

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**DICROMATOMETRIA: UMA PROPOSTA PARA O
TRATAMENTO E GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS NA
PRÁTICA DE QUÍMICA ANALÍTICA DA UFRRJ**

RENAN AUGUSTO PEREIRA D'AVILA

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DICROMATOMETRIA: UMA PROPOSTA PARA O TRATAMENTO
E GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS NA PRÁTICA DE QUÍMICA
ANALÍTICA DA UFRRJ**

RENAN AUGUSTO PEREIRA D'AVILA

Sob a Orientação da Professora
Dra. Vanessa Gomes Kelly Almeida

e Co-orientação do Professor
Dr. José Geraldo Rocha Júnior

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica - RJ
Novembro de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D259d D'avila, Renan Augusto Pereira, 1992-
Dicromatometria: uma proposta para o tratamento e
gerenciamento de resíduos na prática de química
analítica da UFRRJ / Renan Augusto Pereira D'avila. -
Seropédica, 2019.
36 f.: il.

Orientadora: Vanessa Gomes Kelly Almeida.
Coorientador: José Geraldo Rocha Júnior.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Pós-graduação em Química, 2019.

1. Dicromatometria. 2. resíduos. 3. recuperação. 4.
ferro. 5. analítica. I. Almeida, Vanessa Gomes Kelly ,
1983-, orient. II. Rocha Júnior, José Geraldo , 1984
, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Pós-graduação em Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RENAN AUGUSTO PEREIRA D'AVILA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química** no Curso de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Química Analítica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____



Professora Dr.^a. Vanessa Gomes Kelly Almeida
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ
(Orientadora)



Professora Dr.^a. Fabíola Oliveira da Cunha
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ



Dr.^a. Edimar Carvalho Machado
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro - IFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado forças para gerar este trabalho.

À minha mãe, Ana Lúcia, por desde criança ter me incentivado a estudar e continuar me aperfeiçoando. Isso foi fundamental para a conclusão deste mestrado.

À minha orientadora e co-orientador, Vanessa G. K. Almeida e José Geraldo Rocha Júnior, que corajosamente aceitaram esta tarefa de me orientar em tempos tão complicados.

Aos professores Flávio Couto e Evelton Cassartelli, por terem contribuído bastante na defesa de relatório, durante o processo de disciplinas. Além disso, sou muito grato pelas ajudas em momentos de desenvolvimento do método de tratamento do resíduo da dicromatometria.

À professora Cristina Barra, por não somente me ajudar na revisão da dissertação, como também contribuir com sua experiência em textos acadêmicos ao destrinchar toda a bibliografia no formato correto da ABNT.

Aos professores Edimar Machado e Fabíola Cunha, por aceitarem participar da minha banca, me ajudando a melhorar este trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório Jefferson Monteiro, Rodrigo César e Victor França, por me apoiarem em todos os momentos que precisei me ausentar do laboratório, além de claro, suportarem a bagunça de meus materiais, quando ia para a bancada.

À todos os alunos de vivência acadêmica que se dispuseram a trabalhar comigo nesta jornada, que teve início em 2015. Em especial, cito Gabrielle Bastos dos Santos Mello, Darven Guimarães Xavier Júnior e Paulo Roberto Tavares Miranda, por abraçarem a causa e me ajudarem a desenvolver este projeto.

À todos os amigos que me ajudaram em bons momentos de risada, compartilhando desesperos e momentos de pura filosofia. Sem isso a vida é muito mais difícil.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

D'AVILA, Renan Augusto Pereira. **Dicromatometria: uma proposta para o tratamento e gerenciamento de resíduos na prática de química analítica da UFRRJ**. 2019. 36 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

No Laboratório de Química Analítica da UFRRJ, há aulas experimentais de Química Analítica Quantitativa que chamam a atenção devido à toxicidade dos resíduos gerados. Uma delas é a determinação de Fe(II) e Fe(III) com dicromato de potássio (dicromatometria). Na execução desta técnica volumétrica utilizam-se reagentes muito tóxicos, tais como: Cr(VI), Hg(II) e Sn(II). Sabe-se que esses cátions metálicos são bioacumulativos, podendo ter características carcinogênicas. Dessa forma, é indispensável não descartar esses resíduos na rede de esgoto, adotando medidas de gerenciamento e, se possível, tratamento dos resíduos gerados. Neste trabalho, é apresentada uma proposta para a recuperação de dicromato e Fe(III) no rejeito oriundo das aulas experimentais. A proposta foi a oxidação do Cr(III) a dicromato e precipitação do Fe(III) com NaOH e redissolução com HNO₃. O dicromato recuperado estava em uma concentração dez vezes mais diluída do que a utilizada nas aulas práticas e o ferro em uma concentração 1,5 vezes superior. A concentração de dicromato obtida foi de 0,0002 mol L⁻¹ e de ferro, 30 gL⁻¹. As concentrações utilizadas nas aulas práticas são 0,01667 molL⁻¹ e 20 gL⁻¹, respectivamente. Essas soluções serão reutilizadas nas próprias aulas de química analítica experimental, com o objetivo de tornar o processo de tratamento cíclico, ao mesmo tempo que ensina ao discente sobre conscientização ambiental.

Palavras-chaves: dicromatometria, resíduos, recuperação, ferro, analítica

ABSTRACT

D'AVILA, Renan Augusto Pereira. **Dichromatometry: a proposal for treatment and management of waste of analytical chemistry practice at UFRRJ**. 2019. 36 p. Dissertation (Master in Chemistry). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

At UFRRJ Analytical Chemistry Laboratory, there are experimental Quantitative Analytical Chemistry classes that draw attention due to the toxicity of the generated residues. one of them is the determination of Fe (II) and Fe (III) with potassium dichromate (dichromatometry). In performing this volumetric technique very toxic reagents such as Cr (VI), Hg (II) and Sn (II) are used. These metallic cations are known to be bioaccumulative and may have carcinogenic characteristics. Thus, it is essential not to discard this waste in the sewage system, adopting management measures and, if possible, treatment of the generated waste. In this paper, a proposal for the recovery of dichromate and Fe (III) in the tailings from experimental classes is presented. The proposal was the oxidation of Cr (III) to dichromate and Fe (III) precipitation with NaOH and redissolution with HNO₃. The recovered dichromate was in a concentration ten times more diluted than that used in practical classes and iron in a concentration 1.5 times higher. The dichromate concentration obtained was 0.0002 molL⁻¹ and iron 30 gL⁻¹. The concentrations used in the practical classes are 0.01667 molL⁻¹ and 20 gL⁻¹, respectively. These solutions will be reused in the experimental analytical chemistry classes themselves, with the aim of making the treatment process cyclical, while teaching the student about environmental awareness.

Key-words: dichromatometry, waste, recovery, iron, analytical

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Proposta de rótulo para identificação de resíduos oriundos da prática de dicromatometria, na UFRRJ -----	13
Figura 2: Esquema de tomada de decisão -----	17
Figura 3: Eriocromo - T sofrendo adsorção pela perlita. Neste caso, A corresponde ao indicador, B, a molécula de ortofenantrolina e C corresponde a perlita. -----	18
Figura 4: Representação esquemática do Ciclo de Contaminação Ambiental por Cromo -	20
Figura 5: Diagrama de Pourbaix para o Cromo -----	21
Figura 6: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe – H ₂ O (simplificado) -----	21
Figura 7: Determinação dicromatométrica do teor de Fe(II) -----	22
Figura 8: Etapa 1 do tratamento concluída, após decantação de 24 horas. Neste caso o procedimento de decantação foi feito no béquer e não no cilindro -----	25
Figura 9: Conclusão da Etapa 2 do tratamento, pós decantação. No sobrenadante pode - se verificar o cromato recuperado e no precipitado, o ferro -----	26
Figura 10: Dicromato recuperado. Neste caso o volume de resíduo tratado foi muito maior. O próximo passo é a determinação da concentração e posterior retorno para aulas práticas	26
Figura 11: Eficiência de precipitação do ferro em função do pH - [Fe ³⁺] = 10 gL ⁻¹ -----	28
Figura 12: Eficiência de precipitação do cromo em função do pH - [Cr ³⁺] = 10 gL ⁻¹ -----	28
Figura 13: Comparação de precipitação dos cátions em valores de pH superiores -----	29
Figura 14: Neutralização do resíduo com adição de NaOH 6 molL ⁻¹ em diferentes velocidades: à direita, adição rápida, à esquerda, adição gota à gota -----	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação do pH em função da velocidade de adição de base no mesmo resíduo	29
Tabela 2: Padronização da solução de FeSO ₄ preparada -----	30
Tabela 3: Determinação da concentração molar do K ₂ Cr ₂ O ₇ recuperado após aplicação do método de tratamento de resíduo -----	30
Tabela 4: Determinação do teor de Fe(III), em gL ⁻¹ , recuperado após aplicação do método de tratamento de resíduo -----	31

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO	10
1.1) Objetivos	10
1.1.1) Objetivo geral	10
1.1.2) Objetivos específicos	10
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1) Gerenciamento de resíduos químicos	11
2.1.1) Caracterização dos resíduos	12
2.2) Tratamento de resíduos químicos	13
2.3) Gerenciamento/tratamento de resíduos químicos em instituições de ensino superior no Brasil	15
2.4) Gerenciamento/tratamento de resíduos em sala de aula	16
2.4.1) Estudos de caso	16
2.4.2) Aulas experimentais	17
2.5) Química Verde	18
2.6) Toxicidade de elementos traços	19
2.7) Diagramas de Pourbaix para o Cromo e o Ferro	20
2.8) Dicromatometria	21
2.9) O tratamento de resíduos como uma proposta educacional	23
2.9.1) O programa de vivência acadêmica na UFRRJ	23
2.9.2) Proposta de inclusão do método de tratamento de resíduos nas aulas práticas	24
3) MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1) Equipamentos	24
3.2) Reagentes	24
3.3) Desenvolvimento do método para tratamento do resíduo das aulas experimentais de dicromatometria	25
3.3.1) Etapa 1 – Elevação do pH do resíduo	25
3.3.2) Etapa 2 – Oxidação com Peróxido de Hidrogênio	25
3.3.3) Etapa 3 – Separação do cromato e solubilização do ferro	26
3.3.4) Etapa 4 – Determinação do teor de Fe(III) e dicromato recuperados	26
4) RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5) CONCLUSÕES	32
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
ANEXO I - Proposta de aula de química analítica qualitativa com inclusão de tratamento de resíduos	35

1) INTRODUÇÃO

Devido ao fato de não haver um controle rígido por parte da legislação, o tratamento e o gerenciamento de resíduos nas instituições públicas de ensino superior vem sendo negligenciado. Não somente a falta de obrigação resume este fato, mas também a falta de conhecimento de metodologias para descarte e tratamento de substâncias nocivas ao meio ambiente.

A falta de capacitação para lidar com estes problemas agrava ainda mais a situação. Normalmente, técnicos e professores tendem a lidar com as obrigações do dia - a dia na academia sem muita preocupação com o que fazer depois da execução de um experimento e conseqüentemente, não é passado isso aos alunos.

No Departamento de Química Analítica da UFRRJ a disciplina Química Analítica Experimental é ofertada aos cursos de Engenharia Química, Engenharia de Alimentos, Engenharia de Materiais, Química e Farmácia, com foco total em determinações quantitativas. Durante o curso, os discentes realizam um experimento em que utilizam a técnica titrimétrica denominada dicromatometria, com o objetivo de determinar o teor de ferro em amostras.

Durante a execução da parte experimental, tem-se a presença de cátions metálicos extremamente tóxicos ao meio ambiente. O cátions são: Cr(III) e Cr(VI), Hg, Hg(I) e Hg(II), Sn(II), Sn(IV), Fe(II) e Fe(III), em soluções muito ácidas. Para que os resíduos não sejam descartados na rede de esgoto, os mesmos são acumulados em recipientes plásticos (bombonas) de 5,0 L e são devidamente identificados.

Apesar de a universidade, de tempos em tempos, contratar empresas que descartam, de forma adequada, os resíduos químicos gerados nos laboratórios de graduação e de pesquisa, o custo operacional deste processo é demasiado alto, o processo de contratação dessas empresas demasiadamente lento e o período de vigência desses contratos demasiadamente curtos. Cabe ressaltar, para justificar este estudo, que as empresas responsáveis pela remoção desses resíduos, normalmente efetuam sua cobrança por peso de resíduo, independente da composição do mesmo. Um exemplo a ser destacado é que, no experimento de dicromatometria são utilizadas soluções bastante diluídas, fazendo com que grande parte do valor pago para a remoção dos resíduos seja referente à remoção de soluções aquosas.

Além da parte econômica, este trabalho também se justifica quanto à questão educacional, uma vez que o Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFRRJ, com este estudo, está começando a ter um olhar técnico para os rejeitos químicos oriundos desse laboratório, ao mesmo tempo em que se ensina cidadania (conscientização de proteção ao meio ambiente), uma vez que o comportamento de cada estudante dentro do laboratório se modifica a partir da sua vivência dentro do laboratório, de modo a proteger o ambiente que o cerca. Neste contexto, é necessário incluir essa prática diária de tratamento e gerenciamento de resíduo nas aulas experimentais de Química Analítica.

1.1) Objetivos

1.1.1) Objetivo geral

Este trabalho se dedica a propor uma metodologia para o tratamento/recuperação de rejeitos das aulas práticas de dicromatometria, com a finalidade de reciclar essas soluções e reutilizá-las nas aulas práticas, após o tratamento/ recuperação.

1.1.2) Objetivos específicos

- Recuperação de dicromato a partir da oxidação de Cr(III) oriundo dos rejeitos das aulas práticas de dicromatometria;
- Recuperação de Fe(III), oriundo dos rejeitos das aulas práticas de dicromatometria;
- Propor uma aula experimental para aplicação do método de tratamento desenvolvido na disciplina de química analítica qualitativa, como forma de introdução dos discentes ao processo de tratamento de resíduos.
- Reutilização do dicromato recuperado e do ferro, nas aulas de dicromatometria.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) Gerenciamento de resíduos químicos

O processo de gerenciamento de resíduos começa com a verificação das rotas de produção e acumulação. Deve - se mapear os processos que são desenvolvidos dentro do laboratório, a fim de conhecer a natureza do que está sendo descartado.

Como forma de aperfeiçoar o gerenciamento de resíduos, bem como efetivar sua implementação, é imprescindível o contínuo treinamento e conscientização de toda a equipe envolvida, conforme relatado por Alberguini e colaboradores (2003). Faz-se necessário a construção de uma ética em torno do propósito ambiental, além da manutenção da memória de como era o ambiente antes da implementação do gerenciamento.

Em seu trabalho, Jardim (1998) faz menção à responsabilidade objetiva, definindo esta expressão em função de que a responsabilidade pelo resíduo como sendo inerente a quem o gerou. Segundo o autor, esta responsabilidade está atrelada à sequência de uma hierarquia de atividades que, juntas, compreendem o gerenciamento de resíduos completo. São elas:

- Prevenção na geração de resíduos;
- Minimizar a produção de resíduos perigosos;
- Segregar e concentrar correntes de resíduos, de modo a tornar viável e economicamente possível a atividade gerenciadora;
- Reuso e reciclagem, do que puder;
- Manter todo resíduo produzido na sua forma mais passível de tratamento;
- Tratar e dispor os resíduos com segurança.

Além de mencionar a hierarquia de gerenciamento, o autor faz uma análise sobre o que é praticado na academia (nas aulas experimentais) e o que é rotina de laboratório de pesquisa. O uso cada vez mais constante de micropipetas e microburetas tornaria possível a redução de volumes de resíduos, tornando obsoleto o ensino de titrimetria com a utilização contínua de buretas de 50,00 mL, o que leva a um aumento substancial de volume para descarte. Embora não mencionado pelo autor (JARDIM, 1998), é necessário se fazer um paralelo entre hierarquia de gerenciamento e a purificação de água em laboratórios. Tomando como raciocínio que a água de resfriamento de um destilador é um resíduo de fácil reuso, pode-se pensar que o descarte desta água é um ato de desperdício contínuo, e que esta água poderia facilmente ser reutilizada para os mais diversos fins. Tem-se como exemplo, o que atualmente acontece no Laboratório de Química Analítica da UFRRJ, em que a água utilizada é bi-deionizada, passando previamente por um sistema de filtros, a fim de reter partículas sólidas em suspensão. Antes desse sistema, a purificação da água nesse laboratório era realizada com destilador, sendo a estimativa de produção de 1,0 Litro de água destilada para 80 Litros de água desperdiçados.

Bendassolli e colaboradores (2003) relatam em seu trabalho que a economia proporcionada pela substituição de destiladores por sistemas de troca iônica representou uma redução de gasto de 295 m³/mês de água. Além da economia de água, houve a economia de energia, de 14500 KWh/ mês para 166 KWh/ mês.

O Laboratório de Limnologia da UFRJ, adotou a medida de seminários e reuniões internas para a conscientização de pessoal, objetivando a mudança de postura, principalmente a eliminação do hábito de descartar experimentos na rede de esgoto, conforme é relatado por Marinho e colaboradores (2011).

2.1.1) Caracterização dos resíduos

É comum que os resíduos armazenados por muito tempo percam suas identificações devido à degradação dos rótulos. Dessa forma, em um processo de mapeamento de resíduos químicos, faz-se necessário a divisão dos rejeitos em dois grupos: ativos e passivos.

Segundo Jardim (1998), resíduos ativos são gerados constantemente pelas atividades do local e os passivos são os resíduos estocados, não caracterizados, cujos rótulos foram degradados e não se sabe a composição. Vale ressaltar que o resíduo passivo não é caracterizado somente por descartes de experimentos já concluídos, mas também pela má acomodação de reagentes em bom estado, que com o tempo e exposição à umidade, luz solar e poeira, têm seus rótulos degradados. Conforme relatado por Gil e colaboradores (2007) *apud* Figueiredo e colaboradores (2011), este tipo de problema pode ser resolvido com análises químicas simples e, após a implementação de um programa de gerenciamento de resíduos que respeite a hierarquia da gestão, os resíduos passivos tendem a se reduzir, até chegar o momento de sua extinção.

Com a finalidade de evitar a formação desse tipo de resíduo, a rotulagem dos frascos de descartes deve ser bem feita. Marinho e colaboradores (2011) relatam que as informações necessárias para o gerenciamento de resíduos do laboratório de Limnologia da UFRJ são:

- Análise;
- Nome (do resíduo);
- Composição;
- Características;
- Observações.

Não é observado no rótulo do laboratório de Limnologia, a presença do Diagrama de Hommel, responsável por indicar as especificidades químicas de cada resíduo, tais como: riscos à saúde, inflamabilidade, riscos específicos e reatividade. Já Alberguini e colaboradores (2003), relatam a necessidade de rotular os resíduos com o diagrama, contudo, não revelam a natureza completa do rótulo utilizado.

É descrito por Cunha (2001), que na UFPR o rótulo de resíduos químicos se encontra num meio termo entre a utilização e a não utilização do Diagrama de Hommel. Isto ocorre devido ao fato de constarem informações como descritas pelo diagrama, entretanto, sem a sistemática de utilização de números crescentes conforme elevação da gravidade do item, bastando a marcação de um “X” caso o resíduo tenha alguma periculosidade específica. Além desta informação, são solicitadas outras, como:

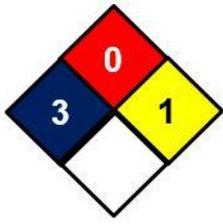
- Responsável;
- Laboratório;
- Departamento;

- Setor;
- Telefone;
- Ramal;
- Identificação do Frasco;
- Data do preenchimento da ficha;
- Nome da substância;
- Quantidade (mL, g);
- Observações.

Não foi observada a utilização dos símbolos determinados pela ABNT NBR 7500:2001 - Símbolos de risco e manuseio para o transporte e armazenamento de materiais. Isso pode ser considerado uma falha, já que o resíduo pode ser transportado para ser tratado em outro lugar, se fazendo necessário o uso da simbologia constante na norma.

Para o Laboratório de Química Analítica da UFRRJ, foi proposta um rótulo que atendesse as especificações de informações (**Figura 1**), mas que fosse o menos burocrático possível, com o objetivo de ser eficiente e confortável para o preenchimento de pessoas com e sem conhecimento das simbologias de segurança citadas pela ABNT NBR 7500: 2001.

Figura 1: Proposta de rótulo para identificação de resíduos oriundos da prática de dicromatometria, na UFRRJ.

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA – GESTÃO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS	
RESÍDUO QUÍMICO DE AULAS PRÁTICAS	
PRÁTICA: Dicromatometria	
ANO/ PERÍODO: <input type="text"/>	
DESCARTAR: Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Sn ⁴⁺ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , Difenilamina, HCl	
	

2.2) Tratamento de resíduos químicos

Alguns procedimentos básicos podem ser adotados para iniciar o tratamento de resíduos, tais como a neutralização do pH e do caráter redox, precipitação de metais pesados e separação de componentes voláteis por destilação.

Segundo Cunha (2001), a neutralização do resíduo, quando em grandes quantidades, com a finalidade de reduzir a periculosidade, através de reações ácido-base ou reações redox. A fim de evitar reações violentas, é recomendado pelo autor (CUNHA, 2001) que descarte de soluções de ácidos fortes sejam neutralizadas com bases fracas bem como bases fortes, com ácidos fracos. Os rejeitos de oxidantes fortes devem ser tratados com redutores moderados e os redutores fortes, com oxidantes brandos.

Os processos físicos, de forma geral, são empregados quando se deseja aumentar a concentração do(s) composto(s) do resíduo. Contudo, eles não resolvem o problema por si

só, pois o composto - problema ainda se encontra disponível, de forma mais concentrada. Embora os processos químicos sejam caracterizados pela mudança na composição do sistema, através de reações, o processo de precipitação também não caracteriza solução do problema, uma vez que os resíduos permanecem no meio. (FREIRE *et al.*, 2002)

O Laboratório de Química Inorgânica da UFRGS esquematizou seu sistema de tratamento de resíduos através da separação de experimento e, conseqüentemente, de metais, conforme descrito por Gerbase e colaboradores (2006). Metais como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , entre outros, são recuperados e destinados para outras aulas experimentais. Como exemplos, tem-se a recuperação de cobre, originalmente na forma de complexo com a amônia, é precipitado com NaOH e convertido a CuO através de aquecimento, posteriormente é reduzido a $\text{Cu}^0_{(s)}$ com a adição de $\text{Zn}^0_{(s)}$. A recuperação de níquel também é realizada com a formação de complexo com a amônia, bastando o aquecimento para remoção da mesma, seguido de evaporação e lavagem do sólido com etanol e acetona. Com base no relato do autor (GERBASE *et al.*, 2006), pode -se perceber a necessidade de recorrer à precipitação dos metais. Evidentemente que esta técnica não é a única disponível. Existem processos eletrolíticos que tornam a precipitação com hidróxidos obsoleta, entretanto, aumentam o gasto com energia.

Outro problema é a mistura de metais, em que o tratamento de determinadas misturas tende a gerar novos resíduos, tornando o processo de geração de rejeitos infinito ou muito custoso. A separação de metais por precipitação é feita mediante diferenças de valor da constante do produto de solubilidade (K_{ps}). Nem sempre os metais precipitam completamente com bases fortes, podendo formar complexos solúveis (o alumínio, por exemplo, com excesso de base tende a formar aluminatos, que são solúveis).

A natureza do resíduo também interfere no processo de separação dos cátions: Por exemplo, concentração do ânion alta e poder complexante alto podem dificultar o processo. Um exemplo é o cátion plumboso, que inicialmente, precipita com cloreto, mas, que em excesso deste ânion, forma complexos solúveis. O ânion fosfato tendem a complexar com o cátion férrico, interferindo em uma possível precipitação com hidróxidos.

Na UFPE, os resíduos de cromo e chumbo não são separados, como relata Bento e colaboradores (2015). A proposta da universidade é tratar os resíduos de forma preliminar por precipitação com hidróxido de sódio, reduzindo assim o volume de material e, conseqüentemente, o peso por resíduo, que subseqüentemente são recolhidos por uma empresa especializada.

Giovannini (2008) mostra a possibilidade de encapsular o resíduo de Cr^{3+} em vidro. A solução resíduo de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é reduzida com $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e precipitada com NaOH 6 mol L^{-1} . Após precipitação, o precipitado é misturado com $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e vidro moído. Alguns sistemas não apresentam o tetraborato, e sim, Na_2CO_3 . A mistura é então levada para ser fundida e resfriada, gerando um encapsulado dos resíduos. Vale ressaltar que a técnica descrita por Giovannini (2008) resolve o problema a curto e médio prazos. Isso porque, em algum momento, essas placas de vidro deverão ser descartadas.

Em escala industrial, os resíduos químicos podem ser tratados por processos químicos, físicos e biológicos, conforme elucidada Freire e colaboradores (2000):

Processos Químicos:

- Incineração;
- Processos Oxidativos Avançados;
- Eletroquímico.

Os processos oxidativos avançados são categorizados em:

- Fotocatálise;

- Ozonização;
- Fenton

Processos Físicos:

- Decantação;
- Filtração;
- Adsorção;
- Sedimentação;
- Flotação;
- Centrifugação;
- Osmose Reversa

Processos Biológicos:

- Aeróbio;
- Anaeróbio;
- Enzimático

2.3) Gerenciamento/tratamento de resíduos químicos em instituições de ensino superior no Brasil

A experiência relatada por Imbroisi e colaboradores (2006), a respeito da criação de uma sistemática de gerenciamento de resíduos na UnB, mostra não somente a eficácia de seu método, mas também um problema muito comum, oriundo da ausência de gerenciamento, que é a formação de resíduos passivos, armazenados sem critério algum, com riscos de reação entre os componentes devido à incompatibilidade. O primeiro passo tomado pela instituição foi criar um plano de gerenciamento e capacitar os técnicos envolvidos com as atividades. Todas as informações foram disponibilizadas na internet para conhecimento da comunidade universitária. Em seguida, foi feito um levantamento dos resíduos gerados.

No Departamento de Química da USP/ Ribeirão Preto foi criada a disciplina de Resíduos de Metais Pesados gerados nos Laboratórios de Ensino e Pesquisa: Descarte ou Recuperação (RMP), conforme descrito por Abreu (2003). Os tópicos de tratamento de resíduos abordados na instituição são:

- Caracterização de resíduos líquidos passivos;
- Tratamento de resíduos de prata, através da redução do cátion e posterior solubilização com HNO_3 ;
- Sais de mercúrio foram tratados com sulfeto, obtendo - se HgS ;
- Sais de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foram reduzidos com NaHSO_3 , com posterior precipitação com NaOH .

Os resíduos orgânicos foram analisados na disciplina e concluiu - se que a melhor alternativa para a fase orgânica seria a incineração. A fase aquosa, contendo acetona e álcool etílico, foi descartada na pia.

As citações acima ressaltam a importância não somente da gestão e do tratamento de resíduos em si, mas também da conscientização de toda a comunidade geradora de ativos e passivos químicos. Cunha (2001) é mais incisivo em seu texto, alertando para atitudes preventivas: “O programa de gerenciamento de resíduos surgiu da mobilização de um grupo de professores conscientizados para o problema e não como fruto de imposição de lei ou de pressões causadas por ações paliativas pós- tragédias, muito comuns no país.”

Inegavelmente conscientizar e formar estudantes com consciência ambiental e responsabilidade com os materiais de trabalho, é o caminho para perpetuar um sistema de gerenciamento e/ou tratamento de resíduos eficiente.

2.4) Gerenciamento/tratamento de resíduos em sala de aula

2.4.1) Estudos de caso

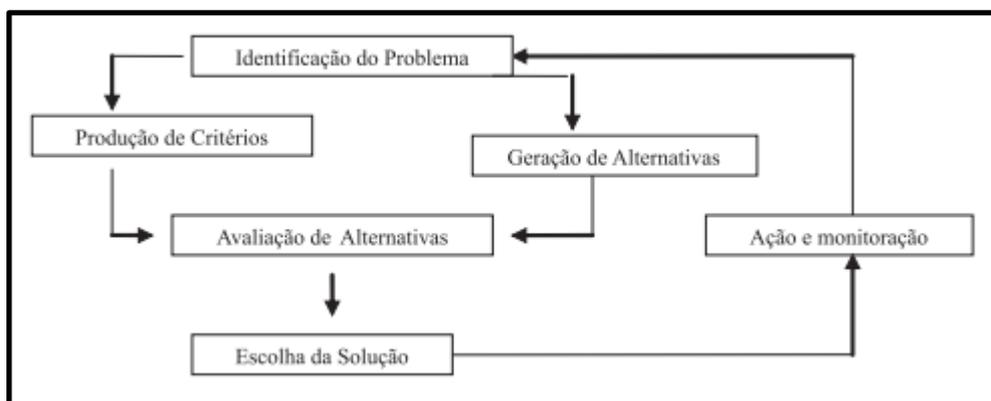
Segundo Sá e colaboradores (2007), a metodologia de estudo de caso deriva da ABP - Aprendizagem Baseada em Problemas, método no qual o aluno é exposto a problemas reais, com o intuito de ganhar experiência e pôr em prática os conhecimentos adquiridos. O estudo de caso é utilizado como estratégia de ensino de forma direcionada, isto é, com o objetivo de solucionar problemas (reais ou não), à medida que o estudante adquire os conhecimentos. A busca por esses conteúdos acontece mediante a necessidade proposta pelo caso a ser estudado. As estratégias elaboradas por Sá e colaboradores (2007), para a elaboração de uma aula baseada em estudo de caso são:

- Tarefa Individual: um problema é apresentado ao estudante, que é solicitado a expor sua forma de solução do mesmo, de forma cronológica;
- Aula Expositiva: o caso é exposto pelo professor, objetivando o ensino de algum conteúdo em específico;
- Discussão: O caso é apresentado pelo professor e há um questionamento a respeito da solução do problema. Os estudantes propõem formas de resolver o caso durante a aula.
- Atividades em Grupo: nesta modalidade o caso é exposto através de leitura feita em voz alta pelos próprios estudantes, onde o professor busca induzir a turma (dividida em pequenos grupos) a buscar os conhecimentos para a solução do caso. Nesta forma de apresentação da metodologia, os estudantes não possuem conhecimento suficiente para a solução, mas vão construindo por etapas, que podem durar vários dias.

Segundo André (1984), um bom caso deve ser pautado na descoberta, com enfoque na análise de contexto, expondo os mais diversos argumentos (ainda que conflitantes), buscando sempre a informação através de diferentes fontes. Além disso, o caso deve representar a naturalidade, de forma que se apresente a realidade com o maior grau de abrangência possível.

Sá e colaboradores (2007) trabalharam a argumentação de estudantes do ensino superior através do estudo de três casos, objetivando o aperfeiçoamento da tomada de decisão e construção de conhecimento. As autoras citam o modelo de tomada de decisão (**Figura 2**), que estabelece uma sintonia direta da qualidade da solução/decisão tomada com a identificação do problema. As autoras (SÁ *et al.*, 2007) relatam que os estudos de caso foram solucionados em grupos, onde ao final da resolução seriam expostas, oralmente, as conclusões de cada equipe.

Figura 2: Esquema de tomada de decisão.



Fonte: (SÁ *et al.*, 2007)

2.4.2) Aulas experimentais

Vigotsky (2001) conceitua em seu trabalho, que o conhecimento científico é majoritariamente obtido através da educação formal, nas academias e escolas. Já o conhecimento espontâneo é obtido de maneira informal, experimental, na vivência do indivíduo. Entretanto, embora classificados de forma distinta, não é possível dizer que uma forma de se obter conhecimento não coexiste com a outra, sendo necessário primeiramente a experiência de aprendizado espontânea (VIGOTSKY, 2001 *apud*. GASPAR, 2005).

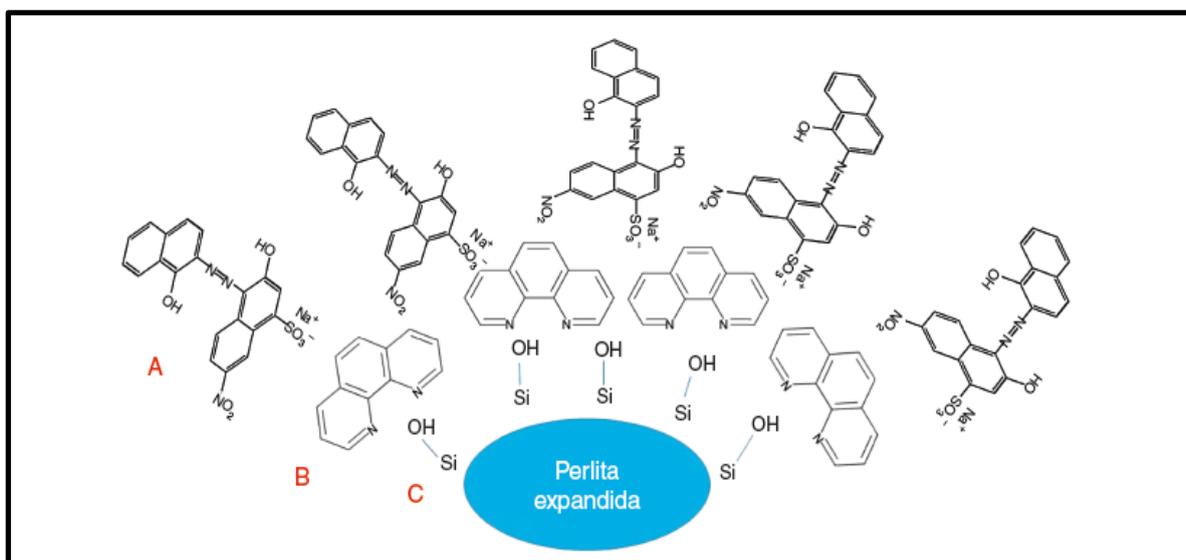
Hartwing e colaboradores (2008) citam a aula experimental como fundamental para a motivação do processo ensino-aprendizagem. Com a experimentação, o envolvimento dos estudantes com os conceitos abordados é mais efetivo, possibilitando não somente a memorização, mas também a abstração necessária para o entendimento do conteúdo.

Guimarães (2009) aborda um problema interessante, em que diversos assuntos são trabalhados de forma problematizadora em sala de aula, visando a aquisição do conhecimento por discussão ou experimentação. Entretanto, a maioria destes problemas não fazem parte da natureza do estudante. Esse pensamento pode ser traduzido para a questão ambiental, isto é, por diversas vezes, o estudante de ensino superior que desenvolve experimentos em laboratório se vê confrontado com a problemática da pesquisa/aula. Após a execução da aula experimental e da limpeza dos materiais, os resíduos são jogados na rede de esgoto e, teoricamente, o problema está resolvido.

Na prática, muitas vezes, se torna aceitável o descarte de reagentes químicos na pia em virtude da baixa quantidade (volume) gerada. O mesmo procedimento não é adotado para volumes de 5,0 L de rejeito, por exemplo. Neste caso, a atitude é puramente norteada pelo individualismo do experimento e pela negligência da continuidade do descarte errôneo. Recolher os rejeitos em um frasco de volume de 5,0 L pode amenizar essa atitude, levando o indivíduo gerador do resíduo a observar o quanto de reagente estaria sendo lançado no ambiente.

Almeida e colaboradores (2017) relatam a experiência de tratamento de resíduos de aulas experimentais de volumetria de complexação, removendo o indicador Eriocromo-T (Erio-T) por adsorção com perlita, modificada com ortofenantrolina. A perlita expandida é seca em estufa e posteriormente é deixada em imersão em uma solução de ortofenantrolina. O indicador Erio-T adsorve aos grupos silanóis em pH 3 (**Figura 3**), possibilitando remoção de cor do rejeito.

Figura 3: Eriocromo - T sofrendo adsorção pela perlita. Neste caso, A corresponde ao indicador, B, a molécula de ortofenantrolina e C corresponde a perlita.



Fonte: ALMEIDA *et al.*, 2017.

2.5) Química Verde

Com a virada do milênio, uma nova forma de olhar a química vem ganhando espaço na academia, na indústria e nos centros de pesquisa. A Química Verde surge como proposta para mudança de mentalidade, no que diz respeito à transformação da matéria. Não se trata somente de abordar uma preocupação com resíduos e efluentes, mas também, com a substituição de reagentes e técnicas. (FARIAS, 2011)

A Química Verde, por necessidade de se constituir em um ramo da química e não somente uma linha de pesquisa, foi direcionada por doze princípios, conforme elucidado Prado (2003). São eles:

- Prevenção - prevenir a formação de resíduos e subprodutos indesejados é muito mais eficaz do que tratá-los;
- Economia de átomos - prezar pela maximização da interação entre reagentes, de forma que os produtos formados tenham maior rendimento;
- Sínteses com compostos de menor toxicidade - visando menor risco para a saúde e a menor geração possível de rejeitos; a substituição de reagentes tóxicos por similares mais salubres se torna indispensável.
- Desenvolvimento de compostos seguros - seguindo a linha do item anterior, com enfoque no produto formado e no desenvolvimento da pesquisa, objetivando a menor toxicidade possível, com o máximo de eficiência;
- Diminuição de solventes e auxiliares - os solventes devem ser usados com moderação; e, se possível, devem ser banidos dos processos.
- Eficiência energética - realizar os experimentos sempre com o máximo de economia de energia possível. Neste caso, embora não mencionado pelo autor, vale lembrar das fontes de energia limpas, como, por exemplo, a fotovoltaica.
- Uso de substâncias recicladas - Utilizar compostos oriundos de outros processos em novos experimentos é mais um elo da corrente de anulação da geração de resíduos químicos.
- Redução de derivativos - “a derivatização” (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou

evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis.

- Catálise - o uso de catalisadores propicia, muitas vezes, economia de tempo e energia, além de aumento do rendimento das reações;
- Desenvolvimento de compostos para degradação - com o objetivo de remover componentes tóxicos no ambiente, a prática de desenvolvimento de compostos capazes de degradar agentes tóxicos deve ser cada vez mais presente;
- Análise em tempo real - foca o desenvolvimento de metodologias analíticas para geração de resultados em tempo real, possibilitando ganho de tempo e tomada de decisão rápida, sem a necessidade de perder o controle da produção de compostos tóxicos;
- Química Segura - este último item aborda a segurança e prevenção de acidentes, com base nas escolhas de materiais e reagentes, prevenindo o risco de incêndios e explosões.

2.6) Toxicidade de elementos traços

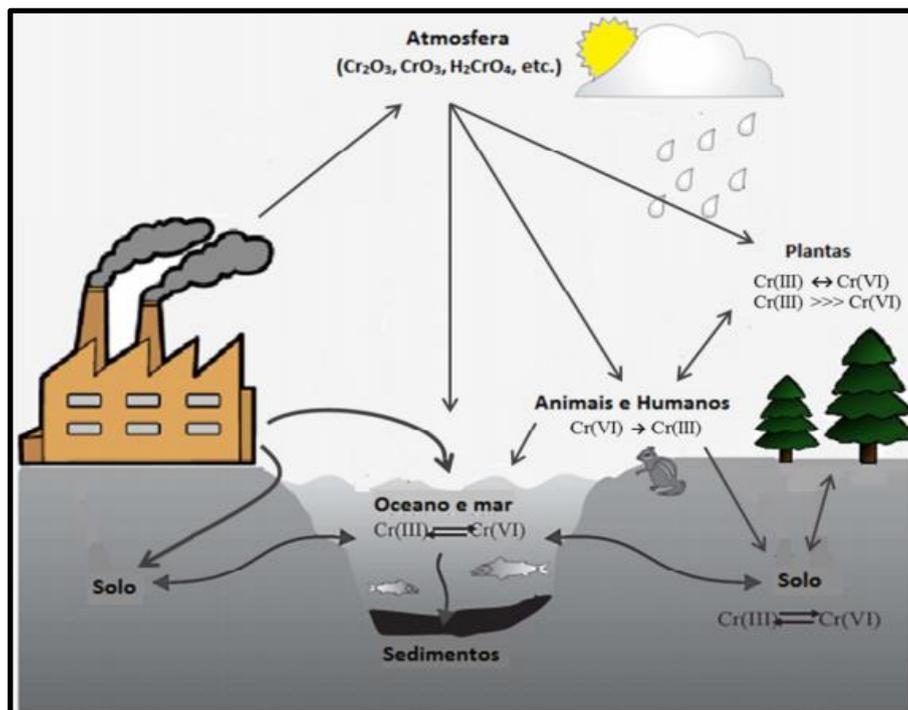
Em virtude de reações químicas no ambiente, alguns cátions podem sofrer processos de oxidação ou redução, aumentando consideravelmente seu poder tóxico, se comparado com seus íons isolados. Um exemplo clássico é o mercúrio, arsênio e o cromo. (LEITE, 2002 *apud* VALE, 2011).

A elevação do pH favorece a adsorção de metais no solo, sob a forma de hidróxidos, fosfatos e carbonatos. Isso ocorre devido à formação de compostos insolúveis, que precipitarão no solo e diminuirão a disponibilidade destes ânions para as plantas. (AGOURAKIS *et al.*, 2006).

A toxicidade do metilmercúrio gerou a “Doença de Minamata”, descoberta em 1956, através da hospitalização de uma criança com paralisia nos membros superiores e inferiores. Esta espécie química era despejada como efluente, contaminando o mar e toda a biota marinha. Os peixes, contaminados, eram os pivôs de propagação do composto para a intoxicação humana, através da ingestão. (MICARONI *et al.*, 2000).

A siderurgia e os curtumes, ao despejarem os rejeitos de suas atividades, lançam no meio ambiente resíduos contendo diversos metais, entre eles o cromo (**Figura 4**). Além dessas vias, a intemperização de minérios contendo o metal pode gerar íons no ecossistema. O lançamento indiscriminado deste metal no meio ambiente pode gerar poluição de aquíferos e do próprio solo. (CASTILHOS, 2001)

Figura 4: Representação esquemática do ciclo de contaminação ambiental por Cromo.



Fonte: Costa (2014)

A intoxicação por Cromo pode causar majoritariamente os seguintes problemas, conforme listado por Costa (2014):

- Danos Renais;
- Dermatites e Alergias;
- Lesões Nasais;
- Úlceras Gastroduodenais;
- Conjuntivites Crônicas;
- Rinofaringites;
- Irritação Brônquica
- Asma
- Câncer Pulmonar

Vale ressaltar que, o mecanismo de contaminação, distribuição e eliminação no corpo humano depende de fatores como solubilidade, oxidação, tamanho da partícula e taxa de exposição. Costa (2014)

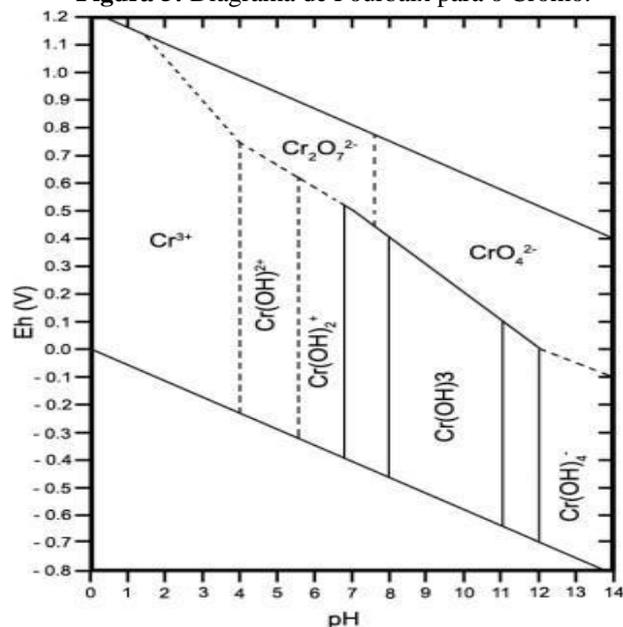
A geometria tetraédrica do Cr^{6+} se assemelha a dos ânions SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , essenciais para o organismo humano. Essa semelhança impossibilita a diferenciação pela membrana celular das espécies químicas, permitindo um acúmulo do metal no interior do citoplasma, onde tende a sofrer redução para Cr^{3+} por interação com ascorbato e glutatona, que são doadores de elétrons. Costa (2014)

2.7) Diagramas de Pourbaix para o Cromo e o Ferro

O diagrama de Pourbaix para o sistema envolvendo as possíveis formas de cromo em função da variação de pH e potencial elétrico é mostrado na **Figura 5**. Pelo diagrama pode se observar que na faixa de pH entre 8,0 e 11,0 pode-se precipitar o Cr^{3+} sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Também pode ser observado na **Figura 5** que $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pode ser oxidado a

cromato, e que o cromato pode se transformar em dicromato, pela diminuição de pH.

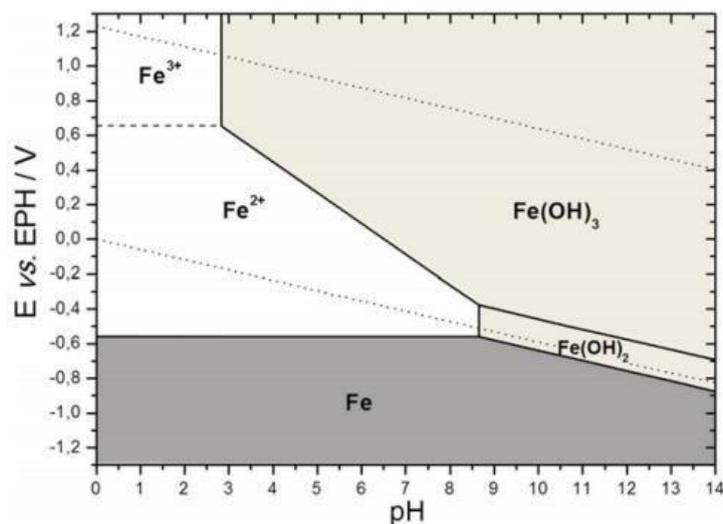
Figura 5: Diagrama de Pourbaix para o Cromo.



Fonte: DEUTCH, 1997 *apud* MARCOLAN, 2008

O mesmo raciocínio pode ser extraído do diagrama de Pourbaix para o sistema envolvendo as possíveis formas de ferro (**Figura 6**). Pode se observar no diagrama da Figura 6 que o Fe(III) pode precipitar sob a forma de hidróxido férrico insolúvel a partir de pH 3,0.

Figura 6: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe – H₂O (simplificado).



Fonte: OLIVEIRA, *et al.*, 2018.

Assim, com base na informação dada pelos dois diagramas (**Figuras 5 e 6**), a partir de pH=8,0, tem-se a precipitação de ambos os íons, Cr(III) como Cr(OH)₃ e Fe(III) como Fe(OH)₃.

2.8) Dicromatometria

Na **Figura 7** tem-se o esquema de titulação de Fe(II) em uma amostra contendo Fe(II) e Fe(III) com $K_2Cr_2O_7$, em meio fortemente ácido. Sendo assim, a solução resultante é fortemente ácida, e nela estão presentes Fe(III) e Cr(III), principalmente, que é o que se quer recuperar. Esta é a solução que é acondicionada em bombonas de 5,0 L para ser descartada, tal como nas aulas experimentais de Química Analítica. Esta solução, nesse caso, também é o objeto deste estudo

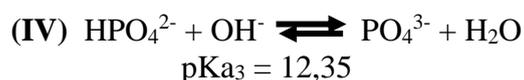
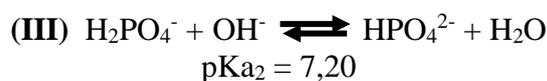
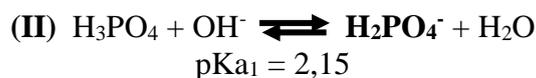
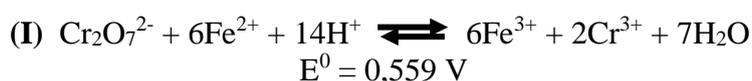
Quando, além de determinar Fe(II), se quer também determinar Fe(III), tem-se que, previamente, reduzir Fe(III) a Fe(II). A redução é realizada com Sn(II) em excesso, sendo que, após a redução, este excesso é eliminado com adição de Hg(II), com formação de Sn(IV) e Hg(I). E, após, faz-se a titulação de Fe(II) total com $K_2Cr_2O_7$. Nesse caso, a solução, ainda é fortemente ácida, mas nela além, nela além da presença de Fe(III) e Cr(III), tem-se um rejeito bem mais complexo. Esta solução também é acondicionada em bombonas de 5,0 L para ser descartada.

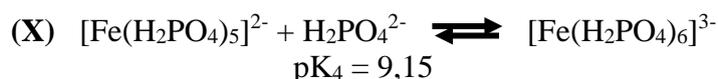
Pelas equações químicas dos equilíbrios, pode-se traçar a natureza do resíduo presente na bombona, e propor uma metodologia para, além de tratar o resíduo, recuperar Fe(III) e $Cr_2O_7^{2-}$.

Figura 7: Determinação dicromatométrica do teor de Fe(II).



No equilíbrio:

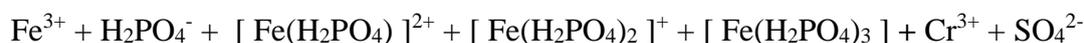




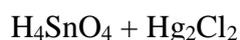
Devido ao fato de o pH estar próximo de zero, não é esperada uma desprotonação completa do ácido fosfórico, conforme descrito acima nas reações II, III e IV. Desta forma, espera-se que o fosfato monobásico seja o principal ligante a complexar com o ferro ao final da titulação. Podem ser formados 6 complexos de ferro com o fosfato monobásico, entretanto, devido à baixa quantidade adicionada, espera-se que as quantidades majoritárias sejam dos três primeiros complexos, destacados em negrito.

Após a prática, os resíduos presentes nos erlenmeyers são descartados em bombonas de 5 litros. Pelas equações químicas dos equilíbrios, pode-se traçar a natureza do resíduo presente na bombona:

SOBRENADANTE



PRECIPITADO



2.9) O tratamento de resíduos como uma proposta educacional

2.9.1) O programa de vivência acadêmica na UFRRJ

O Laboratório de Química Analítica da UFRRJ conta com o programa de Vivência Acadêmica em Química Analítica, modalidade de estágio destinada aos graduandos que buscam experiência além da teoria, de forma a colocar em prática os conceitos que já foram em aulas teóricas, ou que ainda serão vistos.

Com o objetivo de tornar o método de tratamento funcional em escala real do laboratório, isto é, com volumes maiores de rejeito, foi montado um grupo de seis alunos integrantes do programa de vivência acadêmica, que foram fundamentais para a execução do tratamento em etapas (conforme descrito no método, na seção 5).

Os estudantes foram expostos não somente ao tratamento e todo seu apelo ambiental, mas também à aula experimental de dicromatometria. Muitos deles eram alunos de analítica experimental e realizariam esta prática em algum momento. Foi possível estabelecer uma comparação da dicromatometria com práticas que ainda não contam com o tratamento de

resíduos estabelecido, criando a sensação de responsabilidade não somente com o decorrer da prática (evitando gastos desnecessários, e demais desperdícios), mas também com os resíduos gerados por elas. O programa de vivência acadêmica continua no laboratório, bem como o tratamento de resíduos com os alunos.

2.9.2) Proposta de inclusão do método de tratamento de resíduos nas aulas práticas

No Departamento de Química Analítica da UFRRJ os alunos cursam a disciplina de Química Analítica Experimental I e Química Analítica Experimental II, que correspondem, respectivamente, à química analítica quantitativa e qualitativa. Esta ordem de disciplinas difere de outras instituições, onde normalmente a Química Analítica Qualitativa se apresenta primeiro. Entretanto, esta diferença pode ser benéfica, ao se considerar a inclusão do método de tratamento de resíduos nas aulas de Química Analítica Experimental II (Análise Qualitativa). O estudante, tendo visto a técnica no período anterior, estaria pronto para aprender a tratar os resíduos gerados por ele mesmo, sem perder o foco analítico de identificar cátions e ânions presentes em amostras de solução aquosa.

Esta proposta se encaixa na execução da Marcha Sistemática de Cátions do Grupo III-A (Fe^{3+} , Cr^{3+} e Al^{3+}). Com o auxílio de um medidor de pH, ou simplesmente de uma fita medidora de pH, é possível tomar uma alíquota de resíduo, confirmar a presença de cromo e ferro e realizar o tratamento (que muito se assemelha à marcha analítica, conforme será descrito na próxima seção).

Durante o curso de química analítica teórica, todos os equilíbrios são tratados com os discentes, o que possibilita a compreensão dos diversos equilíbrios que estão presentes no tratamento do resíduo. O planejamento da aula de química analítica qualitativa, com a proposta de inserção da temática de tratamento de resíduos químicos, se encontra no Anexo I.

3) MATERIAIS E MÉTODOS

3.1) Equipamentos

- Agitador automático magnético com aquecimento
- Medidor de pH
- Bureta de 50,00 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Béquer de 150 mL
- Pipeta Volumétrica de 25,00 mL
- Pipeta Volumétrica de 2,00 mL
- Proveta de 10 mL

3.2) Reagentes

- Solução de NaOH 6 mol L⁻¹
- Peróxido de Hidrogênio P.A. ProQuimios
- Solução de HNO₃ 6 mol L⁻¹
- Solução de H₂SO₄ 6 mol L⁻¹
- Solução de HCl 6 mol L⁻¹
- Solução Padrão de FeSO₄ 20 g L⁻¹
- Solução de difenilamina 1% (m/v)

- H₃PO₄ 85% (m/m) P.A.

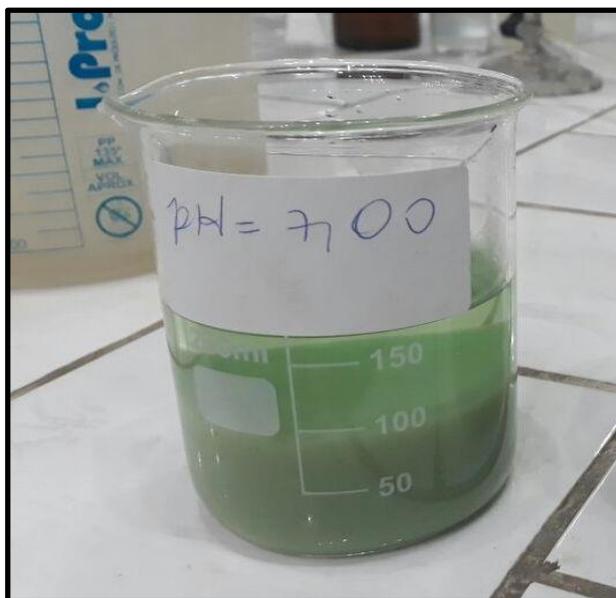
3.3) Desenvolvimento do método para tratamento do resíduo das aulas experimentais de dicromatometria

3.3.1) Etapa 1 – Elevação do pH do resíduo

A primeira etapa consiste em elevar o pH do resíduo até 8,00, com medição em tempo real realizada com o auxílio de um medidor de pH devidamente calibrado. Para elevar o pH foi utilizada uma solução de NaOH 6 mol L⁻¹.

O procedimento foi feito com 100 mL de resíduo, gastando em média 50 mL de solução de NaOH. Após esta etapa, o sistema é vertido para um cilindro graduado e deixado em repouso para decantação por 24 horas, como mostrado na **Figura 8**.

Figura 8: Etapa 1 do tratamento concluída, após decantação de 24 horas. Neste caso o procedimento de decantação foi feito no béquer e não no cilindro.

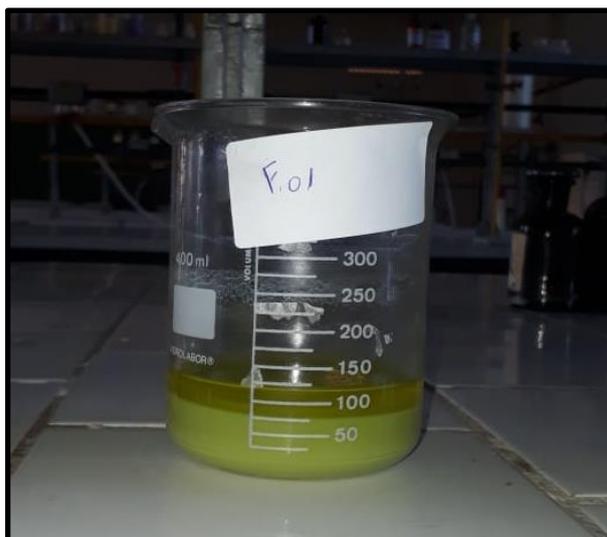


3.3.2) Etapa 2 – Oxidação com Peróxido de Hidrogênio

Após decantação, é separada a fase sólida da líquida. Esta última deve ser guardada para determinação do teor de Cromo e Ferro. Ao precipitado é adicionado 50 mL de peróxido de hidrogênio P.A.. O peróxido de hidrogênio foi escolhido em devido ao fato de, após se degradar, é formada água e gás oxigênio.

O sistema é homogeneizado e levado ao aquecimento e agitação constantes, até que cesse a liberação de oxigênio. Após esta etapa o resíduo é novamente colocado em cilindro graduado para decantação por 24 horas (**Figura 9**).

Figura 9: Conclusão da Etapa 2 do tratamento, pós decantação. No sobrenadante pode - se verificar o cromato recuperado e no precipitado, o ferro.



3.3.3) Etapa 3 – Separação do cromato e solubilização do ferro

Após 24 horas, o sistema pode ser separado. Ao sobrenadante é adicionado HNO_3 6 molL^{-1} , sendo o volume igual a metade do volume de sobrenadante. Ao precipitado se adiciona o mesmo ácido, porém, em quantidade suficiente para solubilização completa. A **Figura 10** retrata o dicromato recuperado em processo de maior escala.

Figura 10: Dicromato recuperado. Neste caso o volume de resíduo tratado foi muito maior. O próximo passo é a determinação da concentração e posterior retorno para aulas práticas.



3.3.4) Etapa 4 – Determinação do teor de Fe(III) e dicromato recuperados

A - Padronização de uma solução de FeSO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$

Foi preparada uma solução de FeSO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ com o intuito de servir de padrão secundário para a determinação do teor de dicromato recuperado. A padronização desta solução preparada foi feita por titulação contra um padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,01667 \text{ molL}^{-1}$ previamente preparado.

Pipetou - se uma alíquota de 25,00 mL da solução de FeSO_4 para um erlenmeyer, onde foram adicionados 10 mL de H_2SO_4 3 molL^{-1} . O sistema foi titulado em seguida. A concentração exata obtida foi $(0,09909 \pm 0,00046) \text{ molL}^{-1}$.

B - Determinação do teor de dicromato recuperado

O procedimento para determinação de dicromato recuperado foi o mesmo, com a alteração no volume da alíquota de solução de FeSO_4 : neste caso, foram usados 2,00 mL pipetados com pipeta volumétrica.

Foram tratadas 3 bombonas, com 3 réplicas cada. Os resultados estão expostos e discutidos no item 4.

C - Determinação do teor de Fe(III) recuperado

Para a determinação do teor de Fe^{3+} obtido, foi necessário diluir a solução 10 vezes, uma vez que estava muito concentrada. Pipetou-se 25,00 mL de solução diluída de Fe(III) e titulou-se com o dicromato padrão $0,01667 \text{ molL}^{-1}$. Ao erlenmeyer foram adicionados 10 mL de H_2SO_4 3 mol L^{-1} e 10 mL de HCl 6 mol L^{-1} . A solução foi levada ao aquecimento até fervura e posteriormente foi adicionado SnCl_2 1,5% (m/v) até descolorimento da solução.

O excesso de Sn^{2+} foi tratado com 5 mL de HgCl_2 10% (m/v) e foram adicionados mais 10 mL de H_3PO_4 P.A. Após, procedeu-se a titulação.

A metodologia foi aplicada em três bombonas de 5,0 L de resíduos gerados nas aulas experimentais de Química Analítica Quantitativa, do departamento de Química da UFRRJ, o que equivale a 15,0 Litros de resíduos a ser tratado e recuperado.

4) RESULTADOS E DISCUSSÕES

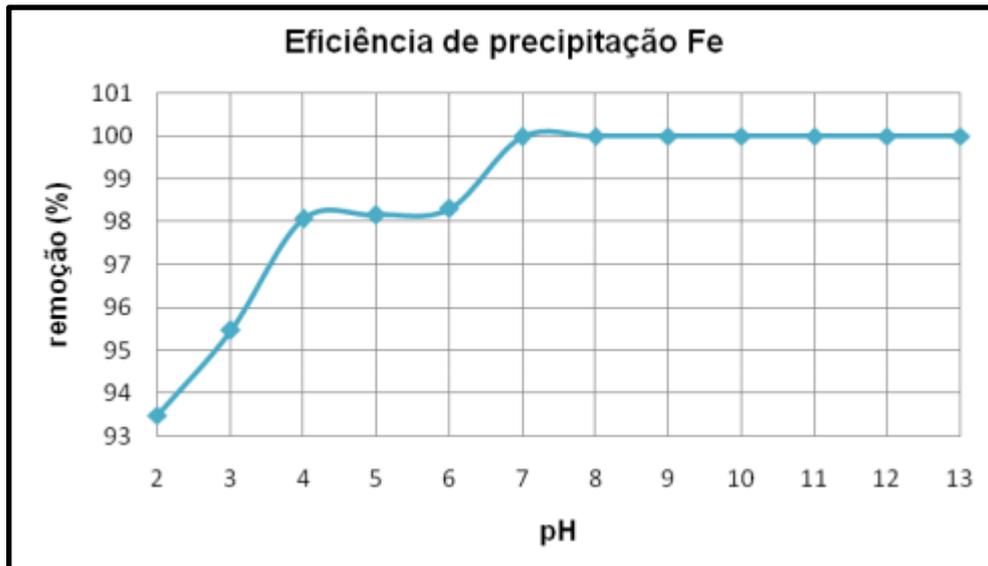
É esperado, portanto, um pH do resíduo igual a zero, o que torna mais custoso o processo de neutralização, uma vez que uma maior quantidade de hidróxido de sódio deverá ser adicionada. Percebe - se, ao manipular o resíduo, uma característica heterogênea: uma fase sólida, precipitada, constituída por H_4SnO_4 e Hg_2Cl_2 e a fase sobrenadante, constituída por Cr^{3+} e Fe^{3+} , majoritariamente.

A elevação do pH até 8,0 se baseia nos Diagramas de Pourbaix acima citados, com o objetivo de retirar os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} (oriundo da redução do dicromato de potássio) da solução. Entretanto, a elevação do pH deve ser lenta, afim de não gerar complexação dos íons Fe^{3+} .

Pode - se observar a formação de complexos de ferro com hidróxido e possivelmente, com fosfatos. O pH levemente alcalino favorece a desprotonação do ácido fosfórico e a complexação. Esse fato pode ser explicado em função da concentração de OH^- no meio reacional quando toda a solução de NaOH 6 molL^{-1} é adicionada de uma só vez: onde a solução cai, a concentração de NaOH é muito alta, favorecendo a formação de hidroxocomplexos e fosfocomplexos (demonstrado na reação anterior).

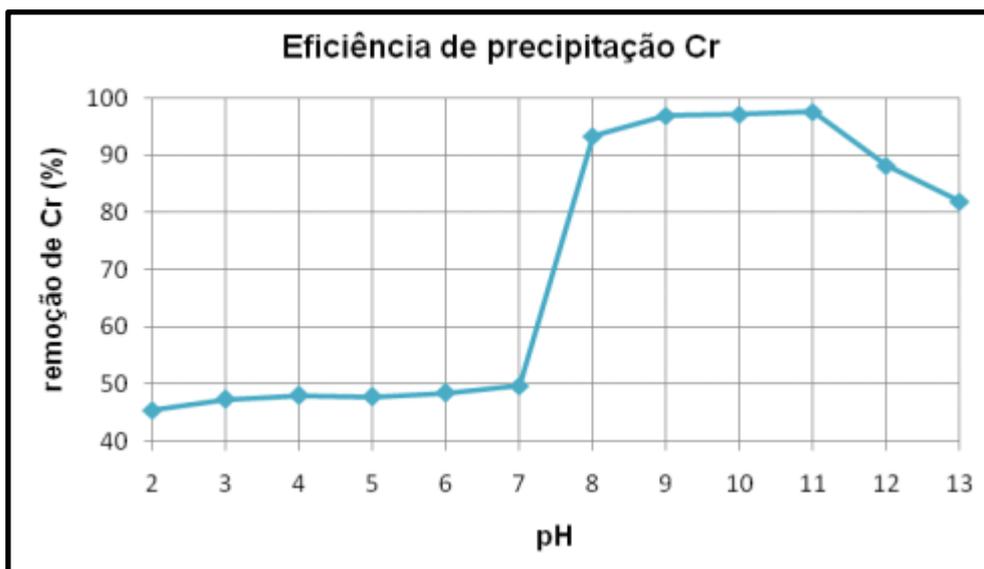
A partir do pH 2,00 já é possível perceber a precipitação do Ferro e também ocorre precipitação do Cromo. Pode - se notar pelas **Figuras 11 e 12**, que em valores de pH superiores a 8,00 a precipitação do Cromo é mais efetiva.

Figura 11: Eficiência de precipitação do ferro em função do pH - $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ gL}^{-1}$.



Fonte: SCHLLEMER, 2011.

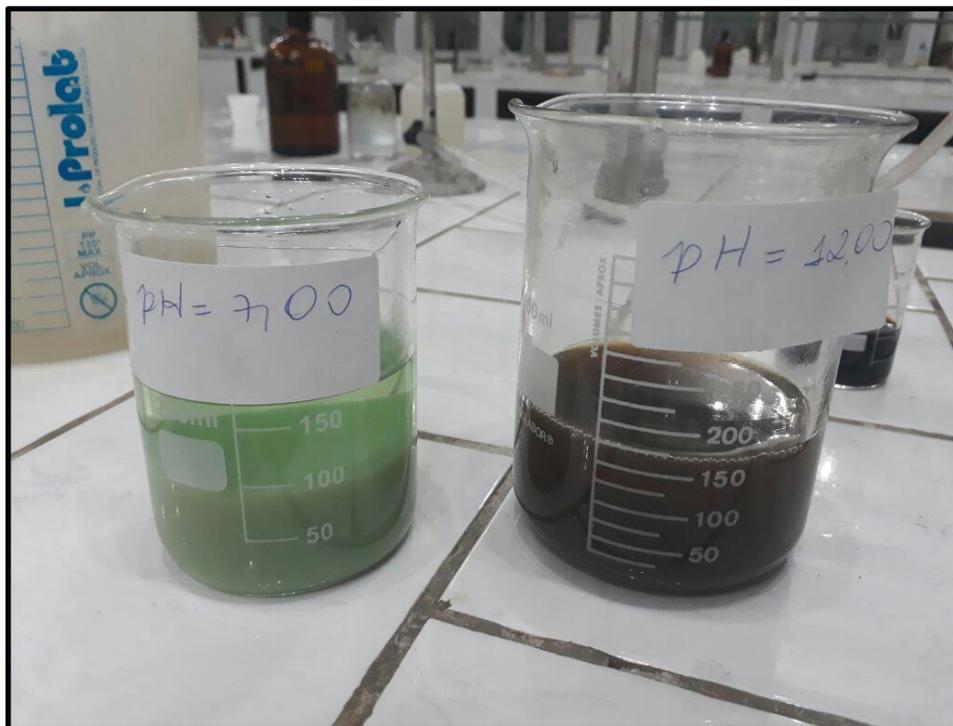
Figura 12: Eficiência de precipitação do cromo em função do pH - $[\text{Cr}^{3+}] = 10 \text{ gL}^{-1}$.



Fonte: SCHLLEMER, 2011.

Na composição do resíduo há fosfato e a elevação do pH propiciaria a formação de complexos, independentemente da velocidade de adição de base, conforme demonstrado na **Figura 13**.

Figura 13: Comparação de precipitação dos cátions em valores de pH superiores.



A **Tabela 1** mostra um teste realizado com uma das bombonas de resíduo, variando volumes de adição de NaOH e velocidade, comparando-os com o pH. Embora as variações nos valores de pH não sejam tão exorbitantes, dá para notar que a velocidade da adição de NaOH 6 mol L^{-1} tende a nortear o sucesso do tratamento (**Figura 14**). Quanto mais rápida a adição, maior a possibilidade de formação de complexos e menor a eficiência de precipitação de Ferro.

Tabela 1: Variação do pH em função da velocidade de adição de base no mesmo resíduo.

NaOH adicionado (mL)	Velocidade	pH
100	Lenta	4,55
100	Rápida	5,05
125	Lenta	6,76
125	Rápida	7,03

Figura 14: Neutralização do resíduo com adição de NaOH 6 molL⁻¹ em diferentes velocidades: à direita, adição rápida, à esquerda, adição gota à gota.



A **Tabela 2** mostra os resultados da padronização da solução de FeSO₄ 0,1 molL⁻¹:

Tabela 2: Padronização da solução de FeSO₄ preparada.

Réplica	K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)	[Fe ²⁺]
I	24,70	0,09882
II	24,90	0,09962
III	24,70	0,09882
[Fe ²⁺] = 0,09909 ± 0,00046 mol L ⁻¹		

As **Tabelas 3 e 4** mostram os resultados das determinações de dicromato e Fe(III), respectivamente:

Tabela 3: Determinação da concentração molar do K₂Cr₂O₇, recuperado, após aplicação do método de tratamento de resíduo.

RÉPLICA	FRASCO	K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)	[Cr ₂ O ₇ ²⁻] (mol L ⁻¹)
I	1	11,50	0,002864
II	1	11,50	0,002864
III	1	11,50	0,002864
I	2	5,50	0,005989
II	2	5,50	0,005989
III	2	5,50	0,005989
I	3	12,10	0,002722
II	3	12,10	0,002722
III	3	12,10	0,002722

Tabela 4: Determinação do teor Fe(III), em g L⁻¹, recuperado, após aplicação do método de tratamento de resíduo.

RÉPLICA	FRASCO	K₂Cr₂O₇ (mL)	[Fe³⁺] x 10	T (g L⁻¹) Fe³⁺
I	1	15,10	0,6041	33,83
II	1	15,10	0,6041	33,83
III	1	15,10	0,6041	33,83
I	2	13,50	0,5401	30,25
II	2	13,50	0,5401	30,25
III	2	13,50	0,5401	30,25
I	3	14,60	0,5841	32,71
II	3	14,60	0,5841	32,71
III	3	14,60	0,5841	32,71

Após a recuperação foram obtidas soluções bem diluídas, como esperado, uma vez que há diluição do dicromato de potássio no decorrer da titulação dicromatométrica, com a adição das soluções ácidas, amostra e soluções salinas.

Da mesma forma, era esperada uma concentração bem elevada de Fe³⁺, já que o ácido adicionado para solubilização era a quantidade necessária para que a solução ficasse translúcida.

Para testar a eficiência preliminar do método, a solução de dicromato recuperado foi concentrada com dicromato P.A., para que pudesse retornar para as aulas práticas. Os resultados obtidos pelos alunos não diferiram significativamente dos resultados experimentados com dicromato puro.

Como proposta de inclusão do método em aulas de química analítica qualitativa, foi montado um plano de aula que se encontra no Anexo I.

5) CONCLUSÕES

O método de tratamento do resíduo das aulas experimentais de dicromatometria superou as expectativas, uma vez que consegue-se recuperar soluções que podem ser reutilizadas nas aulas práticas. O gasto para este tratamento envolve reagentes comuns em laboratórios de graduação, tais como NaOH, H₂O₂ e HNO₃. Diante da política normal de coleta de resíduos químicos, em que se paga por kg de resíduo coletado, vale ressaltar que, nas práticas abordadas neste trabalho, a maior parte do volume é composto por água. Portanto, a instituição gasta muito mais dinheiro por coleta de água, do que por tratamento de resíduo.

O aspecto educacional deve ser ressaltado, além do ambiental e econômico. A metodologia implementada possibilitou o ingresso de diversos estudantes no laboratório de Química Analítica para participar do programa de Vivência Acadêmica desta instituição. Com isso, discentes dos mais diversos cursos desenvolvem não somente a habilidade de tratamento e gerenciamento destes resíduos, mas principalmente a mentalidade de manutenção de uma política de preservação ambiental.

Os professores e técnicos de laboratório se tornam parte do processo no momento em que os componentes do resíduo são disponibilizados novamente para o uso nas aulas práticas, fazendo com que repassem aos estudantes o que é desenvolvido no departamento, conscientizando – os da necessidade urgente do uso responsivo de reagentes nocivos ao meio ambiente.

As pesquisas para solucionar a separação da parte precipitada do resíduo da dicromatometria, composta por estanho e mercúrio estão em andamento. Entretanto, embora seja possível, não se sabe se será viável o tratamento destes metais.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, D.G.; relato de uma experiência pedagógica no ensino de química: formação profissional com responsabilidade ambiental, **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 582 - 584, 2003.

AGOURAKIS, D.C.; CAMARGO, I.M.C.; COTRIM, M.B.; FLUES, M. Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 960 - 964, 2006.

ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C.; REZENDE, M.O. Laboratório de resíduos químicos do Campus USP-São Carlos – resultados DA. **Química Nova**, v. 26, n. 2. 291 - 295, 2003.

ALMEIDA, J.M.F.; SOUZA, S.P.M.C.; SILVA, I.N.; FERNADES, N.S. Proposta de aula experimental utilizando a perlita expandida modificada com ortofenantrolina na remoção do negro de eriocromo-T em resíduos de titulometria de complexação. **Educación Química**, v. 28, p. 131 – 139, 2017.

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

BENTO, W.A.S.; PAIM, A.P.S. Tratamento dos resíduos de cobre, prata, chumbo, cromo e permanganato de potássio gerados em laboratório de ensino de Química da UFPE, **Ambiência Guarapuava (PR)**, v. 11, n. 1, p. 237 - 246, 2015.

CASTILHOS, D.D.; GUADAGNIN, C.A.; SILVA, M. D. da; LEITZKE, V.W.; FERREIRA, L.H.; NUNES, M.C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja, **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 7, n. 2, p. 121 - 124, 2001.

COSTA, C.H. Avaliação toxicológica da nanopartícula de óxido de cromo através de ensaios in vivo e in vitro. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 197 p. 2014.

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

FARIAS, L.A. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios, **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1089 - 1093, 2011.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2002.

GASPAR, A. Atividades experimentais de demonstrações em sala de aula: uma análise segundo o referencial da teoria de Vygotsky, **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 10, n. 2, p. 227 - 254, 2005.

GERBASE, A.E.; GREGÓRIO, J.R.; CALVETE, T. Gerenciamento dos resíduos da disciplina Química Inorgânica II do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 397 - 403, 2006.

GIL, E.S.; GARROTEL, C.F.D.; CONCEIÇÃO, E.C; SANTIAGO, M.F.; SOZA, A.R. Aspectos técnicos e legais do gerenciamento de resíduos químico-farmacêuticos, **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 1, p. 20 - 29, 2007.

GILONI-LIMA, P.C.; LIMA, V.A. Gestão integrada de resíduos químicos em instituições de ensino superior. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1595 - 1598, 2008.

GIOVANNINI J.G.; TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J.A. Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório, **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 676 - 679, 2008.

GUIMARÃES, C.C. Experimentação no Ensino de Química: Caminhos e Descaminhos Rumo à Aprendizagem Significativa, **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, p. 198 - 201, 2009.

IMBROISI, D. GUARITÁ-SANTOS, A.J.M.; BARBOSA, S.S.; SHINTAKU, S.F.; MONTEIRO, H.J.; PONCE, G.A.E.; FURTADO, J.G.; TINOCO, C.J.; MELLO, D.C. Gestão de resíduos químicos em universidades: Universidade de Brasília em foco. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 404 - 409, 2006.

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

MARINHO, C.C.; BOZELLI. R.L.; ESTEVES, F.A. Gerenciamento de resíduos químicos em um laboratório de ensino e pesquisa: a experiência do laboratório de limnologia da UFRJ, **Eclética Química**, v. 36, n. 2, p. 85 - 104, 2011.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, I.M.S.; JARDIM, W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487 - 496, 2000.

OLIVEIRA, M.C.; LIMA, A.P.; FIGUEIREDO, R.M.; ACCIARI, H.A.; CODAR, E.N. Um estudo termodinâmico da corrosão dos aços carbono pelo sulfeto de hidrogênio. **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 594 - 599, 2018.

PRADO, A.G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio, **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738 - 744, 2003.

SÁ, L.P.; FRANCISCO, C.A.; QUEIROZ, S.L. Estudos de caso em química, **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 731-739, 2007.

VALE, S.M.; ABREU, K.V.; GOUVEIA, S.T.; LEITÃO, R.C.; SANTAELLA, S.T. Efeito da toxicidade de Cr (VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso *Aspergillus niger* isolado de efluente industrial. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 237 - 244, 2011.

ANEXO I - Proposta de aula de química analítica qualitativa com inclusão de tratamento de resíduos

PLANO DE AULA

Disciplina: Química Analítica Experimental II

Conteúdo: Identificação de ferro e cromo em amostra de resíduo químico

OBJETIVOS

Espera-se que ao final desta aula os alunos sejam capazes de compreender a validade da química analítica qualitativa em amostras reais, bem como a importância de um gerenciamento de resíduos e de um tratamento bem feito, melhorando assim a responsabilidade ambiental em cada discente.

CONTEÚDO E PLANEJAMENTO DE TEMPO

TÓPICO	DESCRIÇÃO	TEMPO (MIN.)
Apresentação da amostra como um problema real e revisão da dicromatometria	Os alunos estudarão o resíduo com base na dicromatometria, ou seja, revisando as reações químicas e compreendendo sua toxicidade para o meio ambiente.	20
Revisão da marcha do Grupo III - A de cátions	Breve revisão da aula anterior, com enfoque nos métodos de separação do Cromo e do Ferro	15
Explicação da técnica de tratamento	Comparar a técnica de tratamento com a marcha sistemática (controle de pH, velocidade de adição de base e ácido)	15
Dúvidas		10
Experimento	Execução do método e da marcha analítica	120

METODOLOGIA

A parte teórica será ministrada utilizando o quadro negro, com exposição oral e slide, se necessário. A seguir, os estudantes vão para as suas bancadas, onde realizarão o experimento.

A amostra será tratada como um problema do laboratório, onde os alunos deverão confirmar, através da marcha de análise, se há a presença de cromo e ferro. Confirmados os cátions, os alunos procederão à recuperação dos mesmos.

RECURSOS NECESSÁRIOS

Será necessário um quadro negro, giz, data show, computador e a infraestrutura de um laboratório (para parte experimental).

AVALIAÇÃO

Os alunos deverão montar um relatório do experimento executado e resolver a lista de exercícios. Durante toda a aula será avaliado o desempenho da compreensão através de questionamentos e de possíveis dúvidas dos discentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Skoog, *et al.*, *Fundamentos de Química Analítica*, Cengage Learning, 2014