrado foi recolhido em frasco apropriado e adicionadas três a cinco gotas de HNO₃ concentrado. O sistema (tubo, solução e mais HNO₃) foi homogeneizado rotulado com o valor de pH₁ e V₁ e fechado para posterior leitura da concentração do Zn no espectrômetro de absorção atômica, obtendo-se a leitura L₁.

Com a solução do copo 2 repetiu-se a operação obtendo-se um pH₂, V₂ e L₂. O procedimento foi repetido para o copo 2, 3, ..., para cada valor de pH desejado.

Finalmente pelo método da espectrometria de absorção atômica foram lidas as concentrações do metal zinco nas respectivas soluções filtradas.

Técnica para o estudo do zinco na amostra *in natura* (efluente a ser descartado)

O procedimento foi o mesmo que para a solução com o metal zinco apenas. A diferença foi que em vez de 10 mL de solução foram transferidos 15 mL de amostra *in natura* de efluente mais 20 mL de água destilada e deionizada para cada um dos diferentes copos bêqueres de 100 mL (1, 2, 3, ...). A seguir, em cada copo, foi adicionada a solução de NaOH, lido e

registrado o valor do pH, bem como, o volume final, V. No mesmo filtrado, que seria no final o efluente a ser descartado, foram determinados outros metais presentes na amostra *in natura* tratada, como por exemplo: Al, Fe, Co, Ni, Pb etc. O experimento foi realizado com três repetições.

Procedimento do estudo teórico - foi realizada uma análise teórica do comportamento do íon Zn²⁺ num ambiente com excesso de íons hidróxidos e da especiação das diferentes formas que o cátion zinco pode formar num meio com excesso de íons hidróxidos, HO⁻_(aq), que agora vão se comportar como agentes complexantes e não apenas como íons que apresentam o efeito de íons-comuns, conforme será discutido em Resultados e Discussões. A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam as principais espécies formadas no processo em estudo e encontradas na literatura pertinente, Stumm e Morgan (1996).

Tabela 1. Quadro das principais espécies formadas pelo Zn²⁺ com o íon hidróxido em meio aquoso[‡].

| Cátion | Precipitado | Formas solúveis do precipitado em função do pH da solução |
|------------------|--------------------------|--|
| Zn ²⁺ | Zn(OH) _{2(ppt)} | Zn ²⁺ _(aq) ; Zn(OH) ⁺ _(aq) ; Zn(OH) ₂ ^o _(aq) ; Zn(OH) ₃ ⁻ _(aq) ; Zn(OH) ₄ ²⁻ _(aq) |

[‡] - Fonte: Stumm e Morgan (1996); Sawyer et al. (1994).

Tabela 2. Energia livre-padrão de formação ($\Delta G^{\circ}f$) referente ao zinco e alguns derivados, nas condições de estado padrão e 25°C e 1 atm de pressão.

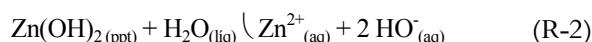
| Especie | $\Delta G^{\circ}f$ (kJ mol ⁻¹) |
|---|---|
| Zn(OH) _{2(s, B)} | -553,2 |
| Zn ²⁺ _(aq) | -147,0 |
| Zn(OH) ⁺ _(aq) | -330,1 |
| Zn(OH) _{2(aq)} | -522,3 |
| Zn(OH) ₃ _(aq) | -694,3 |
| Zn(OH) ₄ ²⁻ _(aq) | -858,7 |
| Zn _(metal) | 0 |
| HO ⁻ _(aq) | -157,2 |
| H ₂ O _(lq) | -237,18 |

Fonte: Stumm e Morgan (1996).

Resultados e discussão

Análise teórica da especiação do zinco

Uma solução saturada de Zn(OH)_{2(ppt)} em equilíbrio com o corpo de fundo (precipitado) é mostrada na Figura 1 (Parte A) e a reação de dissolução é dada pela reação (R-2).



Nas condições-padrão, temperatura de 25°C e 1 atm de pressão, determina-se a constante do produto de solubilidade, K_{ps}, dado pela equação (1), cujos valores referenciados na literatura pertinente encontram-se na Tabela 3.

$$K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]^2 \quad (1)$$

Tabela 3. Valores da constante do produto de solubilidade, Kps (25°C e 1 atm).

| Especie | Kps/Referência |
|-----------------------------|----------------------------|
| Zn(OH) ₂ | 1,2.10 ¹⁷ (a) |
| Zn(OH) ₂ | 8,0.10 ¹⁸ (b) |
| Zn(OH) _{2(amorfo)} | 3,0.10 ¹⁶ (c) |
| Zn(OH) ₂ | 3,16.10 ⁻¹⁷ (d) |
| Zn(OH) _{2(amorfo)} | 3,16.10 ⁻¹⁶ (e) |
| Zn(OH) ₂ | 3,16.10 ⁻¹⁶ (f) |
| Zn(OH) ₂ | 1,58.10 ⁻¹⁷ (f) |
| Zn(OH) ₂ | 2,0.10 ⁻¹⁷ (g) |
| Zn(OH) ₃ | 3,0.10 ⁻¹⁷ (h) |

Fonte: (a) -Frankenthal (1963); (b) - Sawyer et al. (1994); (c) - Skoog et al. (2006); (d) - Pankow (1991); (e) - Harris (2001); (f) - Stumm e Morgan (1996); (g) - Bard (1970); (h) - Lide (1996-1997).

Os dados da Tabela 3 foram colocados para apresentar que não há uniformidade dos valores encontrados na literatura para algumas constantes, como a constante do produto de solubilidade, Kps, do Zn(OH)_{2(ppt)}.

Ao se tomar a equação 1 e se introduzir o valor (maior e menor) da constante do produto de solubilidade, Kps, encontrados na literatura, Tabela 3, encontram-se como valores de solubilidade, S, do Zn(OH)_{2(ppt)}, respectivamente 4,22.10⁻⁶ mol L⁻¹ (ou, log 4,22.10⁻⁶ = -5,37) e 1,26.10⁻⁶ mol L⁻¹ (ou log

1,26.10⁻⁶ = -5,90), valores estes que se encontram localizados na Figura 1 sobre a ordenada do lado direito, comparados com o Valor Permitido pela Resolução do Conama n. 397/2008 (BRASIL, 2008).

Por outro lado, ao se consultar a legislação pertinente do descarte de efluentes líquidos para o meio ambiente, a Resolução Conama n. 397/2008 estabelece como concentração máxima permitida de metais em efluentes lançados no ambiente, para o zinco total o valor de 5,0 mg L⁻¹. Pelos resultados calculados para a solubilidade do Zn(OH)_{2(ppt)}, apesar da divergência dos valores de Kps, as concentrações (0,28 mg L⁻¹ e 0,082 mg L⁻¹) estão bem abaixo do Valor Permitido. Contudo, se a esta solução saturada e em equilíbrio, Figura 1 (Parte A) se adicionar uma solução de hidróxido de sódio, NaOH, se estará adicionando o íon hidróxido, HO⁻_(aq), reação (R-3). Este íon é denominado de íon comum HO⁻_(aq), pois já existe na solução da dissociação do hidróxido de zinco, reação (R-2).

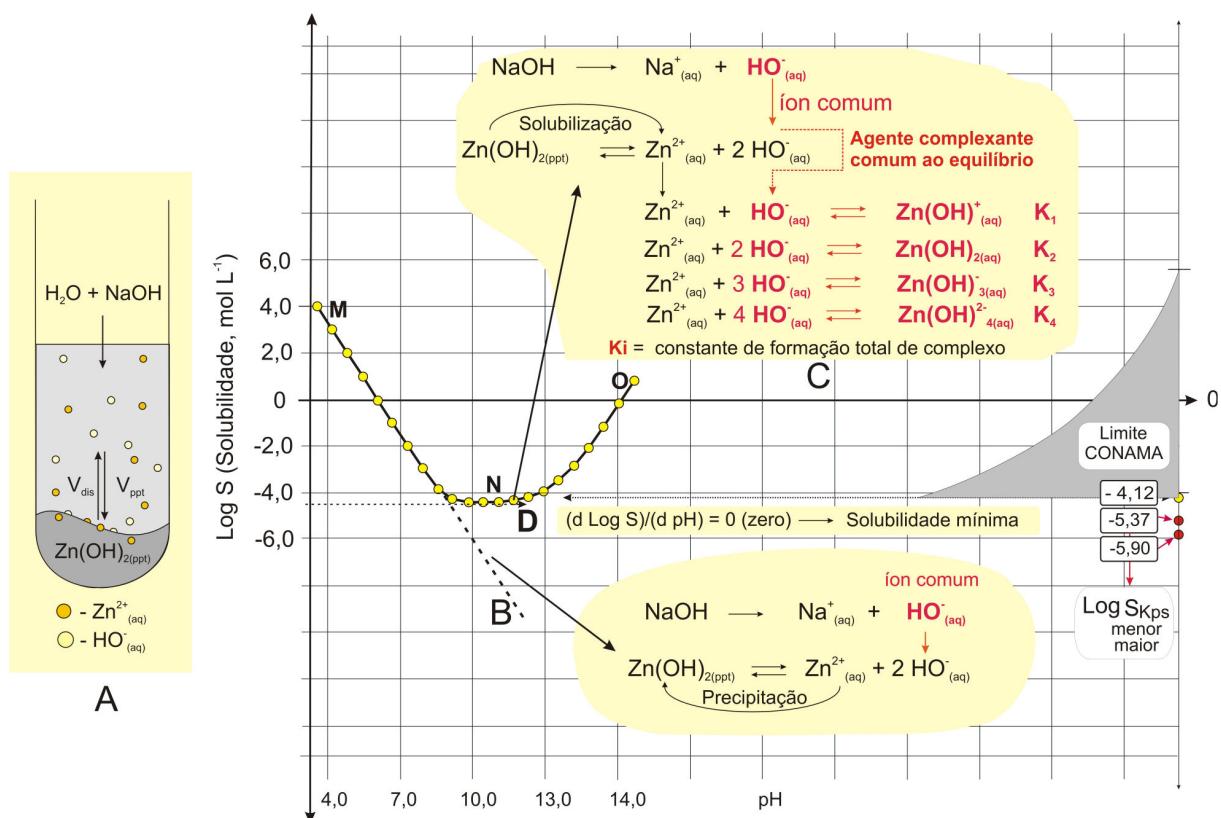


Figura 1. Visualização da solubilização do Zn(OH)_{2(ppt)} com a variação do pH do meio: A – Visualização da solução com o corpo de fundo; MB - Segmento de reta que mostra o caminho que a solubilidade deveria seguir pelo efeito do íon-comum, HO⁻_(aq); MNO - Segmento de curva que mostra o caminho seguido devido ao efeito de formação de complexos com o ligante, HO⁻_(aq); C - Destaque com as reações ocorridas; D – Ponto em que (d Log S)/d pH = 0 (zero) (Solubilidade mínima).

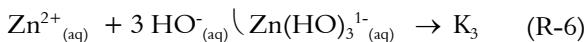
Dois momentos ocorrem com a adição dos íons hidróxidos da base – subscrito “b”, $[\text{HO}^-]_b$, íons estranhos ao equilíbrio inicial da Figura 1 (Parte A), onde se tem os íons hidróxidos do $\text{Zn}(\text{HO})_{2(\text{ppt})}$ dissolvido na água – subscrito “w”, $[\text{HO}^-]_w$. Em função do meio ser básico estão sendo omitidos os íons HO^- da auto-ionização água.

No primeiro momento, a equação 1 transforma-se na equação 2, pois, o Kps envolve a concentração total de íons hidróxidos livres.

$$Kps = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]_w + [\text{HO}^-]_b)^2 \quad (2)$$

Com isto, deveria haver o deslocamento do equilíbrio soluto_(ppt) \ soluto_(dis) da Figura 1 (Parte B), no sentido de precipitar mais hidróxido de zinco, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{ppt})}$. Porém, este fato é diminuído e chega a um ponto em que não acontece.

Num segundo momento, o íon HO^- da base NaOH é uma base de Lewis (ligante) que reage com os íons Zn^{2+} que são ácidos de Lewis, e reagem formando complexos, conforme reações da Figura 1 (Parte C) e segundo reações de formação total de complexos, especificadas em (R-4) a (R-7).



(Observação: Estes mesmos equilíbrios podem também ser dados em termos de constantes de formação parcial de complexos, k_i , cuja relação com a constante de formação total de complexos, K_i , é dada pela equação 3).

$$K_n = k_1 k_2 k_3 \cdots k_n = \prod_{i=1}^{i=n} k_i \quad (3)$$

Pelas reações (R-4) a (R-7) na formação dos complexos solúveis: $\text{Zn}(\text{HO})^+_{(\text{aq})}$; $\text{Zn}(\text{HO})_2^o_{(\text{aq})}$; $\text{Zn}(\text{HO})_3^{1-}_{(\text{aq})}$; e $\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}_{(\text{aq})}$, há um consumo

elevado de íons livres de $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e íons hidróxidos adicionados, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, fazendo com que haja o deslocamento do equilíbrio, soluto_(ppt) \ soluto_(dis) no sentido de dissolver mais precipitado, aumentando a solubilidade do precipitado $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{ppt})}$, conforme Figura 1, curva MNO. Neste momento, o Kps da equação 2 não é alcançado, pois os íons $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ são complexados com os íons hidróxidos da base, conforme mostra a Figura 1, linha MNO. A parte tracejada da reta MB (Figura 1) ilustra o que deveria ser o efeito do íon comum. A equação 2 converte-se na equação 4.

$$Kps = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{Livre}} \cdot [\text{HO}^-]_w + [\text{HO}^-]_b)^2_{\text{Livre}} \quad (4)$$

Portanto, no momento em que se precipita o metal pesado zinco, na forma de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{ppt})}$, para despoluir um efluente contaminado com o mesmo, é preciso tomar cuidado para que o aumento do pH, isto é, um incremento de íons hidróxidos, HO^- , não dissolva o precipitado na forma de hidroxocomplexos solúveis.

Em termos de formação de complexos e respectivas constantes totais de formação, K_i , têm-se os dados da Tabela 4, que correspondem aos equilíbrios mostrados na Figura 1 Parte C, que conduzem à solubilização do precipitado $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{ppt})}$.

Como será analisado o fenômeno da maior ou menor solubilização do precipitado $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{ppt})}$ pelo aumento do pH, isto é, pelo acréscimo de íons hidróxidos, pode-se escrever o fenômeno da dissolução do precipitado pelos equilíbrios formados da reação entre o precipitado e o meio em que se encontra, conforme Tabela 5 (BUTLER, 1964). Os valores das constantes K_{si} da Tabela 5 foram calculados a partir das energias livres-padrão de formação, ΔG_f° , da Tabela 2, para o momento em que foi alcançado o *estado de equilíbrio* do sistema em que $\Delta G_{\text{reação}} = 0$ (zero). Por exemplo, seja o cálculo de K_{s4} da reação (R-8).



Tabela 4. Constantes de formação total das reações do cátion mais o íon hidróxido, $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

| Reação | | K_i | Valor |
|----------------------------------|--------------|---|--|
| $\text{Zn}^{2+} + 1 \text{HO}^-$ | \backslash | $\text{Zn}(\text{HO})^+_{(\text{aq})}$ | $K_1 = [\text{Zn}(\text{HO})^+] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]$ |
| $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$ | \backslash | $\text{Zn}(\text{HO})_2^o_{(\text{aq})}$ | $K_2 = [\text{Zn}(\text{HO})_2^o] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$ |
| $\text{Zn}^{2+} + 3 \text{HO}^-$ | \backslash | $\text{Zn}(\text{HO})_3^{1-}_{(\text{aq})}$ | $K_3 = [\text{Zn}(\text{HO})_3^{1-}] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^3$ |
| $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{HO}^-$ | \backslash | $\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}_{(\text{aq})}$ | $K_4 = [\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^4$ |
| $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$ | \backslash | $\text{Zn}(\text{HO})_{2(s)}$ | $1/Kps = 1 / [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$ |

Fonte: Stumm e Morgan (1996).

Pela termodinâmica, a energia livre da reação (R-8) no momento em que se inicia a reação é dada pela equação 5, adaptada para equação 6.

$$\Delta G_{\text{Reaçao}} = \Delta G_{\text{Reaçao}}^o + RT \ln \frac{a_{Zn(OH)_{2(i)}}}{a_{Zn(OH)_{4(aq)}} \left(a_{(HO^-)_{(aq)}} \right)^2} \quad (5)$$

em que:

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}$; $T = \text{temperatura absoluta em graus Kelvin} = 298 \text{ K}$; $a_i = \text{atividades das diferentes espécies presentes na reação.}$

$$\Delta G_{\text{Reaçao}} = \Delta G_{\text{Reaçao}}^o + RT \ln Qs4 \quad (6)$$

No estado de equilíbrio da reação (R-8), tem-se $\Delta G_{\text{Reaçao}} = 0$ (zero) e $Qs4 = Ks4$, que originam a equação 7, pela qual são calculados os valores das constantes $Ks4$ da Tabela 5.

$$0 = \Delta G_{\text{Reaçao}}^o + RT \ln Ks4 \quad (7)$$

Tabela 5. Quadro dos equilíbrios de solubilização do precipitado $Zn(OH)_{2(\text{ppt})}$ e das respectivas constantes solubilização Ks_i ^(†) num meio com excesso de íons hidróxidos, HO^- , nas condições-padrão, 25 °C e 1 atm.

| Reação | | Ks_i | Valor |
|---------------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| $Zn(OH)_{2(s)}$ + | \backslash | $Ks0 = [Zn^{2+}]_{(aq)}^2$ | $8,10 \cdot 10^{-17}$ ^(‡) |
| água | | $[HO^-]_{(aq)}^2$ | |
| $Zn(OH)_{2(s)}$ + | \backslash | $Ks1 = [Zn(OH)^+]_{(aq)}$ | $2,81 \cdot 10^{-12}$ ^(‡) |
| água | | $[HO^-]_{(aq)}$ | |
| $Zn(OH)_{2(s)}$ + | \backslash | $Ks2 = [Zn(OH)_{2(aq)}]$ | $3,83 \cdot 10^{-6}$ ^(‡) |
| água | | | |
| $Zn(OH)_{2(s)}$ + | \backslash | $Ks3 = [Zn(OH)_3^-]$ | $1,51 \cdot 10^{-5}$ ^(‡) |
| | | $[HO^-]_{(aq)} / [HO^-]_{(aq)}$ | |
| $Zn(OH)_{2(s)}$ + 2 | \backslash | $Ks4 = [Zn(OH)_4^{2-}]$ | $2,75 \cdot 10^{-2}$ ^(‡) |
| | | $[HO^-]_{(aq)} / [HO^-]_{(aq)}^2$ | |

^(†)-Cálculos baseados em Butler (1964); ^(‡)-Valores obtidos de $\ln Ks_i = -\Delta G^o / RT$ ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$).

Especiação do sistema, $Zn^{2+}_{(aq)}/\text{pH}$

O primeiro trabalho é a obtenção das equações de cálculo de cada espécie presente no sistema em equilíbrio soluto_(ppt) \ soluto_(dis), da Figura 1 Parte A, B e C. Ou seja, fazer a especiação do sistema.

Pelas reações e equações da Tabela 4, separando variáveis e substituindo uma na outra para se obter as mesmas em função da variável principal H^+ , condições do problema e constantes, lembrando que se o meio é básico pode-se obter a equação em função de H^+ , pelo produto de autoprotólise da água, equação 8.

$$[HO^-] = \frac{Kw}{[H^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[H^+]} \quad (8)$$

Ao final das deduções chega-se a equações do tipo 9.

$$[\text{espécie } i] = f(\text{Constantes, condições do problema}, [H^+]) \quad (9)$$

Especiação do sistema

$$\bullet [Zn^{2+}] = \frac{Kps}{[HO^-]_{(aq)}^2} = \frac{Kps}{(Kw)^2} [H^+]_{(aq)}^2 = Kp [H^+]_{(aq)}^2 = 3,162 \cdot 10^{12} [H^+]_{(aq)}^2 \quad (10)$$

$$\bullet [Zn(HO)_{aq}^+] = K_1 [Zn^{2+}] [HO^-]_{(aq)} = K_1 \frac{Kps}{[HO^-]_{(aq)}^2} [HO^-]_{(aq)} = \frac{K_1 Kps}{[HO^-]_{(aq)}} = \frac{K_1 Kps}{Kw} [H^+]_{(aq)} = \\ = Kp [H^+]_{(aq)} = 3,162 \cdot 10^3 [H^+]_{(aq)} \quad (11)$$

$$\bullet [Zn(OH)_{2(aq)}] = K_2 [Zn^{2+}] [HO^-]_{(aq)}^2 = \frac{K_2 Kps}{[HO^-]_{(aq)}^2} [HO^-]_{(aq)}^2 = K_2 Kps \cdot K_2 = 398110^5 \quad (12)$$

$$\bullet [Zn(HO)_{3(aq)}^-] = K_3 [Zn^{2+}] [HO^-]_{(aq)}^3 = \frac{K_3 Kps}{[HO^-]_{(aq)}^2} [HO^-]_{(aq)}^3 = K_3 Kps [HO^-]_{(aq)} = \\ = K_3 Kps Kw \frac{1}{[H^+]_{(aq)}} = K_3 \frac{1}{[H^+]_{(aq)}} = 1,259 \cdot 10^{-16} \frac{1}{[H^+]_{(aq)}} \quad (13)$$

$$\bullet [Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}] = K_4 [Zn^{2+}] [HO^-]_{(aq)}^4 = \frac{K_4 Kps}{[HO^-]_{(aq)}^2} [HO^-]_{(aq)}^4 = K_4 Kps [HO^-]_{(aq)}^3 = \\ = K_4 Kps Kw \frac{1}{[H^+]_{(aq)}^2} = K_4 \frac{1}{[H^+]_{(aq)}^2} = 1,995 \cdot 10^{-29} \frac{1}{[H^+]_{(aq)}^2} \quad (14)$$

Solubilidade do $Zn(OH)_{2(\text{ppt})}$

A solubilidade do $Zn(OH)_{2(\text{ppt})}$ no sistema água + $NaOH$ é dada pela concentração de toda e qualquer forma dissolvida de zinco na solução, conforme equação 15.

$$S = [Zn]_{\text{Total}}_{(aq)} = [Zn^{2+}] + [Zn(HO)_{aq}^+] + [Zn(OH)_{2(aq)}] + [Zn(OH)_{3(aq)}^-] + [Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}] \quad (15)$$

Relacionando as equações 10 a 14 com 15 tem-se 16 que é a expressão de cálculo da solubilidade, S , do precipitado $Zn(OH)_{2(\text{ppt})}$ em função de $[H^+]_{(aq)}$.

$$S = 3,162 \cdot 10^{12} [H^+]_{(aq)}^2 + 3,162 \cdot 10^3 [H^+]_{(aq)} + 3,981 \cdot 10^{-5} + \frac{1,259 \cdot 10^{-16}}{[H^+]_{(aq)}} + \frac{1,995 \cdot 10^{-29}}{[H^+]_{(aq)}^2} \quad (16)$$

Substituindo os valores da variável principal $[H^+]_{(aq)}$ na equação 16 e resolvendo-a encontram-se os valores coordenados da solubilidade, S . Tomando os valores de pH correspondentes à $[H^+]_{(aq)}$ e os logaritmos dos valores de S constrói-se a Figura 2.

Diagrama de distribuição $\alpha_{Zn(i)}$ do sistema $Zn^{2+}_{(aq)}/\text{pH}$

Pela Figura 2, observa-se que ao aumentar o pH, isto é, ao adicionar íons hidróxidos, $HO^-_{(aq)}$, o efeito do íon comum desaparece e começa haver aumento de zinco na solução. Logo há dissolução do precipitado $Zn(OH)_{2(\text{ppt})}$, fenômeno que será analisado com a especiação do sistema.

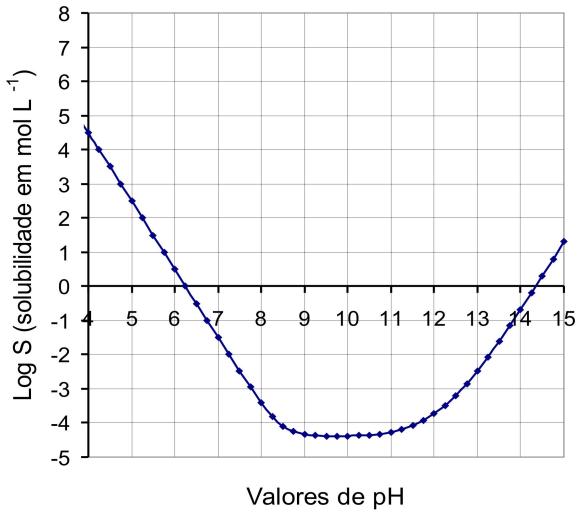


Figura 2. Comportamento da solubilidade, S, do Zn(OH)₂(ppt) com o pH do meio.

Inicialmente torna-se necessário obter as equações correspondentes à fração de cada espécie presente no sistema em equilíbrio, ou seja, $\alpha_{Zn(i)}$, equações do tipo 17.

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn(0)} &= \frac{[Zn^{2+}_{aq}]}{[Zn]_{Total(aq)}} \therefore \alpha_{Zn(1)} = \frac{[Zn(HO)_{aq}^+]}{[Zn]_{Total(aq)}} \therefore \alpha_{Zn(2)} = \frac{[Zn(HO)_{2(aq)}^0]}{[Zn]_{Total(aq)}} \therefore \\ \therefore \alpha_{Zn(3)} &= \frac{[Zn(HO)_{3(aq)}^{2-}]}{[Zn]_{Total(aq)}} \therefore \alpha_{Zn(4)} = \frac{[Zn(HO)_{4(aq)}^{2-}]}{[Zn]_{Total(aq)}} \end{aligned} \quad (17)$$

Relacionando as equações 10 a 16 com a respectiva em 17, tem-se:

- $\alpha_{Zn(0)}$, equação (18),

$$\alpha_{Zn(0)} = \frac{1}{1 + 1,0 \cdot 10^{-9} [H_{aq}^+]^{-1} + 1,259 \cdot 10^{-17} [H_{aq}^+]^{-2} + 3,982 \cdot 10^{-29} [H_{aq}^+]^{-3} + 6,309 \cdot 10^{-42} [H_{aq}^+]^{-4}} \quad (18)$$

- $\alpha_{Zn(1)}$, equação (19),

$$\alpha_{Zn(1)} = \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-9} [H_{aq}^+]^{-1} + 1,0 + 1,259 \cdot 10^{-8} [H_{aq}^+]^{-2} + 3,982 \cdot 10^{-20} [H_{aq}^+]^{-3} + 6,310 \cdot 10^{-33} [H_{aq}^+]^{-4}} \quad (19)$$

- $\alpha_{Zn(2)}$, equação (20),

$$\alpha_{Zn(2)} = \frac{1}{7,943 \cdot 10^{-6} [H_{aq}^+]^{-1} + 7,943 \cdot 10^{-7} [H_{aq}^+]^{-2} + 1,0 + 3,163 \cdot 10^{-12} [H_{aq}^+]^{-3} + 5,011 \cdot 10^{-25} [H_{aq}^+]^{-4}} \quad (20)$$

- $\alpha_{Zn(3)}$, equação (21),

$$\alpha_{Zn(3)} = \frac{1}{2,512 \cdot 10^{-28} [H_{aq}^+]^{-1} + 2,512 \cdot 10^{-19} [H_{aq}^+]^{-2} + 3,163 \cdot 10^{-11} [H_{aq}^+]^{-3} + 1,0 + 1,585 \cdot 10^{-13} [H_{aq}^+]^{-4}} \quad (21)$$

- $\alpha_{Zn(4)}$, equação (22),

$$\alpha_{Zn(4)} = \frac{1}{1,585 \cdot 10^{41} [H_{aq}^+]^{-1} + 1,585 \cdot 10^{32} [H_{aq}^+]^{-2} + 1,995 \cdot 10^{24} [H_{aq}^+]^{-3} + 6,311 \cdot 10^{12} [H_{aq}^+]^{-4} + 1,0} \quad (22)$$

Tomando as equações 18, 19, 20, 21 e 22 e introduzindo valores da concentração de H⁺, ou

[H⁺_(aq)], que é a variável principal do sistema e calculando o valor da fração de cada espécie presente no sistema, chega-se à Figura 3.

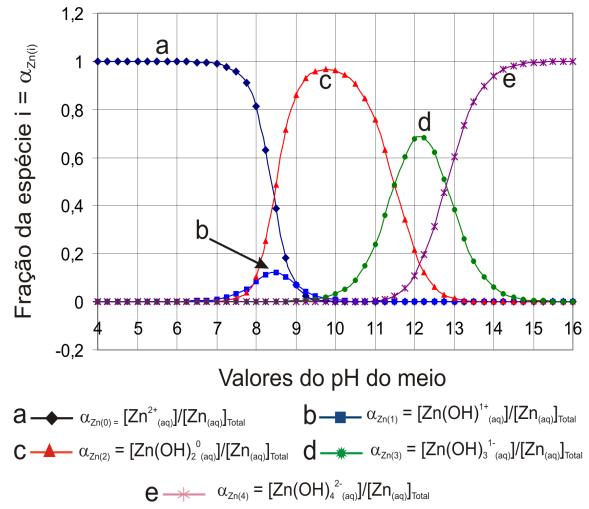


Figura 3. Diagrama de Distribuição, $\alpha_{Zn(i)}$ das espécies formadas na dissolução do Zn(OH)₂(ppt), com a variação do pH do meio.

A Figura 3 é denominada de Diagrama de Distribuição das espécies presentes no sistema.

Pela Figura 3 observa-se que a partir do pH 7,5-8,5 começam a aparecer compostos hidroxo-complexos de zinco solúveis, fazendo com que o efeito do íon-comum, HO⁻_(aq), fosse atenuado (ou, minimizado) e o precipitado começou a dissolver mais, passando por um intervalo de valores de pH em que d(Log s)/dpH = 0 (zero), conforme Figura 1D e Figura 2, para um pH = 9,0 a 11,0.

Neste intervalo de pH, conforme Figura 3 (curva c), $\alpha_{Zn(2)} = [Zn(OH)_{2(aq)}^0]/[Zn_{(aq)}]_{Total}$ assume um valor máximo.

Determinação do limite de detecção do método

Antes de qualquer medida experimental, cabe conhecer o Limite de Detecção (LD) do método da Espectrometria da Absorção Atômica – modalidade (EAA) e verificar se sua sensibilidade é suficiente para fazer as medidas que seguem.

O Limite de Detecção (LD) é determinado segundo (LONG; WINEFORDNER, 1983; WELZ; SPERLING, 1999). Nesta determinação utiliza-se a equação 23.

$$LD = \frac{1}{dA/dC} \cdot k \cdot \sigma_{Branco} \quad (23)$$

em que:

dA/dC = inclinação da reta ou o coeficiente angular da “curva de trabalho”.

Esta pode ser determinada graficamente ou pelo método dos mínimos quadrados, no caso obteve-se o valor 0,20 (unidades de absorvância)/(μg de Zn por mL de solução-padrão) = 0,20 A C⁻¹. k = 1, 2, 3, ... = parâmetro estatístico, no caso foi utilizado k = 2. σ_{Branco} = desvio-padrão do branco, que é determinado experimentalmente mediante a preparação da solução branco do método preparada “n vezes” com as respectivas leituras e cálculo do desvio-padrão das mesmas. No experimento, $\sigma_{\text{Branco}} = 0,003$ (unidades de absorvância). Finalmente, o LD calculado resultou no valor LD = 0,030 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ou 0,030 mg L⁻¹.

Se fosse usado para o parâmetro estatístico k = 3, o valor do limite de detecção seria 0,045 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ou 0,045 mg L⁻¹.

Análise experimental do comportamento $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ppt})}$ com o pH

A Figura 4 compara o comportamento experimental da solubilidade do hidróxido de zinco puro, $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ppt})}$ em função do pH, curva A, com o seu comportamento teórico, conforme demonstrado antes, curva B.

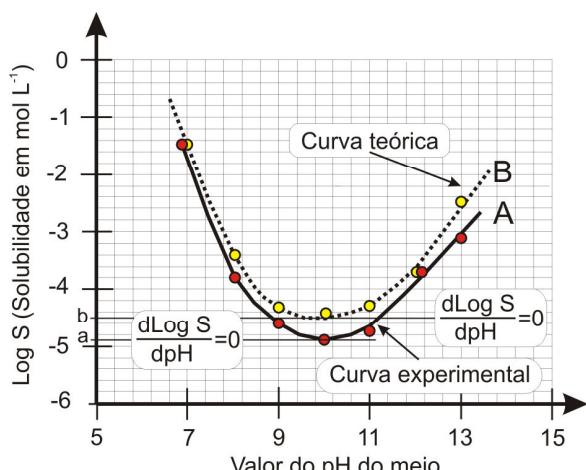


Figura 4. Comportamento da solubilidade do $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ppt})}$ com a variação do pH do meio.

Na análise da Figura 4, curvas A e B, em ambos os casos está destacado o momento em que se tem o valor da solubilidade mínima, $S_{(\text{mín})}$, corresponde ao ponto da função em que a derivada de Log S em função do pH passa pelo valor zero. Para a Curva A da Figura 4 tem-se a equação 24 pela qual se observa que o mínimo solúvel de zinco total, $S_{A(\text{Mínima})} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou, 0,92 mg L⁻¹.

$$\frac{d\text{Log}S_A}{dpH} = 0 \therefore \text{Log}S_A = -485 \rightarrow S_{A(\text{Mínima})} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 0,92 \text{ mg L}^{-1} \quad (24)$$

Para a Curva B da Figura 4, tem-se a equação (25) pela qual se observa que o mínimo solúvel de zinco total, $S_{A(\text{Mínima})} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou, 2,3 mg L⁻¹.

$$\frac{d\text{Log}S_B}{dpH} = 0 \therefore \text{Log}S_B = -445 \rightarrow S_{B(\text{Mínima})} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 2,3 \text{ mg L}^{-1} \quad (25)$$

A Figura 5 apresenta o comportamento da solubilidade do mesmo hidróxido de zinco, agora na solução *in natura* do descarte do espectrômetro de absorção atômico, valores correspondentes a três repetições analíticas. Neste estudo do comportamento da solubilidade do hidróxido de zinco no descarte (ou, efluente) *in natura*, Figura 5 (Parte A), tem-se a equação (26) pela qual se observa que o mínimo solúvel de zinco total, solubilidade, $S_{(\text{Mínima})} = 0,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou, 0,092 mg L⁻¹ (mg de Zn por litro de solução).

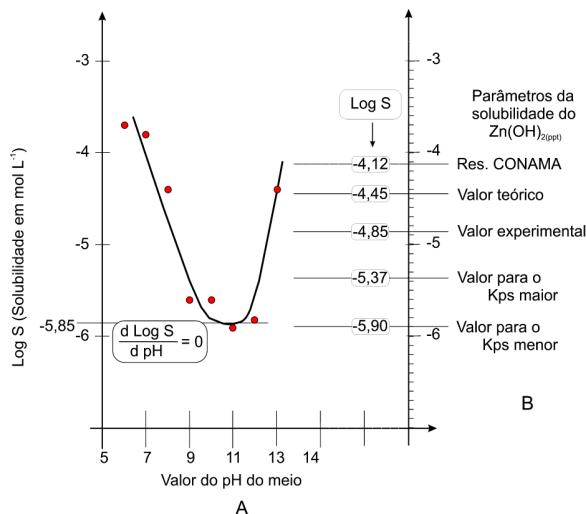


Figura 5. Comportamento da solubilidade do $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ppt})}$ do descarte *in natura* com o pH do meio.

$$\frac{d\text{Log}S}{dpH} = 0 \therefore \text{Log}S = -5,85 \rightarrow S_{(\text{Mínima})} = 0,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 0,092 \text{ mg L}^{-1} \quad (26)$$

Ainda na Figura 5, na parte B, encontram-se relacionados os diferentes parâmetros que envolvem a solubilidade do $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ppt})}$, em termos de Log S, permitindo comparar os valores analisados até o momento. Nesta parte está o valor máximo permitido de zinco total no efluente, conforme BRASIL (2008) de 5 mg L⁻¹, que lhe corresponde o valor de $7,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e Log 7,65 $\cdot 10^{-5} = -4,12$.

Pelos resultados obtidos para o zinco, mediante o método da Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) com LD = 0,030 mg L⁻¹, observa-se que a concentração do metal pesado zinco remanescente no efluente contendo só

zincos foi 0,92 mg L⁻¹ e no efluente *in natura*, contendo diversos metais pesados manipulados no EAA, tais como: cobre, chumbo, níquel, prata, alumínio, cromo, cádmio, ferro, entre outros, para o zinco foi 0,092 mg L⁻¹. O valor teórico, calculado mediante as constantes referenciadas na bibliografia pertinente foi 2,3 mg L⁻¹. Todos os valores encontram-se abaixo do valor máximo permitido pela Resolução Conama n. 397/2008 (BRASIL, 2008).

O fato do valor experimental da concentração de zinco do efluente *in natura* ter dado o valor dez vezes menor (0,092 mg L⁻¹) do que o efluente contendo apenas zinco (0,92 mg L⁻¹) deve-se provavelmente à formação do precipitado gelatinoso de alguns metais como o Al, Al(OH)₃(ppt gelatinoso) e Fe, Fe(OH)₃(ppt gelatinoso), que devem ter *aglutinado* e *floculado* o complexo dihidroxio-zinco(II), Zn(OH)₂^o(aq), que, conforme Figura 3 (curva c), é a espécie predominante neste pH.

Observa-se que o *valor teórico* da solubilidade mínima do Zn(OH)₂(ppt), S_{Mínima} = 2,3 mg L⁻¹ calculado com base nas constantes de formação total dos hidroxocomplexos de zinco e do valor do Kps, obtidos pela literatura é maior do que o *valor experimental* encontrado para soluções de hidroxídeo de zinco puro, 0,92 mg L⁻¹. Provavelmente, isto se deve à variação do valor do Kps do Zn(OH)₂(ppt) utilizado nos cálculos, Tabela 3.

A Tabela 6 resume num quadro único os valores otimizados dos diferentes parâmetros definidos por Resolução, ou avaliados teoricamente, ou medidos experimentalmente para o metal pesado zinco em descarte líquido.

No tocante ao pH do efluente a ser descartado, a Resolução Conama n. 357/2005 no Art. 34, no Parágrafo 4º, diz: condições de lançamento de efluentes: I – pH entre 5 a 9 (BRASIL, 2005).

Conforme Tabela 6, o valor medido do melhor intervalo de pH para que se tenha uma solubilidade mínima, S_{Mínima} é 9,5 – 10,5 unidades e o valor de pH em que, dLog S/dpH = 0, é pH = 10,0. Portanto, após ter realizada a precipitação do Zn na forma Zn(OH)₂(ppt) num pH no intervalo de 9,5 a 10,5, separado o sobrenadante, antes de ser descartado deve ter seu pH corrigido com ácido clorídrico para o intervalo 5 a 9.

O resíduo sólido resultante do tratamento do efluente segue o destino conforme as normas para os resíduos sólidos (BRASIL, 1993, 2007; ABNT, 1987).

Tabela 6. Quadro de valores de concentração de zinco e ou de pH o descarte líquido - definidos e ou avaliados, nas condições de 25°C de temperatura e 1 atm de pressão.

| Parâmetros Definidos e ou Avaliados | Valor do parâmetro |
|---|--------------------------------|
| • Brasil-Resolução Conama n. 397/2008 (Conc. Máxima de Zn total no descarte) (*) | 5,0 mg L ⁻¹ |
| • Brasil-Resolução Conama n. 357/2005 (Limites de pH do descarte líquido) | 5 a 9 (*) |
| • Limite de detecção para o método utilizado (mg L ⁻¹) | 0,030 mg L ⁻¹ |
| • Solubilidade do Zn(OH) ₂ (ppt) calculada pelo Kps (valor maior de Kps - Tabela 3) | 0,28 mg L ⁻¹ |
| • Solubilidade do Zn(OH) ₂ (ppt) calculada pelo Kps (valor menor de Kps - Tabela 3) | 0,082 mg L ⁻¹ |
| • Concentração de Zn nos efluentes <i>in natura</i> ^(†) | 10,6 e 5,60 mg L ⁻¹ |
| • Intervalo teórico de pH propício ao descarte (Figura 3) | 9,0 – 11,0 |
| • Intervalo experimental de pH propício ao descarte (medido com pH-metro) | 9,5 – 10,5 |
| • Valor do pH e de S ^(‡) em que Log S/d pH = 0, no sistema teórico (Figura 6–Curva B) | 10,0 e 2,3 mg L ⁻¹ |
| • Valor do pH e de S ^(‡) em que d Log S/d pH = 0, no sistema prático (Figura 6–Curva A) | 10,0 e 0,92 mg L ⁻¹ |
| • Valor do pH e de S ^(‡) em que d Log S/d pH = 0, no sistema <i>in natura</i> (Figura 7) | 10,0 e 0,92 mg L ⁻¹ |

(*) – BRASIL-Resolução Conama n. 357/2005; (†) - Foram testados dois valores de concentração no efluente *in natura*, um de concentração mais elevada e outro próximo ao Valor Máximo Permitido pela BRASIL-Resolução Conama n. 397/2008; (‡) – S = Solubilidade do Zn(OH)₂(ppt) no meio.

Conclusão

Pelo estudo realizado conclui-se que:

O limite de detecção (LD) do método utilizado nas medidas de concentração de zinco é 0,030 mg L⁻¹. O melhor intervalo de valores de pH para precipitar o Zn²⁺ é 9,5 a 10,5 unidades; A concentração remanescente de zinco no efluente após o tratamento é 0,092 mg L⁻¹; Os valores da solubilidade do Zn(OH)₂(ppt), calculado pelas diferentes constantes do produto de solubilidade, Kps, encontrados na literatura pertinente (valor máximo 0,28 a valor mínimo - 0,082 mg L⁻¹) são restritos a uma solução aquosa pura a 25°C e 1 atm de pressão e servem apenas de referência. O pH do efluente tratado deve ser corrigido para valores do intervalo de 5,0 a 9,0, para depois ser descartado. O resíduo sólido resultante do tratamento para ser descartado obedece às normas próprias.

Referências

- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004** - Resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- ARMOUR, M. A. Chemical waste management and disposal. **Journal of Chemical Education**, v. 65, n. 3, p. 64- 68, 1988.
- BARD, A. J. **Equilibrio químico**. Traducción de Juan De La Rubia Pacheco. Buenos Aires: Harper and Row Publishing, 1970.

- BENNETT, C. A.; MAUCCH, J. J.; STIVERS, F.; MELLON, E. K. Reduction of experimental scale in high school and college general chemistry laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 66, n. 3, p. 90-91, 1989.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama n. 5/1993, de 5 de janeiro de 1993. **Diário Oficial da União**, n. 166, de 31 de agosto de 1993, p. 12.996-12.998. Brasília, 1993.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama n. 357/2005, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63, Brasília, 2005.
- BRASIL. Presidência da República. Lei Federal n. 11.445, de 5 de janeiro de 2007. **Diário Oficial da União**, n. 5, do dia 8 de janeiro de 2007, Seção 1, páginas 3 a 7. Brasília, 2007.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama n. 397/2008, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**, n. 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, p. 68-69. Brasília, 2008.
- BUTLER, J. N. **Ionic equilibrium – A mathematical approach**. Menlo Park: Addison-Wesley, 1964.
- CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution – Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 492-501, 2007.
- CHAPMAN, P. M.; RIDDLE, M. J. Toxic effects of contaminants in polar marine environments. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 9, p. 200-207, 2005.
- FRANKENTHAL, R. P. Equilibrium constants. In: MEITES, L. (Ed.). **Handbook of analytical chemistry**. 1st ed. New York: McGraw-Hill, 1963.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução da quinta edição inglesa feita por Carlos Alberto da Silva Richl and Alcides Wagner Serpa Guarino. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, E. **Trace elements in soils and plants**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- LEWIS, R. J. **Sax's Dangerous properties of industrial materials**. 9th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1996.
- LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 77th ed. New York: CRC Press, 1996-1997.
- LIMA-SILVA, P. P.; GUERRA, A. J. T.; MOUSINHO, P.; BUENO, C.; ALMEIDA, F. G.; MALHEIROS, T.; SOUZA JÚNIOR, A. B. **Dicionário brasileiro de ciências ambientais**. Rio de Janeiro: THEX, 1999.
- LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection, a closer look at IUPA definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 712-724, 1983.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola, adubos e adubação**. 3. ed. São Paulo: Editora Ceres, Ltda., 1981.
- MARINGÁ. Administração do Governo Popular de Maringá, Comissão de Assessoramento para Recuperação de Fundos de Vales. **Leis ambientais federais e cidadania**. Maringá: Editora Massoni, 2002.
- MOORE, J. W. **Inorganic contaminants of surface Water**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
- MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural waters**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
- OLIVEIRA, C. O saneamento em números. **BIÓ - Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente**, v. 11, n. 17, p. 33, 2001.
- PANKOW, J. F. **Aquatic chemistry concepts**. 2. ed. Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1991.
- PESTA, S.; KAUFMAN, J. A. Laboratory safety in Academic Institutions. **Journalal of Chemical Education**, v. 63, n. 10, p. 242-247, 1986.
- SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. New York: McGraw-Hill, 1994.
- SCHIANETZ, B. **Passivos ambientais**. Curitiba: SENAI/ABES, Seção Paraná, 1999.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Tradução de Marco Tadeu Grassi. São Paulo: Thomson - Thomson Learning, 2006.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry - An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. New York: John Wiley, 1996.
- VERDUM, R.; MEDEIROS, R. M. V. **RIMA**: Relatório de impacto ambiental. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1992.
- WALTON, W. A. Chemical wastes in academic labs. **Journal of Chemical Education**, v. 64, n. 3, p. 69-71, 1987.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd. ed. New York: Wiley-VCH, 1999.
- ZIMMER, S. W. Chemical waste management for the conditionally exempt small quantity generator. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 6, p. 808-811, 1999.

Received on October 1, 2009.

Accepted on March 1, 2010.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.