

ELIZONETE PERES DE FARIAS

**“GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS NAS DISCIPLINAS DE QUÍMICA ANALÍTICA DO CURSO DE QUÍMICA DA UFPR: INVENTÁRIO, MINIMIZAÇÃO, RECUPERAÇÃO E REDUÇÃO DE TOXICIDADE”**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2003

TERMO DE APROVAÇÃO


**GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS NAS DISCIPLINAS DE  
QUÍMICA ANALÍTICA DO CURSO DE QUÍMICA DA UFPR: INVENTÁRIO,  
MINIMIZAÇÃO, RECUPERAÇÃO E REDUÇÃO DE TOXICIDADE**

por

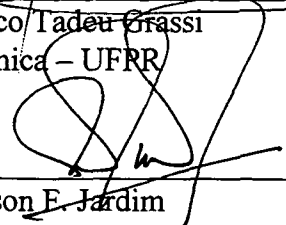
**ELIZONETE PERES DE FARIAS**

Dissertação aprovada como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

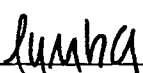


Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Dept° de Química – UFRR



---

Prof. Dr. Wilson E. Jardim  
IQ/UNICAMP



---

Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha  
Dept° de Química – UFPR

Curitiba, 18 de novembro de 2003.

**DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho a meu esposo  
José Carlos, ao meu filho Renato e a  
meus pais, Manoel e Odette.*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus por ter me concedido saúde e força para prosseguir mesmo com todas as dificuldades encontradas ao longo desta caminhada.

Ao meu orientador, Prof Dr. Marco Tadeu Grassi por ter me aceitado como sua aluna, pela sua orientação e pela imensa colaboração prestada.

Ao colega Fernando Fabríz Sodré que contribuiu com sugestões e críticas de grande valia para que este trabalho pudesse ser realizado de forma adequada.

Aos Professores das disciplinas de Química Analítica Quantitativa e Qualitativa: Profs. Patricio, Aldo, Fernando, Orliney, Ana Mercê e Cláudio, pela colaboração durante a realização do inventário.

Aos técnicos dos laboratórios de ensino de Qualitativa e Quantitativa, Rubens e Rogério, que sempre me atenderam com a máxima boa vontade.

Aos colegas do Grupo de Química Ambiental e aos companheiros do LabQAM que de alguma forma contribuíram para a finalização deste trabalho.

A todas as pessoas sem as quais seria impossível a realização desta dissertação.

## RESUMO

Realizou-se o inventário dos resíduos gerados durante as aulas experimentais das disciplinas de Química Analítica Qualitativa (CQ405) e Química Analítica Quantitativa (CQ406), ministradas para o curso de Química da UFPR visando a minimização, recuperação e redução de toxicidade destes resíduos. O resultado do inventário mostrou que cada aluno matriculado na disciplina CQ405 produz cerca de 233 g de resíduos por ano, enquanto que na disciplina CQ406 são gerados cerca de 2,9 kg ano<sup>-1</sup>. Os resíduos gerados na disciplina CQ405 são mais impactantes ao meio ambiente e apresentam elevados níveis de metais pesados além de compostos orgânicos como a tioacetamida. Nesta disciplina foram adotadas estratégias visando o tratamento de resíduos, a alteração dos ensaios qualitativos e a recuperação da prata. Os procedimentos adotados para a segregação, tratamento e alteração dos ensaios mostraram-se eficientes para a remoção da toxicidade aguda frente a *Artemia Salina* e para a redução das quantidades de resíduos em 99,8%. A recuperação da prata empregando-se dextrose como agente redutor mostrou-se mais eficiente que os demais procedimentos testados em termos de simplicidade, custo e tempo. Na disciplina CQ406 foram realizados experimentos visando a redução de escala em volumetria, a fotodegradação de indicadores e a avaliação da toxicidade de indicadores frente a *Artemia Salina*. A redução de escala mostrou-se viável para diminuição nos custos, no tempo de análise e nas quantidades de reagentes utilizados e resíduos gerados, enquanto que a fotodegradação dos indicadores mostrou-se eficiente para a remoção da cor. Com exceção do vermelho de metila, os demais indicadores testados não apresentaram toxicidade frente a *Artemia Salina* nas concentrações testadas.

**Palavras-Chave:** Tratamento de resíduos, resíduos de laboratório, gestão ambiental, toxicidade, microescala.

## ABSTRACT

An inventory of the wastes generated in two different teaching laboratories of the chemistry course was carried out in this work, throughout one year. The inventories embraced the activities related to qualitative and quantitative analytical chemistry courses. Results showed that each student enrolled in the qualitative analytical chemistry laboratory generates 233 g de wastes during the whole year. In contrast, the amount of residues produced by each student in the quantitative analytical chemistry laboratory is about 2,9 Kg annually. Residues produced in the qualitative laboratory comprise a mixture containing mainly heavy metals and some organic substances such as thioacetamide. Some segregation, treatment, including the recovery of silver, as well as new teaching approaches are proposed. Acute toxicity tests using *Artenia salina* showed that the toxicity of the wastes decreased significantly when these procedures were employed. In addition, a reduction of 99,8% in the amount of wastes was achieved. Silver recovery was carried out successfully by using dextrose as reduction agent. Reduction of scale was evaluated specially in the quantitative laboratory. No statistical difference was observed when the experimental were scaled down by a 10-fold volume reduction. Indeed, there was a significant reduction in the amount of wastes generated when the experimental quantities were decreased. Advanced oxidation processes were tested in order to evaluate the color reduction in some wastes containing different titration's indicators. Methyl red was the only indicator that showed acute toxicity towards *A salina*.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Química Limpa .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Gerenciamento de resíduos químicos.....</b>	<b>17</b>
<b>1.3. A Química em Microescala.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4. Gerenciamento de resíduos em instituições de ensino e pesquisa.....</b>	<b>24</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1. Inventário dos resíduos gerados nos laboratórios de Química Analítica da UFPR.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2. Química Analítica Qualitativa .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.1. Procedimentos utilizados para a recuperação da prata.....</b>	<b>35</b>
Redução da prata empregando formaldeído: .....	35
Redução da prata empregando boroidreto .....	36
Redução da prata empregando dextrose .....	36
<b>3.2.2. Tratamento dos resíduos gerados na separação e identificação de cátions do grupo V.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.3. Testes de toxicidade aguda .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.4. Modificação do procedimento de separação e identificação de cátions do grupo V.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.5. Degradação de espécies tóxicas .....</b>	<b>41</b>
<b>3.3. Química Analítica Quantitativa.....</b>	<b>43</b>
<b>3.3.1. Redução de escala em volumetria.....</b>	<b>43</b>
Padronização de hidróxido de sódio com biftalato de potássio. ....	43
Determinação da concentração de uma solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	43
Determinação da concentração de uma solução de HCl .....	44
<b>3.3.2. Fotodegradação de soluções indicadoras.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3.3. Testes de toxicidade aguda em soluções indicadoras .....</b>	<b>45</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>

<b>4.1 Inventário dos resíduos gerados nas disciplinas de Química Analítica da UFPR.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2. Química Analítica Qualitativa.....</b>	<b>53</b>
4.2.1. <i>Procedimentos utilizados para a recuperação da prata.....</i>	<i>53</i>
4.2.2. <i>Tratamento de resíduos gerados na separação e identificação de cátions do grupo V.....</i>	<i>57</i>
4.2.3. <i>Modificação do experimento de separação dos cátions do grupo V.....</i>	<i>66</i>
4.2.4. <i>Degradação de resíduos contendo tioacetamida.....</i>	<i>67</i>
<b>4.3. Química Analítica Quantitativa.....</b>	<b>77</b>
4.3.1. <i>Redução de escala em volumetria.....</i>	<i>78</i>
4.3.2. <i>Fotodegradação de soluções indicadoras.....</i>	<i>87</i>
4.3.3 <i>Avaliação da toxicidade de alguns indicadores.....</i>	<i>92</i>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>98</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Emissão de substâncias químicas nos Estados Unidos. ....	17
Tabela 2. Tipos e quantidades de resíduos gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa; turmas A, B e C, com total de 55 alunos .....	47
Tabela 3. Tipos e quantidades de resíduos gerados na disciplina Química Analítica Quantitativa; turma A, com 32 alunos.....	49
Tabela 4. Tipos e quantidades de resíduos gerados na disciplina Química Analítica Quantitativa; turma B, com 30 alunos.....	50
Tabela 5. Percentual de recuperação de prata metálica a partir de resíduo contendo 1,000 g de AgCl, empregando-se três agentes redutores.....	54
Tabela 6. Comparação dos custos de recuperação de 1 g de prata a partir de três agentes redutores.....	55
Tabela 7. Resultados de Análises do resíduo do grupo V, antes e após tratamento. ..	58
Tabela 8. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos após teste de toxicidade com o resíduo bruto do grupo V.....	64
Tabela 9. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos após teste de toxicidade com o resíduo tratado do grupo V.....	65
Tabela 10. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos após teste de toxicidade com soluções de tioacetamida.....	69
Tabela 11. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos com o resíduo contendo cátions dos grupos I, II, III, IV, V e tioacetamida.....	75
Tabela 12. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos após remoção a de metais por precipitação.....	76
Tabela 13. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos após remoção dos metais e degradação da solução de tioacetamida. ....	77
Tabela 14. Resultados obtidos para a padronização de NaOH 0,0951 mol L <sup>-1</sup> em macro-escala e em escala reduzida .....	79
Tabela 15. Resultados obtidos para a determinação de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1722 mol L <sup>-1</sup> em macroescala e em escala reduzida.....	81
Tabela 16. Resultados obtidos para a determinação de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,0994 mol L <sup>-1</sup> em macro-escala e em escala reduzida. ....	82
Tabela 17. Estimativa de custos e consumo de reagentes utilizados nos três experimentos avaliados em macro-escala e em escala reduzida, para um total de 62 alunos .....	84
Tabela 18. Resultados obtidos para determinação da concentração de ácido clorídrico por volumetria empregando-se buretas de 5-mL envolvendo um grupo de 15 alunos.....	85
Tabela 19. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos em soluções do indicador misto .....	93
Tabela 20. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos em soluções do indicador negro de ériocromo T .....	93
Tabela 21. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos com soluções do indicador calcón carboxílico.....	94

Tabela 22. Número de organismos ( <i>Artemia Salina</i> ) vivos e mortos com soluções do indicador vermelho de metila.....	94
--	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Laboratórios de ensino das disciplinas de (a) Química Analítica Qualitativa – CQ405 e (b) Química Analítica Quantitativa – CQ406. ....	32
Figura 2. Representação esquemática do procedimento utilizado para recuperação da prata empregando-se formaldeído.....	35
Figura 3. Representação esquemática do procedimento utilizado para recuperação da prata empregando-se boroidreto de sódio .....	36
Figura 4. Representação esquemática do procedimento utilizado para recuperação da prata empregando-se dextrose.....	37
Figura 5. Representação esquemática para o tratamento dos resíduos gerados nas aulas de separação de cátions do grupo V. ....	38
Figura 6. Representação esquemática do procedimento utilizado para separação de cátions do grupo V durante as aulas de Química Analítica Qualitativa. ....	40
Figura 7. Reator Fotoquímico Umex UV LAB EL 10/002, ativado por microondas .....	42
Figura 8. Resíduos gerados na disciplina CQ405, Química Analítica Qualitativa, em termos percentuais. ....	47
Figura 9. Resíduos gerados na disciplina CQ406, turma A, com 32 alunos, em termos percentuais.....	50
Figura 10. Resíduos gerados na disciplina CQ406, turma B com 30 alunos, em termos percentuais.....	51
Figura 11. Estimativas da quantidade de resíduos gerados nos laboratórios de Química Analítica, no período de um ano.....	52
Figura 12. Curva de adição de padrão obtida através de medidas voltamétricas para determinação de chumbo no resíduo tratado.....	59
Figura 13. Espectros de absorção na região do visível para o complexo formado entre o crômio e a difenilcarbazida em diferentes concentrações de Cr (VI).....	60
Figura 14. Curva analítica construída para determinação de Cr(VI). ....	60
Figura 15. Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta para soluções 1,0; 5,0; 10 e 20 mmol L <sup>-1</sup> de tioacetamida .....	70
Figura 16. Curva analítica para a determinação da concentração de tioacetamida construída a partir da absorbância máxima em 312 nm.....	71
Figura 17. Espectro de absorção na região do ultravioleta, para resíduo contendo tioacetamida antes e após degradação por aquecimento em meio ácido. ....	72
Figura 18. Espectros de absorção na região UV-visível, para uma solução 20 mmol L <sup>-1</sup> de tioacetamida, obtidos durante fotodegradação assistida por microondas73	
Figura 19. Cinética de degradação de uma solução 20 mmol L <sup>-1</sup> de tioacetamida com base no cálculo das áreas dos espectros de absorção molecular na região entre 175 e 750 nm .....	74
Figura 20. Resultados obtidos para os experimentos realizados pelo método de referência, empregando-se buretas de 25 e 50-mL, e pelo método proposto em escala reduzida .....	83
Figura 21. Estruturas químicas dos indicadores, verde de bromocresol, fenolftaleína e alaranjado de metila .....	87

Figura 22. Espectros de absorvância na região do UV-visível obtidos durante a fotodegradação de resíduo contendo verde de bromocresol e alaranjado de metila.....	89
Figura 23. Cinética de degradação do resíduo contendo indicador misto com base nos comprimentos de onda característicos do verde de bromocresol (○) em 613 nm e do alaranjado de metila (■) em 456 nm. ....	90
Figura 24. Espectros de absorvância na região do UV-visível obtidos durante a fotodegradação de resíduo contendo fenolftaleína. ....	91
Figura 25. Cinética de degradação do resíduo contendo fenolftaleína com base na diminuição da absorvância no comprimento de onda de 552 nm. ....	92

## **ABREVIATURAS**

**ABEMA** – Associação Brasileira de Entidades do Meio Ambiente  
**CENA** – Centro de Energia Nuclear na Agricultura  
**CETSAM** – Centro Nacional de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente  
**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
**CQ405** – código da disciplina Química Analítica Qualitativa no DQUI-UFPR  
**CQ406** – código da disciplina Química Analítica Quantitativa no DQUI-UFPR  
**DL<sub>50</sub>** – Dose Letal a 50% dos indivíduos  
**DQO** – Demanda Química de Oxigênio  
**DQUI** – Departamento de Química  
**ENSEQUI** – Encontro Nacional de Segurança em Química  
**FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo  
**IQ** – Instituto de Química  
**LabQAM** – Laboratório de Química Ambiental e de Materiais  
**SENAI** – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial  
**SMDE** – Static Mercury Drop Electrode  
**SVA** – Sulfetos Volatilizáveis em Ácido  
**UFMA** – Universidade Federal do Maranhão  
**UFPR** – Universidade Federal do Paraná  
**UFRGS** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**UFRJ** – Universidade Federal do Rio de Janeiro  
**UFSM** – Universidade Federal de Santa Maria  
**UNICAMP** – Universidade Estadual de Campinas  
**USP** – Universidade de São Paulo  
**VRAPD** – Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial

## 1. INTRODUÇÃO

Os rejeitos gerados a partir de atividades antrópicas muitas vezes trazem prejuízos graves e até mesmo irreversíveis ao homem e a natureza em função do seu impacto sobre o meio ambiente. Nos últimos anos a questão ambiental, que abrange os problemas gerados por todos os setores produtivos vem sendo intensamente debatida no mundo e igualmente no Brasil. A conscientização da sociedade quanto às agressões a natureza e a conseqüente evolução das leis ambientais tem contribuído para com o incentivo de ações tais como a reciclagem de papel, vidro, alumínio, entre outros, “produção mais limpa” e “Atuação Responsável”. Somadas todas estas ações, busca-se nos dias atuais uma redução na produção de rejeitos, assim como uma atuação mais responsável com relação a questão ambiental (Sanseverino, 2002).

Segundo a Organização das Nações Unidas, poluição seria uma demonstração de ineficiência dos processos produtivos. Em outras palavras, os resíduos seriam matérias-primas que estariam sendo jogadas fora (Torres, 1996). Nesse sentido, para o setor químico esta mudança de paradigma pode definir a sobrevivência ou não de empresas ou atividades vinculadas a este setor.

Dentro do contexto da crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente, as instituições de ensino superior e de pesquisa brasileiras passaram recentemente a dar importância para a implantação de programas de gerenciamento dos resíduos gerados em suas atividades didáticas e de pesquisa. Os resíduos gerados nos laboratórios das instituições de ensino e pesquisa são normalmente de naturezas diversas, incluindo produtos corrosivos, tóxicos e, em alguns casos, até mesmo carcinogênicos (Schneider e Wiskamp, 1994). Na maioria das vezes, principalmente por falta de uma maior conscientização de toda a comunidade universitária, os mesmos são descartados de forma inadequada, contaminando o meio ambiente e, mais especificamente, sistemas aquáticos naturais (Berry, 1989).

No Brasil, devido à falta de uma legislação específica para o tratamento de resíduos químicos, de um controle mais efetivo e de fiscalização em instituições de ensino, pesquisa ou prestadoras de serviços, estas unidades

geradoras têm feito muito pouco com relação ao controle da produção e ao descarte seguro de resíduos potencialmente perigosos (Jardim, 1998). Assim sendo, como instituições responsáveis pela formação de cidadãos, as universidades devem estar conscientes do seu papel em todo este contexto. Neste sentido, têm surgido há alguns anos, em nosso país, iniciativas pioneiras visando dar tratamento e destinação final adequados aos resíduos gerados nas atividades de ensino e pesquisa (Jardim, 1998).

A atual conscientização da sociedade com relação à questão ambiental, o processo de globalização e a normatização crescente ratificam a necessidade de criação de programas de gestão de resíduos, uma vez que há três grandes incentivos para considerar alternativas para a disposição: custos, legislação e imagem corporativa (Micaroni, 2001).

A Associação Brasileira de Entidades do Meio Ambiente (ABEMA) relata que no Brasil cerca de 80% dos esgotos não recebem qualquer tipo de tratamento e são despejados diretamente em mares, rios, lagos e mananciais (Menezes, 2000). Desta forma, a criação de um programa de gerenciamento de resíduos em instituições de ensino é fundamental, não só como forma de minimizar os impactos causados ao meio ambiente, mas, principalmente, para educar os futuros profissionais da química e áreas correlatas.

Nos últimos 20 anos, têm sido uma grande quantidade de informações referentes a técnicas de controle de resíduos tóxicos em universidades e instituições de pesquisa, principalmente nos Estados Unidos e em alguns países da Europa. No Brasil, somente a partir do ano 2000 observou-se uma maior movimentação da classe científica com relação à criação de programas de gerenciamento de resíduos de laboratórios, tema que tem sido discutido amplamente em congressos, através da realização de “workshops” e cursos voltados para este tema. Exemplos de eventos desta natureza são o I Encontro Nacional de Segurança em Química – ENSEQUI – realizado na UNICAMP em outubro de 2000; o II ENSEQUI, realizado na UFRGS em setembro de 2002; o Encontro Internacional de Segurança em Química, organizado pela UFSM em novembro de 2002 e, mais recentemente, o XII Encontro Nacional de Química Analítica, realizado em São Luís, MA, pela UFMA, em outubro de 2003. Além disso, a criação do Programa Especial da FAPESP para infra-estrutura para tratamento de resíduos químicos. (Fapesp, 2000).

## 1.1. Química Limpa

Um dos maiores desafios da química moderna é maximizar a eficiência e minimizar custos, tanto por razões econômicas quanto ambientais (Dupont, 2000). Atualmente, a “Química Verde” ou “Química Limpa”, tenta solucionar este problema adotando como filosofia a redução, prevenção e/ou eliminação de resíduos, tanto por meio da reutilização quanto pela substituição de um produto potencialmente tóxico por outro que possa ser utilizado para a mesma finalidade, mas que não provoque qualquer impacto ao meio ambiente (Sanseverino, 2000).

Química Limpa tem por definição “o uso da química para prevenção da poluição” e pode ser igualmente denominada como “projeto, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos, que reduzem ou eliminam o uso e a geração de substâncias perigosas e tóxicas”. Estas definições representam uma abordagem bastante efetiva para prevenção da poluição, pois aplica soluções científicas inovadoras aos problemas ambientais do mundo real (Imbroisi, 2003).

Segundo Imbroisi (2003), os doze princípios do Programa Química Limpa são:

1. É melhor prevenir a geração de resíduos do que tratar ou limpar resíduos após eles serem formados;
2. Métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação no produto final de todos os materiais usados;
3. Sempre que praticável, metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e gerar substâncias que possuem pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente;
4. Produtos químicos devem ser projetados para preservar eficácia de função enquanto reduzem toxicidade;



5. O uso de substâncias auxiliares, como por exemplo, solventes e agentes de separação, deve se tornar desnecessário sempre que possível e inócuo, quando usado;
6. Requisitos de energia devem ser reconhecidos por seus impactos ambientais e econômicos e devem ser minimizados. Métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura e à pressão ambientes;
7. Um material bruto ou insumo deve ser renovável em vez de depletivo sempre que for tecnicamente e economicamente praticável.
8. Derivatização desnecessária (grupo bloqueador, proteção/desproteção, modificação temporária de processos físico/químicos) deve ser evitada sempre que possível.
9. Reagentes catalíticos, tão seletivos quanto possíveis, são superiores a reagentes estequiométricos.
10. Produtos químicos devem ser projetados para que, ao final de sua função, não persistam no meio ambiente e se quebrem em produtos de degradação inócuos.
11. Metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitir o monitoramento em tempo real e durante o processo e para controlar a priori a formação de substâncias perigosas.
12. Substâncias e a forma de uma substância usada em um processo químico devem ser escolhidas para minimizar o potencial de acidentes químicos, incluindo-se explosões e incêndios.

Resultados representativos dessa atitude podem ser observados no relatório anual sobre emissão de substâncias químicas para o meio ambiente publicado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Sanseverino, 2000). Este relatório evidencia que, para algumas substâncias, a quantidade total de emissões naquele país tem diminuído, conforme é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Emissão de substâncias químicas nos Estados Unidos.

Substância	Quantidade (10 <sup>6</sup> kg)		Diferença (%)
	1987	1996	
HCl	298,0	29,5	-90,1
Metanol	190,5	109,3	-42,6
Diclorometano	68,9	24,5	-64,5
Amônia	201,4	87,5	-56,5
Tolueno	156,4	57,6	-63,2
Compostos com cobre	81,2	25,9	-68,2
Dissulfeto de carbono	62,1	33,1	-46,7

Adaptado de Sanseverino (2000)

## 1.2. Gerenciamento de resíduos químicos

Nas universidades e centros de pesquisa, a implementação e manutenção de um programa de gerenciamento de resíduos, segundo Jardim (1998), depende de três conceitos importantes. O primeiro é que o gerenciamento de resíduos deve buscar não só minimizar a quantidade gerada, mas também impor um valor máximo na concentração de substâncias notadamente tóxicas no efluente final da unidade geradora, tendo como referência a resolução CONAMA 20/86. O segundo conceito diz que só se pode gerenciar aquilo que se conhece, assim sendo, um inventário de todo o resíduo produzido na rotina da unidade geradora é indispensável. O terceiro conceito é o da responsabilidade objetiva, ou seja, o gerador do resíduo é o responsável pelo mesmo, cabendo a ele o seu tratamento ou ainda a sua destinação final.

As experiências existentes mostram que vários aspectos se constituem em pré-requisitos fundamentais para que programas desta natureza venham a se consolidar. Ainda de acordo com Jardim (1998), os fatores preponderantes são:

1. Apoio institucional irrestrito ao programa;
2. Priorização do chamado fator humano frente ao tecnológico;
3. Divulgação das metas estipuladas dentro das várias fases do programa;

4. Reavaliação continuada dos resultados alcançados e das metas subsequentes.

É importante que a instituição esteja realmente disposta a implementar e sustentar um programa de gerenciamento de resíduos, pois o insucesso de uma primeira tentativa, via de regra, desacredita tentativas posteriores. Outro aspecto importante é o humano, pois o sucesso de programa está fortemente centrado na mudança de atitude de todos os atores da unidade geradora (alunos, funcionários e docentes).

Operacionalmente, portanto, um plano de gerenciamento de resíduos deve contemplar os seguintes itens (Micaroni, 2001):

1. Área de estocagem;
2. Sistema de rastreamento do produto;
3. Plano de emergência;
4. Laboratório;
5. Programa educacional;
6. Plano de minimização de resíduos.

A área de estocagem deve ser construída de tal forma que não seja muito grande, para desestimular a estocagem por longos períodos. Deve possuir um sistema de exaustão contínuo, ser a prova de explosão e deve ter um sistema que permita a drenagem para uma caixa coletora de qualquer material que possa vazar (Micaroni, 2001).

O sistema de rastreamento do produto deve incluir uma etiqueta de identificação do resíduo, contendo pelo menos a data de geração, a identificação do material, e um número de registro que permita o acesso à ficha completa do produto e o nome de uma pessoa familiarizada com o processo de geração.

O plano de emergência deve ser feito de maneira que envolva todas as agências locais de emergência: segurança, hospital, bombeiro e controle ambiental, assim como um coordenador local.

O laboratório tem como objetivo a identificação e teste de materiais de composição não identificada e o desenvolvimento de pesquisa sobre métodos de tratamento de resíduos tóxicos.

O programa educacional deve esclarecer a toda a comunidade envolvida os princípios e procedimentos do plano de gerenciamento, assim como, do plano de emergência. O envolvimento de toda a comunidade é de vital importância para o sucesso do programa de gerenciamento.

O plano de minimização de resíduos deve incluir a redução na compra de reagentes através, por exemplo, da criação de um banco de troca de reagentes, da redução de escala de experimentos e do reuso e reciclo de insumos.

Um programa de gerenciamento de resíduos deve contemplar dois tipos de resíduos: o ativo, isto é, aquele resíduo gerado continuamente, sendo fruto das atividades rotineiras dentro da unidade geradora, e o passivo que é todo aquele estoque de resíduos muitas vezes existentes na unidade geradora. A caracterização do passivo visa o seu reaproveitamento, o reciclo e a destinação final adequada (Jardim, 1998).

Em função dos pré-requisitos apresentados anteriormente e, independentemente de quais entre as atividades geradoras de resíduos serão abordadas (ensino ou pesquisa), um programa de gerenciamento deve ser norteado, hierarquicamente, pelas seguintes atividades (Jardim, 1998):

1. Prevenção na geração de resíduos (perigosos ou não);
2. Minimização da proporção de resíduos perigosos que sejam inevitavelmente gerados;
3. Segregação e concentração de correntes de resíduos de modo a tornar viável e economicamente possível a atividade gerenciadora;
4. Reuso interno ou externo;
5. Reciclagem do componente material ou energético do resíduo;

6. Manutenção de todo resíduo produzido na sua forma mais passível de tratamento;
7. Tratamento e disposição de resíduos de maneira segura.

A prevenção na geração de resíduos pode ainda ser realizada por atitudes simples como a de evitar o uso de substâncias impactantes e tóxicas, o que é sempre possível nas aulas em laboratório, através da substituição de um experimento. Esta atitude tem, portanto, um caráter pedagógico importante e deve, neste contexto, ser explorada na sua plenitude pelos docentes envolvidos tanto com o ensino como com a pesquisa (Jardim, 1998).

A minimização na geração de resíduos traz inúmeros benefícios, entre eles a redução dos gastos com o tratamento e disposição final dos mesmos (Hatfield e Ott, 1993), melhoria das condições de trabalho e segurança (trabalhadores expostos a menores quantidades de materiais tóxicos), melhor imagem pública, além da reduzida tendência a sofrer penalidades legais por acidentes.

Segundo diversos autores atitudes tais como a mudança de macroescala para microescala e a substituição de reagentes e mudanças nos procedimentos, se seguidas corretamente, podem reduzir em mais de 50% os resíduos gerados pelos laboratórios em sua rotina. Estas atitudes normalmente não requerem custo capital exagerado e se pagam em curto prazo pela economia gerada no consumo de reagentes, bem como no tratamento e disposição final dos resíduos. Atualmente os laboratórios de ensino de química têm apresentado tendência à prática do uso da microescala, embora se aposte no uso desta técnica nos laboratórios de pesquisa e prestação de serviços.

A segregação dos resíduos em diferentes correntes tem como principal objetivo facilitar o seu tratamento e disposição final. Via de regra, quem determina o número e a natureza das correntes de resíduo dentro de uma unidade geradora é o destinatário final destes resíduos, e é importante ter em mente qual será o seu destino final (Jardim, 1998).

O reuso e o reciclo devem ser exercitados e fomentados dentro da unidade geradora. Entende-se por reuso a possibilidade de utilização de um material no estado em que se encontra, sem que para isto seja necessário

submetê-lo a qualquer processo. O reuso é muito pouco praticado dentro dos laboratórios de química.

O reciclo envolve o uso do material, ou do seu conteúdo energético, após algum tipo de tratamento (Jardim, 1998). Os pré-tratamentos rotineiramente exigidos na reciclagem de um resíduo são bem simples, incluindo quase sempre a filtração e a destilação. Dentre os resíduos reciclados, os mais comuns são: solventes, combustíveis em geral, óleos, resíduos ricos em metais, principalmente os preciosos, ácidos, bases e catalisadores.

Em geral a prática adotada em mais de 90% dos casos é a destilação, mas vale observar que a perda fugitiva do solvente para a atmosfera apresenta um grande risco de exposição ambiental do produto (Jardim, 1998).

Por último, resta como alternativa, o tratamento ou disposição final do resíduo. O tratamento de resíduos dentro da própria unidade geradora deve ser explorado ao máximo de forma que apenas o mínimo seja enviado, para fora da unidade geradora (Jardim, 1998), porque o transporte, além de acarretar em riscos, pode ser bastante dispendioso (Micaroni, 2001). As alternativas de disposição final para resíduos orgânicos, a incineração é utilizada com maior frequência, enquanto para resíduos inorgânicos, as possibilidades envolvem disposição em aterro industrial ou co-processamento em cimenteiras, a destinação final deve ser feita conforme normas e procedimentos exigidos pelo órgão estadual de proteção ambiental (Micaroni, 2001).

Os órgãos estaduais têm sido extremamente benevolentes com as instituições de ensino e pesquisa, com laboratórios de prestação de serviços, bem como qualquer outro tipo de atividade não ligada ao setor produtivo que geram resíduos químicos de modo rotineiro, como consequência desta atitude o destino final encontrado pela grande maioria destes órgãos é ignorado ou difuso (pias, ralos, terrenos baldios, agregado ao lixo doméstico, etc). Dentro desta realidade praticada pela maioria dos pequenos geradores, a implantação de um programa sério de gerenciamento voltado para o saneamento desta realidade é de fundamental importância (Jardim, 1998).

### 1.3. A Química em Microescala

Este conceito foi introduzido em 1980 pelos professores de química do Bowdoin College, nos EUA, em função da necessidade de melhoria do sistema de ventilação inadequado de seus laboratórios de química orgânica. Os professores de química, em colaboração com os professores do Merrimack College, Massachusetts, desenvolveram métodos novos de ensino para os alunos de graduação. Estes métodos permitiram que os acadêmicos realizassem experimentos com quantidades bastante reduzidas de reagentes (50 a 150 mg) em comparação aos métodos convencionais, em macroescala, que consumiam entre 5 e 15 g. Não há concordância dentro da comunidade científica quanto às quantidades mínimas ou máximas de reagentes envolvidos em um experimento conduzido em microescala. Para alguns autores, ensaios em microescala envolvem quantidades de amostra inferiores a 10 mg, sendo freqüentes ensaios com gotas de soluções. Contudo, para outros autores, a amostra inicial pode conter 25,0 a 250 mg de reagentes sólidos ou 0,05 a 2,00 mL de reagentes líquidos (Neves *et al.*, 2003). A IUPAC recomendou o uso da expressão “Pequena Escala” em qualquer experimento que pudesse provocar uma redução significativa nas quantidades de reagentes utilizados (Neves *et al.*, 2003).

A diminuição da quantidade de reagentes pode reduzir o volume de vapores produzidos em laboratórios de ensino. Também pode proporcionar diminuições expressivas nas quantidades de resíduo químico que demanda tratamento e disposição final. A redução na disposição de resíduos tóxicos foi um incentivo grande para a adoção da microescala em muitos laboratórios e instituições de ensino e pesquisa (Andrews, 1990).

Comparando a microescala com a escala tradicional, talvez o benefício mais importante seja a formação de um profissional mais consciente das suas responsabilidades com a preservação ambiental. Esta responsabilidade passa principalmente pelo aspecto da geração de resíduos. Com a adoção da microescala, a geração de resíduos é reduzida drasticamente (Jardim, 1998). Em uma estimativa feita por Zipp (1989), a adoção da microescala nas disciplinas experimentais de química orgânica, com média de 60 alunos, produz 1 L de resíduo tóxico por semestre. Em contraste, este autor afirma que

uma disciplina experimental de química orgânica tradicional deve gerar cerca de 1 L por aluno por semestre, ou seja, 60 vezes mais (Zipp, 1989).

Outros dados disponíveis mostram que a partir da implantação da microescala em uma disciplina de graduação de química orgânica experimental, a quantidade total de resíduos gerada no laboratório foi de 3,8 L de líquido e 3,8 L de sólido. Anteriormente, ainda sob condições experimentais de macroescala, eram coletados 26,6 L de resíduos líquidos e 11,4 L de resíduos sólidos. A conscientização e conhecimento dos alunos na manipulação cuidadosa de quantidades em microescala resultaram em índices mais baixos derramamentos de reagentes e igualmente de quebra de materiais (Chloupek-McGough, 1989).

O manuseio de pequenas quantidades de reagentes agressivos e solventes voláteis torna o laboratório muito menos insalubre do que quando se trabalha com grandes volumes dos procedimentos tradicionais. A adoção da microescala melhora a qualidade do ar respirável nos laboratórios e minimiza o risco de incêndio (Jardim, 1998).

Uma outra vantagem da utilização dos experimentos em microescala é a redução do tempo, tendo em vista que os volumes são menores a vidraria também tem que ser menor para se adequar. Os estudantes e professores ganham tempo para realizar uma maior variedade de ensaios (Jardim, 1998).

O custo de um "Kit" de vidraria em microescala para laboratório é de US\$ 150 a 200 nos Estados Unidos, mas este investimento inicial se paga em cerca de 6 anos com a redução dos demais custos envolvidos. Este investimento inicial pode ser evitado adotando uma redução para a escala "semimicro", a qual envolve quantidades da ordem de 0,5 a 1 g, e o uso de vidraria no tamanho convencional (Zipp, 1989).

Muitos autores têm abordado a redução de escala como forma de gerenciar quantidades de resíduos produzidos, reduzir os custos, bem como o tempo envolvido na condução dos ensaios, e avaliar a aceitação dos estudantes (Pickering e LaPrade, 1986; Chloupek-McGough, 1989; Berry, 1989; Shelden, 1989; Bennett *et al.*, 1989; McGuire *et al.*, 1991; Arnaíz, 1993; Arnaíz, 1998; Reel, 1998; Singh *et al.*, 2000; Wilcox, 2001).



Micaroni e colaboradores (2003) obtiveram uma redução de 41% nas quantidades de resíduo geradas ao substituírem pipetas e buretas de 10-mL e 25-mL, por vidrarias de 25 e 50-mL.

Singh e colaboradores (1998) também compararam a técnica em escala reduzida com o procedimento convencional, empregando buretas de 2-mL em substituição às buretas de 10 e 25-mL comumente utilizadas. Neste caso, os autores obtiveram uma economia de 92% nos custos, enquanto que a quantidade de resíduo gerado e o tempo de análise foram reduzidos em aproximadamente 88 e 80%, respectivamente. Os autores observaram uma grande aceitabilidade do procedimento em microescala por parte dos estudantes. Ressaltam ainda que a foi muito boa, auxiliando inclusive aos portadores de deficiência física e aos alunos de baixa estatura, pois podem realizar as titulações sem precisar ficar escalando a bancada de laboratórios, correndo riscos de acidentes.

#### **1.4. Gerenciamento de resíduos em instituições de ensino e pesquisa**

Dentro da perspectiva da responsabilidade objetiva, ou seja, com a visão de que quem gera o resíduo é responsável pelo mesmo, a UNICAMP, iniciou há alguns anos um trabalho pioneiro buscando diagnosticar e monitorar aquelas atividades rotineiras, geradoras de resíduos, no âmbito do Instituto de Química. Este trabalho apresentou algumas possibilidades para evitar ou reduzir o uso de produtos perigosos e minimizar o impacto ambiental de suas atividades, através da disposição final adequada de seus resíduos.

As possibilidades de minimização apresentadas foram: alteração dos compostos utilizados em algumas aulas práticas; inclusão de tratamento de resíduos pelos próprios alunos, o que resultou não só na redução de volume e potencial tóxico do resíduo gerado, mas também em uma maior conscientização dos alunos com relação ao descarte apropriado de compostos tóxicos e noções sobre tratamento de resíduos.

A redução de escala nos experimentos de volumetria (Química Analítica Quantitativa), também adotada nestes experimentos propiciou uma redução de custo com reagentes da ordem de 59%, e redução significativa do tempo envolvido na análise, assim como uma menor probabilidade de ocorrência de acidentes durante a estocagem dos mesmos.

Em uma etapa inicial, foi realizado um inventário dos resíduos gerados nas disciplinas experimentais do Curso Diurno de Química. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam, por exemplo, que as disciplinas da área de Química Analítica se constituem na mais críticas quando se leva em conta a quantidade e a toxicidade dos resíduos gerados. A grande maioria destes resíduos é composta por metais pesados, cuja decomposição é impossível (Micaroni *et al.*, 2000), restando como alternativas para a destinação final sua imobilização, na forma de sais sólidos com baixa solubilidade, e posterior isolamento em cápsulas de cimento, de vidro ou ainda em aterros.

Os resultados do inventário evidenciam que cada aluno graduado no Curso Diurno de Química da UNICAMP gera, aproximadamente, 11 kg de resíduos, ao longo de todo o curso. As disciplinas de Química Analítica Quantitativa e Qualitativa geram cerca de 6442 g de resíduos por aluno em cada semestre, enquanto os laboratórios de química orgânica, química inorgânica e físico-química e química geral geram, respectivamente, 469, 548, 309 e 1120 g de resíduo por aluno em cada semestre.

Com base nos resultados obtidos o Instituto de Química da UNICAMP vem implantando uma política que visa mitigar o impacto ambiental causado pelos resíduos gerados em suas atividades. Neste sentido, além de coletar e tratar os rejeitos gerados nas atividades práticas estão sendo adotadas medidas que objetivam a minimização da produção de resíduos e alterações nos experimentos, buscando uma diminuição da toxicidade associada aos rejeitos produzidos.

Seguindo o mesmo exemplo, o Instituto de Química da Universidade de São Paulo, localizado na cidade de São Carlos, vem implantando um programa de gerenciamento de resíduos. O programa inclui medidas visando coleta, recuperação, tratamento e disposição final dos resíduos. Dados iniciais mostram que as atividades de ensino e pesquisa daquela instituição geram um volume mensal aproximado de 200 L de resíduos (Reche *et al.*, 2000).

Além do tratamento de todo o ativo, o Instituto de Química da USP de São Carlos conta ainda com um passivo constituído principalmente de reagentes vencidos, acondicionados em frascos sem rotulagem apropriada. Trata-se de uma herança deixada por docentes já aposentados, que se

constitui em um sério problema, principalmente quanto a sua caracterização (Baptista *et al.*, 2000).

Em trabalho recentemente publicado, Bendassolli e colaboradores (2003), descrevem as estratégias adotadas no gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no laboratório de isótopos estáveis do CENA/USP. Neste trabalho os autores relatam a reciclagem e reuso dos efluentes e resíduos gerados nas linhas de produção do LIE, o tratamento de resíduos gerados nos processos analíticos (análises isotópicas) e a produção de água desmineralizada com reduzido consumo de energia e com baixa geração de água residuária. Os autores apresentam como resultado do gerenciamento de resíduos adotado um balanço anual positivo de R\$ 72.606,00. O gerenciamento das águas servidas e produção de água deionizada resulta em uma economia de recursos da ordem de R\$ 56.070,00, enquanto que o saldo positivo em relação ao gerenciamento dos resíduos químicos é estimado em R\$ 16.534,00. Neste trabalho, o uso dos destiladores para a produção de água desmineralizada é substituído por sistemas de troca iônica, resultando em uma redução do volume de captação de água (e por conseqüência de águas reidúarias) da ordem de  $295 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$ , com redução mensal dos custos com serviços de abastecimento de água e esgoto da ordem de R\$ 1.500,00. O programa de Infra-estrutura para tratamento de resíduos da FAPESP prevê a extensão desta prática para todos os laboratórios de pesquisa do CENA/USP, a qual deverá representar uma economia anual da ordem de R\$ 120.000,00. O programa de gerenciamento de resíduos desenvolvido além de representar um ganho financeiro considerável deverá proporcionar, também, condições para que alunos de pós-graduação, funcionários, estagiários e docentes desenvolvam suas atividades e se conscientizem da necessidade de evitar a poluição do meio ambiente.

O Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto percebendo também a necessidade de administrar os resíduos químicos produzidos em seus laboratórios, elaborou o projeto "Tratamento de Resíduos Químicos" que se encontra em fase inicial de implantação. Para a elaboração deste projeto os resíduos gerados nos laboratórios de ensino e pesquisa da Instituição foram identificados e quantificados. Foi criada, também, a disciplina de "Resíduos de Metais

Pesados gerados nos Laboratórios de Ensino e Pesquisa: Descarte ou Recuperação (RMP)”. O objetivo principal dos autores neste trabalho foi estruturar uma disciplina que tornasse o aluno capaz de definir estratégias adequadas para descarte ou recuperação de resíduos para cada caso (inorgânicos e orgânicos), através de uma abordagem interdisciplinar. Onde trabalhou ao mesmo tempo a capacitação técnica e a responsabilidade ambiental (Abreu e Iamamoto, 2003).

Dando uma demonstração inequívoca da importância do tema, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, a Fapesp, aprovou em 14 de junho de 2001 o Programa de Infra-Estrutura para tratamento de Resíduos Químicos, com um orçamento de US\$ 10 milhões, para incentivar o descarte adequado dos materiais utilizados nas atividades de ensino e pesquisa. Um requisito para que os centros de pesquisas se candidatem a esse programa é a apresentação de Programa de Gerenciamento de Resíduos de Laboratório, que deve prever a aquisição de equipamentos, treinamento de pessoal, reformas de instalações e estratégias de análise, tratamento, descarte e redução dos resíduos (Fapesp, 2000).

Fora do Estado de São Paulo, ainda sem o mesmo tipo de apoio financeiro propiciado pela Fapesp, algumas universidades já implantaram Programas de Gerenciamento de Resíduos. Amaral e colaboradores (2001) apresentaram o projeto denominado: “Química Limpa” implantado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O programa está baseado, no intercâmbio e recuperação de resíduos gerados nas disciplinas do Curso de Química. Dentro da atividade intitulada “Fluxo de Resíduos e Produtos”, os resíduos gerados em um determinado experimento servem como material de partida para outros tantos. Com o objetivo de facilitar as atividades, foram desenvolvidos rótulos especiais visando uma melhor segregação e um maior aproveitamento dos rejeitos. Além disso, o Programa de Gerenciamento de Resíduos também conta com um “software”, desenvolvido especialmente para possibilitar uma melhor organização das informações referentes a cada tipo de resíduo gerado.

A utilização de ensaios em série é proposta como uma possibilidade de redução dos resíduos gerados em laboratório de ensino, onde o material gerado num ensaio seria utilizado como matéria-prima do ensaio seguinte, de

tal forma que além da prevenção da geração de resíduos, têm se também uma redução nos custos (Schneider e Wiskamp, 1994).

O Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), também consciente da necessidade de instruir o futuro profissional químico acerca dos problemas relativos ao meio ambiente, vem discutindo a questão da geração, tratamento, destino final dos resíduos químicos e outros assuntos correlatos e vem tomando diversas medidas entre estas, em 1998 criou-se a disciplina de "Tratamento de Resíduos Químicos de Laboratório", criação de uma comissão de segurança multidepartamental, coletas seletivas de resíduos das disciplinas experimentais de todos os departamentos (Afonso *et al.*, 2003).

Afonso e colaboradores (2003), relatam neste trabalho também o desenvolvimento de rotinas de tratamento dos resíduos gerados em várias disciplinas experimentais de formação básica oferecidas pelo IQ/UFRJ, com vistas a atingir os seguintes objetivos: recuperar e reutilizar elementos de interesse, com grau de pureza adequado; obter rotas seguras de descarte de sólidos insersíveis; obter efluentes líquidos neutralizados, isentos de metais pesados e espécies tóxicas que possam ser descartados na pia do laboratório. Os autores trataram aproximadamente 32 litros de resíduos gerados nas disciplinas de Análise Qualitativa Inorgânica, Análise Qualitativa Inorgânica II, Química Analítica I e Introdução a Química Analítica, envolvendo 25 elementos entre eles prata, ouro, bário, estrôncio, berílio, cobre, cádmio, crômio, európio, neodímio, praseodímio, samário, índio, irídio, ósmio, ródio, rutênio, níquel, manganês, chumbo, platina, rubídio, selênio, telúrio e tálio. Os autores citam que um dos grandes problemas no tratamento destes resíduos e o volume final dos mesmos devido o efeito da diluição e para minimizar o efeito de diluição na geração de resíduo final recomendam a utilização de pastilhas de NaOH ao invés de soluções de NaOH, ou ainda  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  sólidos. Além deste problema, citam também que a recuperação de elementos via precipitação seletiva implica necessariamente na geração de um efluente líquido final devido às etapas de lavagem do precipitado, além do que o uso de papéis de filtro leva a sérias perdas. Os autores concluem que com os resultados obtidos pode-se distinguir dois tipos de produto final. Um produto contendo metais preciosos (metais do grupo da platina, ouro, prata), selênio, telúrio, elementos tóxicos

(berílio, tálio), elementos da série lantanídea, índio e rubídio; estes elementos foram isolados com bom rendimento e podem ser utilizados nos laboratórios. Enquanto que os outros tipos de produto foram os materiais que podem ser levados à incineração (crômio, manganês, chumbo, níquel, cobre, estrôncio e bário), ou que encapsulados podem ser dispostos em aterros classe I (cádmio). Incluindo-se também neste caso os resíduos sólidos finais após o isolamento dos elementos acima citados.

O departamento de Química da Universidade Federal do Paraná também conta com um Programa de Gerenciamento de Resíduos de laboratórios de ensino e pesquisa, (Cunha, 2001). Este programa surgiu da mobilização de um grupo de professores que se mostrou consciente da severidade dos problemas ambientais relacionados ao descarte inadequado dos resíduos produzidos no departamento. A solução adotada, neste caso, envolve uma parceria com uma indústria cimenteira e assim sendo, os resíduos são co-processados em forno de cimento. Trata-se de uma alternativa bastante viável, na medida em que o co-processamento de resíduos em forno de cimento é uma atividade licenciada pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e tem sido feito como cortesia pela Companhia Cimenteira Rio Branco, do grupo Votoran, localizada na Região Metropolitana de Curitiba.

No Paraná o co-processamento é licenciado para tratar ácidos e bases, solventes halogenados e não-halogenados, cianetos e arsenatos, sais de quase todos os metais exceto os de mercúrio, cádmio e tálio. Também é vetado o tratamento de agroquímicos, materiais radioativos, explosivos, materiais infecciosos e bifenilas policloradas (PCBs).

O programa desenvolvido no DQUI-UFPR tem jornada anual com cinco etapas, que são apresentadas a seguir:

1. Coleta e tratamento;
2. Armazenamento;
3. Licenciamento (para transporte e co-processamento);
4. Transporte;
5. Co-processamento.

O co-processamento consiste em adicionar resíduos químicos, combustíveis ou não, na forma de sólidos, líquidos ou pastas, ao forno de cimento durante a formação do clínquer. Os líquidos combustíveis são misturados e queimados com o combustível auxiliar do forno, os sólidos e pastosos são adicionados em bocas de lobo que levam ao interior da parte mais alta do forno e os aquosos são adicionados junto com a água de resfriamento dos gases do forno (Cunha, 2001).

Os resíduos que não podem ser co-processados têm sido coletados em separado, sendo em alguns casos tratados na própria unidade geradora (UG). Também é importante mencionar que em alguns casos, o uso de reagentes ou experimentos que geram resíduos impróprios para o co-processamento tem sido desencorajado.

Não obstante o fato da maioria dos resíduos gerados nas atividades de ensino e pesquisa do DQUI-UFPR estar hoje sendo tratado através do co-processamento em forno de cimento, várias outras estratégias podem ser adotadas visando especialmente à minimização da produção, redução da toxicidade e tratamento dos resíduos atualmente gerados. Desta forma, este trabalho discute o acompanhamento das atividades de duas disciplinas ministradas para alunos do Curso de Química, durante o ano letivo de 2001. Os resíduos escolhidos foram aqueles gerados nos laboratórios de Química Analítica Quantitativa e Qualitativa, uma vez que trabalhos prévios, constantes da literatura, demonstram que estas disciplinas costumam ser aquelas que geram maiores volumes de resíduos. Além disso, os resíduos gerados particularmente na disciplina de Química Analítica Quantitativa apresentam elevada toxicidade.

## 2. OBJETIVOS

A realização deste trabalho tem como principais objetivos:

1. Realizar um inventário detalhado, caracterizando e quantificando os resíduos gerados nas disciplinas Química Analítica Qualitativa (CQ405) e Química Analítica Quantitativa e Instrumental (CQ406), ministradas para os alunos do Curso de Química da UFPR;
2. Verificar a possibilidade de minimização de escala e tratamento dos resíduos produzidos;
3. Verificar a redução nos custos envolvidos na adoção de micro-escala e de procedimentos de recuperação de alguns rejeitos;
4. Verificar a toxicidade de alguns resíduos, frente a *Artemia Salina*;
5. Realizar testes de degradação de tioacetamida e de alguns indicadores de reações;



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Inventário dos resíduos gerados nos laboratórios de Química Analítica da UFPR

O inventário consistiu em identificar e quantificar os resíduos produzidos durante as aulas experimentais nas disciplinas Química Analítica Qualitativa (CQ405) e Química Analítica Quantitativa (CQ406), do curso de graduação em Química da UFPR, no ano de 2001. A Figura 1 mostra os laboratórios de ensino nos quais foram ministradas as disciplinas supracitadas.

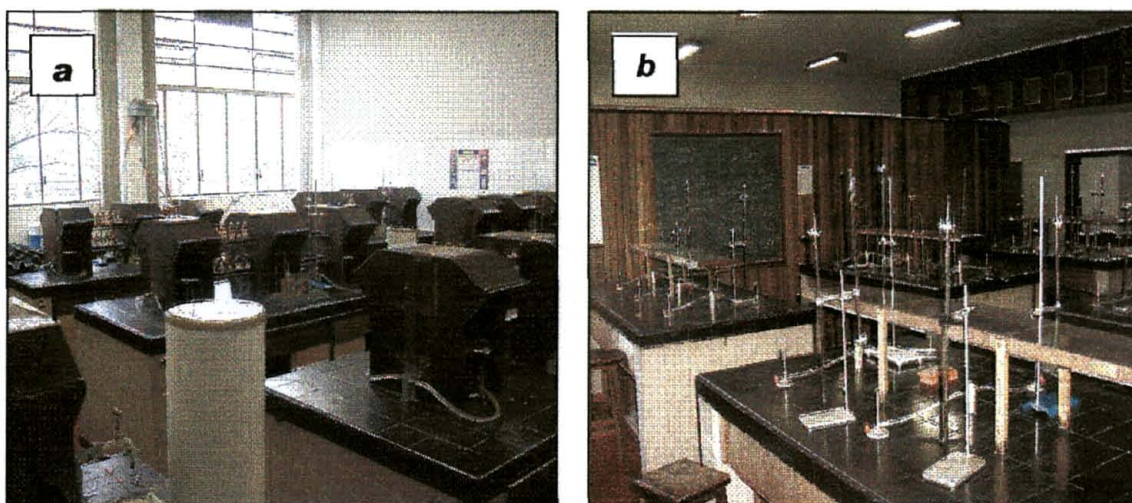


Figura 1. Laboratórios de ensino das disciplinas de (a) Química Analítica Qualitativa – CQ405 e (b) Química Analítica Quantitativa – CQ406.

Durante o ano de 2001, a disciplina de Química Analítica Qualitativa foi ministrada por dois professores do Departamento de Química da UFPR. A professora Orliney Maciel Guimarães ministrou a disciplina para duas turmas, uma com 09 e outra com 21 alunos, enquanto que o professor Cláudio Antonio Tonegutti trabalhou com apenas uma turma com 25 alunos.

A disciplina de Química Analítica Quantitativa foi ministrada para duas turmas, aqui denominadas “A” e “B”. Os professores Aldo José Gorgatti Zarbin e Patricio Guilherme Peralta-Zamora ministraram juntos a disciplina para 30 alunos na turma A. Outros 30 alunos formaram a turma B que ficou sob responsabilidade dos professores Fernando Wypych, que ministrou a disciplina

no 1º semestre, e Ana Lúcia Ramalho Mercê Maia, que trabalhou com os alunos durante o 2º semestre do ano letivo.

As atividades práticas realizadas na disciplina de Química Analítica Qualitativa têm como principal objetivo a separação e identificação de cátions e ânions, de acordo com os procedimentos e abordagens descritas por Baccan e colaboradores (1991). Apesar da disciplina ter sido ministrado para três turmas distintas, os ensaios realizados foram, rigorosamente, os mesmos. Os experimentos desenvolvidos no ano letivo de 2001 estão apresentados a seguir:

1. Separação e identificação de cátions do grupo I:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ;
2. Separação e identificação de cátions do grupo II:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ;
3. Separação e identificação de cátions do grupo III:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ;
4. Separação e identificação de cátions do grupo IV:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ;
5. Separação e identificação de cátions do grupo V:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

A separação e identificação de ânions também fazem parte do conteúdo programático da disciplina, porém estes experimentos não foram realizados em virtude da greve de funcionários e professores nas Instituições Federais de Ensino Superior, que resultou na interrupção do ano letivo por, aproximadamente, quatro meses.

Na disciplina de Química Analítica Quantitativa existem pequenas diferenças quanto aos experimentos desenvolvidos pelos alunos, nas duas turmas existentes. Na turma A, os seguintes experimentos foram desenvolvidos no ano letivo de 2001:

1. Determinação gravimétrica de níquel com dimetilglioxima;
2. Determinação gravimétrica de ferro como óxido férrico;
3. Determinação volumétrica de ácido fosfórico;

4. Determinação volumétrica de mistura de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
5. Determinação volumétrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (permanganimetria);
6. Determinação volumétrica de ácido ascórbico (iodimetria);
7. Determinação de Cálcio e Magnésio (complexiometria).

A relação de experimentos realizados pelos alunos matriculados na turma B é apresentada a seguir:

1. Determinação gravimétrica de níquel com dimetilglioxima;
2. Determinação da estequiometria de hidratos de cobre;
3. Determinação volumétrica de ácido sulfúrico com NaOH;
4. Determinação volumétrica de ácido acético;
5. Determinação volumétrica de ácido fosfórico;
6. Determinação volumétrica de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
7. Determinação volumétrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (permanganimetria);
8. Determinação volumétrica de ácido ascórbico (iodimetria);
9. Determinação de Ca/Mg com EDTA (complexiometria);
10. Análise de Calcário.

Deve ser mencionado que na disciplina de Química Analítica Quantitativa não é utilizado um livro texto específico, como apoio às atividades experimentais. Nesta disciplina, os experimentos são realizados de acordo com adaptações contidas em apostilas fornecidas pelos professores responsáveis (Ferrari, 1986 e Wypych, 2000). Em ambas as disciplinas, os alunos foram instruídos a descartar os resíduos em recipientes apropriados.

Para a realização do inventário, todos os resíduos foram coletados separadamente após a realização de cada experimento. Posteriormente, foram realizadas medidas para se determinar as quantidades geradas, assim como experimentos envolvendo a caracterização dos resíduos.

## 3.2. Química Analítica Qualitativa

### 3.2.1. Procedimentos utilizados para a recuperação da prata

Resíduos de cloreto de prata, gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa, durante a análise dos cátions do grupo V, foram utilizados para obtenção da prata metálica.

A prata metálica foi obtida pela redução de  $\text{Ag}^+$ , empregando-se três procedimentos diferentes, com base no uso de três espécies redutoras, formaldeído, boroidreto de sódio e dextrose (Murphy *et al.*, 1991). Uma vez obtida a prata metálica, esta foi tratada com ácido nítrico concentrado, para produção de nitrato de prata (Murphy *et al.*, 1991).

#### Redução da prata empregando formaldeído:

A representação esquemática do procedimento adotado para redução da prata com formalina encontra-se na Figura 2.

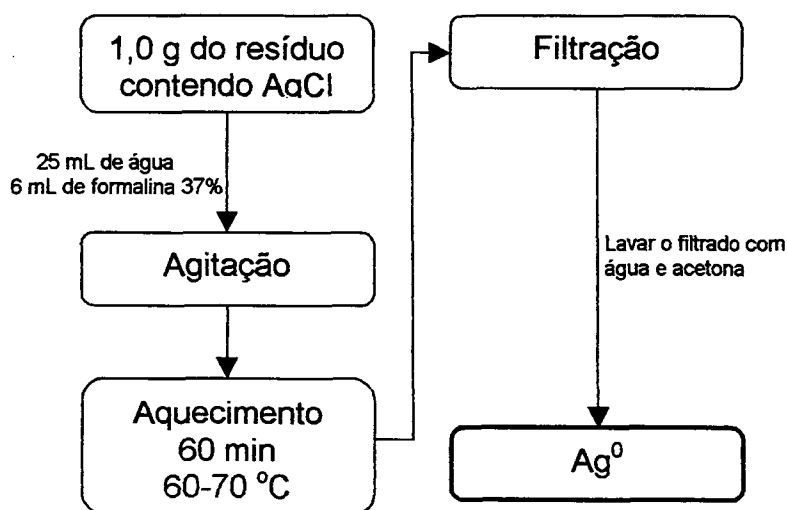


Figura 2. Representação esquemática do procedimento utilizado para recuperação da prata empregando-se formaldeído

Em um béquer de 150-mL foram adicionados 25 mL de água destilada, e 1,0 g de cloreto de prata, na forma de pó, sob agitação constante. Nesta suspensão adicionaram-se 6 mL de formalina 37% e, após 10 min de agitação, a mistura foi aquecida a 60-70° C, mantendo-se agitação constante por um período de 60 min. O produto final foi coletado em um cadinho de porcelana,

lavado várias vezes com água destilada e acetona, e finalmente, secado ao ar durante cerca de 15 a 20 minutos.

### *Redução da prata empregando boroidreto*

Em um béquer de 250-mL foram dissolvidos 0,3 g de  $\text{NaBH}_4$  em 50 mL de água destilada. Em seguida foram transferidos 1,0 g de cloreto de prata para a solução de  $\text{NaBH}_4$ . O béquer foi coberto e a mistura foi submetida a aquecimento, sob agitação, até uma temperatura de 70-80 °C. Sob estas condições a prata metálica começa a formar agregados em até 10 min. Após 1 h, o material sólido foi separado com o auxílio de um funil de Buchner, lavado várias vezes com água destilada e acetona e, finalmente, secado ao ar. A representação esquemática do procedimento adotado para redução da prata com boroidreto de sódio encontra-se na Figura 3.

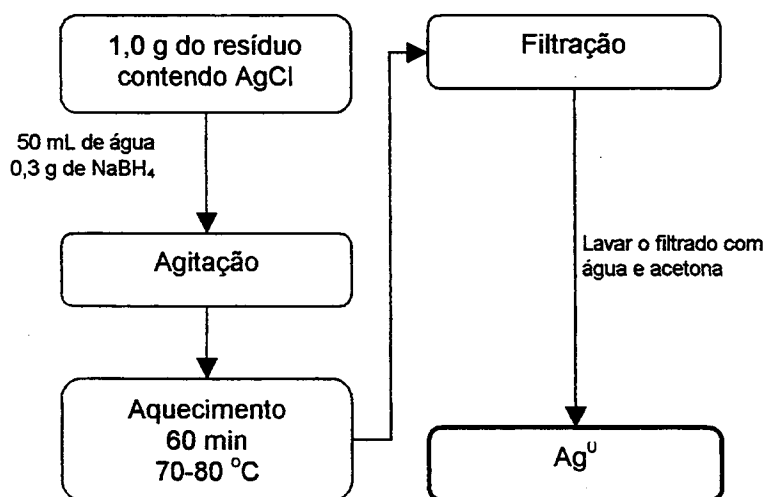


Figura 3. Representação esquemática do procedimento utilizado para recuperação da prata empregando-se boroidreto de sódio

### *Redução da prata empregando dextrose*

Em um béquer de 150-mL foram dissolvidos 0,54 g de  $\text{NaOH}$  em 25 mL de água destilada. Em seguida foram adicionados 1,0 g de cloreto de prata e 0,8 g de dextrose. A adição de dextrose à suspensão contendo  $\text{AgCl}$  faz com que a mistura torne-se imediatamente negra. O béquer foi coberto com uma tampa de vidro e a mistura foi submetida a aquecimento, sob agitação, até uma

temperatura de 70-80 °C durante 15 min. Sob estas condições a mistura adquire uma cor castanha. Em seguida, o precipitado formado foi separado por filtração, lavado com água destilada e acetona e, finalmente, mantido ao ar até secagem. A representação esquemática do procedimento adotado para redução da prata com dextrose encontra-se na Figura 4.

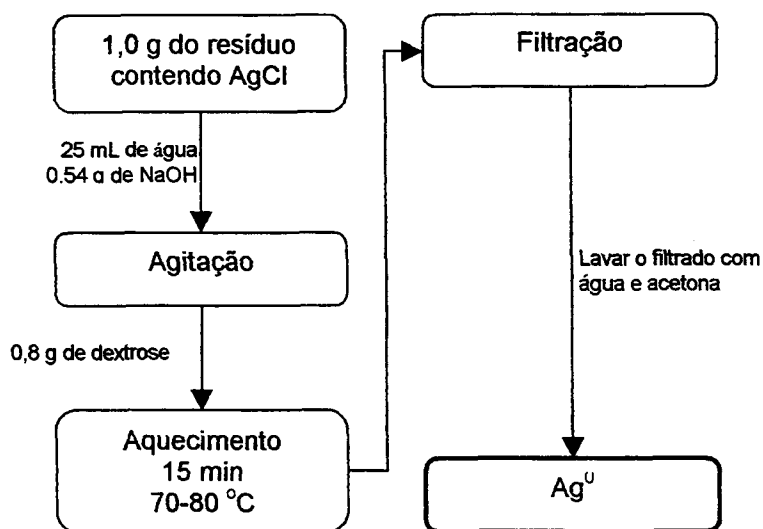


Figura 4. Representação esquemática do procedimento utilizado para recuperação da prata empregando-se dextrose

### 3.2.2. Tratamento dos resíduos gerados na separação e identificação de cátions do grupo V

Resíduos contendo prata, cromo, mercúrio e chumbo, resultantes da separação e identificação de cátions do grupo V foram tratados conforme procedimento mostrado na Figura 5. Inicialmente, o resíduo foi filtrado para remoção da fase sólida contendo AgCl. Este material foi removido do papel de filtro e acondicionado em um frasco apropriado para posterior recuperação de prata metálica. Ao filtrado foram adicionados cerca de 75 mL de solução  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e, após 10 min de agitação constante, ocorreu a redução de Cr (VI) a Cr (III). O pH desta solução foi elevado a 10 por meio de adições controladas de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , para favorecer a precipitação de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . O material sólido foi filtrado a vácuo, seco ao ar, pesado e, finalmente, depositado em recipiente adequado para destinação final. Após verificar a ausência

qualitativa de íons crômio, mercúrio, prata e chumbo, o filtrado remanescente pôde ser descartado na pia, sob fluxo de água corrente.

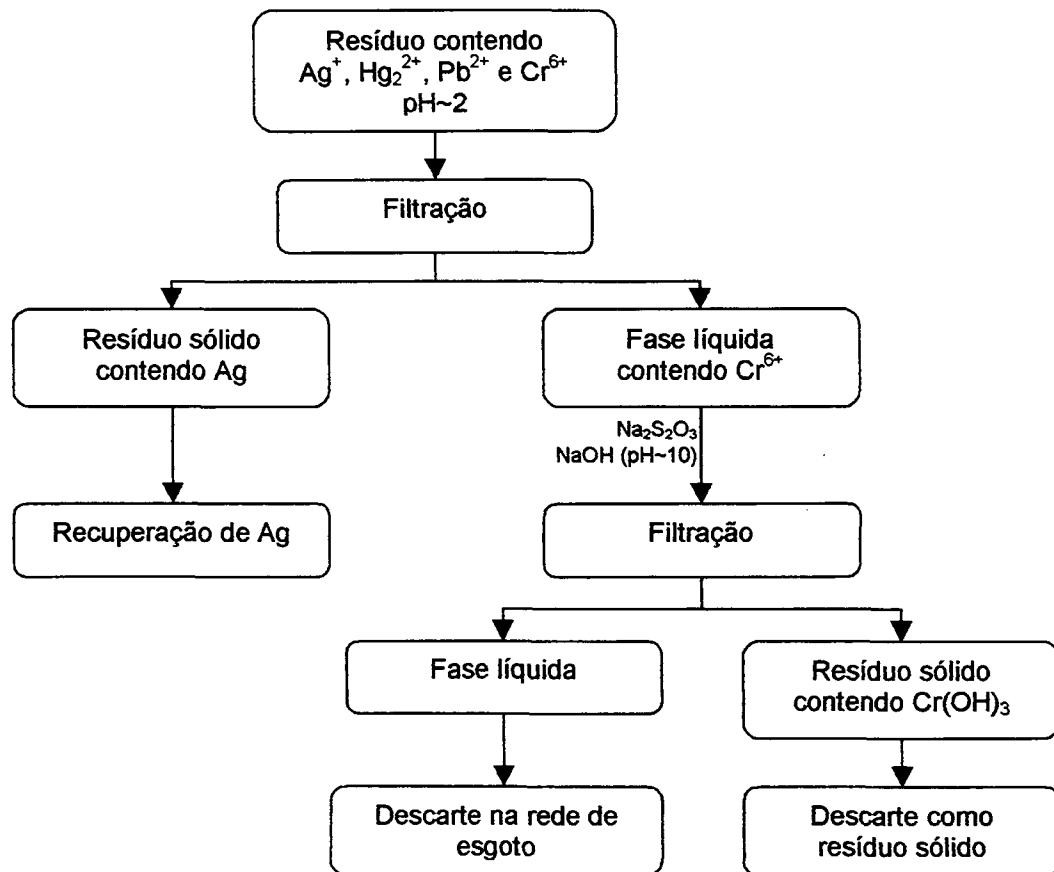


Figura 5. Representação esquemática para o tratamento dos resíduos gerados nas aulas de separação de cátions do grupo V.

Nos resíduos bruto e tratado do grupo V, foram realizadas análises quantitativas para determinação dos teores de crômio (VI), prata (I), mercúrio (II) e chumbo (II). Estas determinações foram realizadas para avaliar a eficiência do procedimento adotado para tratamento dos resíduos e verificar se as concentrações dos metais no resíduo tratado encontravam-se dentro dos limites máximos admissíveis estabelecidos pela resolução CONAMA 20/86.

As determinações de prata e mercúrio foram realizadas no Centro Nacional de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente, SENAI-CETSAM, em Curitiba, empregando-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com acessório de Forno de Grafite.

Os teores de chumbo foram determinados por Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (VRAPD) em um potenciostato EG&G PAR M394 acoplado a um eletrodo de gota de mercúrio SMDE EG&G PAR 303A. Para tanto, 10 mL do resíduo aquoso foram transferidos para uma célula eletroquímica e acidificados com  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  até pH 2. A concentração de chumbo na amostra foi obtida pela técnica de adição de padrão. Para tanto, foram preparadas soluções estoque de chumbo a partir de um padrão 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  do metal (Tritisol Merck). Os voltamogramas foram obtidos após 360 s de eletrodeposição do analito no eletrodo indicador (eletrodo de gota pendente de mercúrio) em um potencial de deposição de -0,8 V. A varredura do potencial ocorreu de -0,8 a -0,2 V, a 8  $\text{mV s}^{-1}$ , com uma amplitude de pulso de 50 mV.

A determinação de cromo VI foi realizada nos resíduos bruto e tratado a partir da reação do analito com difenilcarbazida e posterior detecção do complexo formado por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível (APHA, 1995). As análises foram realizadas em um equipamento Scinco S-1100.

As determinações de chumbo e cromo foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e de Materiais, LabQAM, no Departamento de Química da UFPR.

### 3.2.3. Testes de toxicidade aguda

Foram realizados ensaios de toxicidade envolvendo os resíduos do grupo V bruto e tratado frente a *Artemia Salina* segundo procedimento descrito por Siqueira e colaboradores (1998 e 2001).

Em 50 mL de uma solução 38 g  $\text{L}^{-1}$  de sal marinho sintético (Tropic Salt) são depositados ovos de *Artemia Salina*. Após 24 horas tem-se a eclosão dos ovos. Em seguida, cerca de dez espécimes são transferidas para tubos de ensaio de 10-mL de capacidade contendo quantidades conhecidas do resíduo a ser avaliado. O volume final é ajustado para 5,0 mL e após 24 horas faz-se a contagem do número de organismos que permaneceram vivos na solução. Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes. Foram realizadas diluições aritméticas das amostras para obtenção dos valores de  $\text{DL}_{50}$  e seus respectivos intervalos de confiança pelo método Probitos descrito por Finney (1974).



### 3.2.4. Modificação do procedimento de separação e identificação de cátions do grupo V

O procedimento comumente utilizado para separação e identificação de cátions do grupo V na disciplina de Química Analítica Qualitativa encontra-se representado na Figura 6.

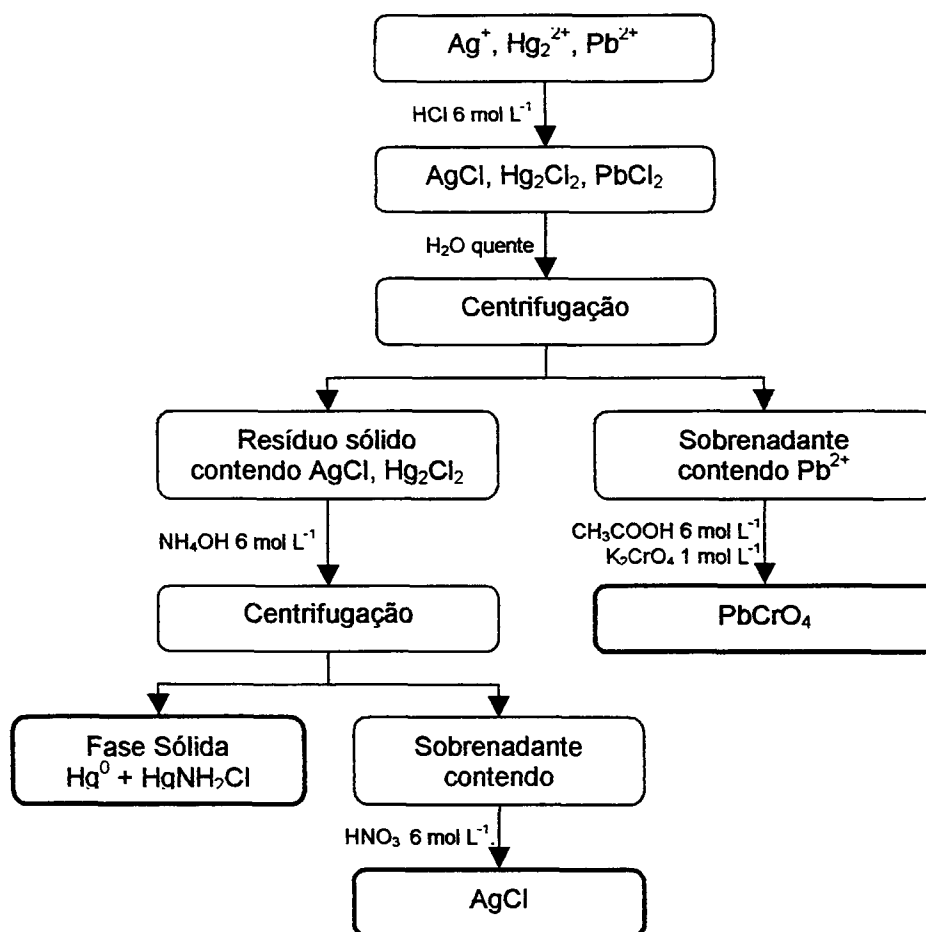


Figura 6. Representação esquemática do procedimento utilizado para separação de cátions do grupo V durante as aulas de Química Analítica Qualitativa.

Segundo o procedimento mostrado na Figura 6, adaptado de Baccan e colaboradores (1991) os cátions  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , e  $\text{Pb}^{2+}$  são, inicialmente, tratados com  $6 \text{ mol L}^{-1}$  HCl para formação de um precipitado contendo  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{PbCl}_2$ . O precipitado é tratado com água quente para solubilização de  $\text{PbCl}_2$  e a suspensão é centrifugada e filtrada para separação das fases sólida e líquida. A presença de  $\text{Pb}^{2+}$  no sobrenadante é verificada pela adição de duas gotas de

ácido acético 6 mol L<sup>-1</sup> e 4 gotas de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> até a formação de um precipitado amarelo de PbCrO<sub>4</sub> que confirma a presença de Pb<sup>2+</sup>. Na fase sólida, contendo AgCl e Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, adiciona-se cerca de 2 mL de NH<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>. A formação de um precipitado cinza-escuro, referente à formação de Hg<sup>0</sup> + HgNH<sub>2</sub>Cl, indica a presença de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. A adição de NH<sub>3</sub> favorece a formação de Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> que permanece em solução e é separado por centrifugação. A presença de Ag<sup>+</sup> no sobrenadante é confirmada pela adição de cerca de 3 ml de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup> e formação de um precipitado de AgCl.

Os resíduos gerados neste experimento são recolhidos em frascos apropriados, neutralizados e armazenados no próprio laboratório. Devido à presença de mercúrio, estes resíduos ainda aguardam uma destinação final, pois não podem ser co-processados em forno de cimento.

O procedimento descrito anteriormente foi modificado pela substituição de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por uma solução de tioacetamida. A adição deste reagente no sobrenadante contendo Pb<sup>2+</sup> provoca a formação de um precipitado negro de PbS, confirmando a presença deste íon em solução. O precipitado formado foi separado por filtração a vácuo, seco ao ar, pesado e armazenado em frasco apropriado. A fase aquosa pôde ser descartada na pia sob fluxo de água corrente após a verificação da ausência de Pb<sup>2+</sup>.

O precipitado contendo Hg<sup>0</sup> + HgNH<sub>2</sub>Cl foi pesado e acondicionado em frasco apropriado até destinação final, enquanto que o AgCl foi pesado e submetido ao procedimento de recuperação da prata metálica.

### 3.2.5. Degradação de espécies tóxicas

Para se avaliar a degradação de resíduos líquidos contendo tioacetamida, uma solução 0,02 mol L<sup>-1</sup> foi preparada e submetida à degradação empregando-se dois procedimentos distintos, mostrados a seguir.

O primeiro procedimento envolveu a degradação de tioacetamida em um reator fotoquímico (Umex UV Lab EL 10/002) ativado por microondas. O reator é constituído por dois corpos cilíndricos concêntricos de diferentes diâmetros. O corpo interno é de quartzo de elevada permeabilidade à radiação UV, enquanto que corpo externo é constituído de vidro de borossilicato, de baixa permeabilidade ao UV. O espaço entre ambos é preenchido com vapor

de mercúrio à baixa pressão. Um esquema representativo do reator fotoquímico é mostrado na Figura 7.

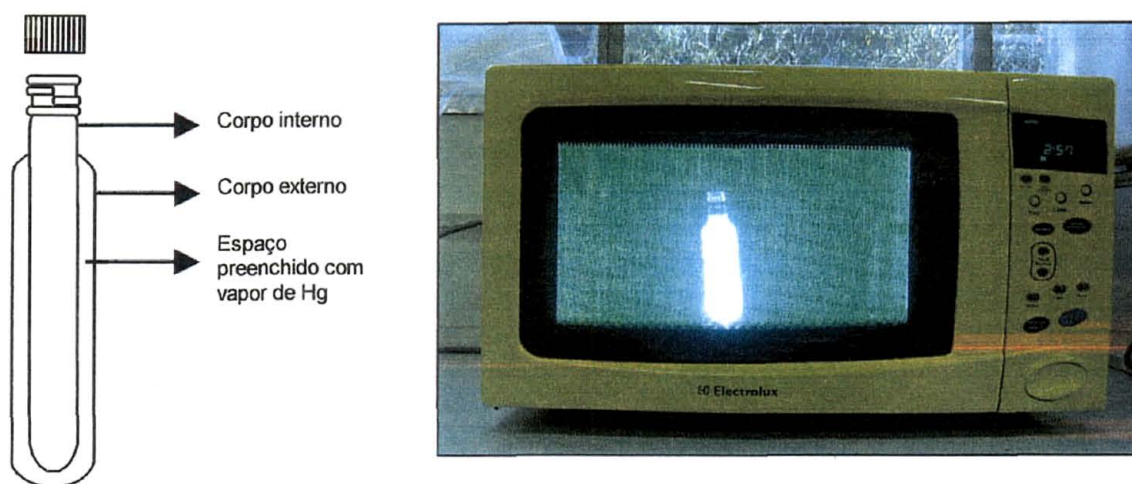


Figura 7. Reator Fotoquímico Umex UV LAB EL 10/002, ativado por microondas

No procedimento de degradação fotoquímica uma alíquota de 12 mL da solução de tioacetamida foi transferida para o reator. Nesta solução foram adicionados 12  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 34,5% (Biotec). O reator foi então inserido sem a tampa no forno microondas (Electrolux ME 900). Foram empregados ciclos de até 30 s de irradiação, utilizando-se a potência máxima do forno microondas. A degradação da tioacetamida foi avaliada por espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do UV-visível em um equipamento SCINCO S-1100.

O segundo procedimento envolveu a degradação de tioacetamida por aquecimento em meio ácido. Neste procedimento, foram transferidos 100 mL da solução de tioacetamida para um béquer de 250-mL. A solução foi acidificada com HCl concentrado até pH~1 e submetida a aquecimento até redução de cerca de 50% do volume inicial. Em seguida, a solução foi mantida em descanso até atingir temperatura ambiente. A eficiência deste procedimento de degradação foi acompanhada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta, no comprimento de onda de 312 nm.

Nos resíduos contendo tioacetamida também foram realizados ensaios de toxicidade frente a *Artemia Salina* segundo procedimento descrito anteriormente.

### 3.3. Química Analítica Quantitativa

#### 3.3.1. Redução de escala em volumetria

Buretas de 50 e 25-mL foram substituídas por buretas de 5-mL. O procedimento proposto, envolvendo a redução de escala, foi avaliado em ensaios volumétricos envolvendo a padronização de soluções de hidróxido de sódio pelo biftalato de potássio e na determinação titulométrica de ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Todos estes ensaios também foram conduzidos pelo método convencional para se avaliar diferenças relacionadas ao custo, tempo, quantidade de resíduos gerados e preferência dos alunos pelo experimento executado.

#### *Padronização de hidróxido de sódio com biftalato de potássio.*

O método convencional envolveu a pesagem de, aproximadamente, 0,4 g de biftalato de potássio e transferência quantitativa deste reagente para um erlenmeyer de 250-mL. Em seguida foram adicionados 10 mL de água destilada e uma gota de solução alcoólica de fenolftaleína. Esta solução foi finalmente titulada com uma solução de NaOH.

No procedimento em escala reduzida a massa de biftalato foi reduzida em cerca de 90% e o erlenmeyer de 250-mL foi substituído por um de 25-mL.

#### *Determinação da concentração de uma solução de uma solução de ácido sulfúrico*

Uma solução de ácido sulfúrico de concentração igual a  $0,1722 \text{ mol L}^{-1}$  foi titulada com solução de NaOH  $0,0996 \text{ mol l}^{-1}$ , usando fenolftaleína como indicador. Esta titulação foi realizada em escala convencional e reduzida, onde o volume das soluções tituladas foram respectivamente 10 mL e 1 mL.

#### *Determinação da concentração de uma solução de $\text{H}_3\text{PO}_4$*

Para a titulação do primeiro próton pelo método convencional, foram transferidos 10 mL de uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para um erlenmeyer de 250-mL. Em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada e 3 gotas de solução de alaranjado de metila. Esta solução foi titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio até o surgimento de uma coloração amarela clara

persistente. O experimento foi repetido até que a variação do volume entre duas determinações consecutivas fosse menor ou igual a 0,1 mL.

Para a titulação simultânea do primeiro e do segundo próton pelo método convencional foram transferidos 10 mL de uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para um erlenmeyer de 250-mL. Em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada e 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1%. Esta solução foi titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio até o surgimento de uma coloração rosa clara persistente. O experimento foi repetido até que a variação do volume entre duas determinações consecutivas fosse menor ou igual a 0,1 mL.

Os experimentos conduzidos em escala reduzida foram similares aos descritos empregando-se o método convencional. Entretanto, além da substituição da bureta, foram reduzidos os volumes de água destilada e da solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em cerca de 90%. Além disso, o erlenmeyer de 250-mL foi substituído por um de 25-mL.

#### *Determinação da concentração de uma solução de HCl*

Este experimento envolveu a padronização de uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , segundo o procedimento citado anteriormente, e a titulação de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. A determinação da concentração de HCl foi conduzida em escala reduzida e em macroescala, por um grupo de quinze alunos.

#### *3.3.2. Fotodegradação de soluções indicadoras*

O procedimento adotado para a fotodegradação dos indicadores fenolftaleína e misto, contendo alaranjado de metila e verde de bromocresol, foram semelhantes aos empregados para a solução de tioacetamida, descrito anteriormente em detalhes. A fotodegradação destes indicadores também foi avaliada por espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do UV-visível em um equipamento SCINCO S-1100.

### 3.3.3. Testes de toxicidade aguda em soluções indicadoras

Os indicadores, misto, negro de ériocromo T, calcón carboxílico e vermelho de metila foram avaliados quanto às suas toxicidades frente a *Artemia Salina* segundo procedimento descrito anteriormente.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Inventário dos resíduos gerados nas disciplinas de Química Analítica da UFPR**

O inventário dos resíduos gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa encontra-se sumarizado na Tabela 2. Os valores nesta Tabela referem-se às quantidades de resíduos geradas em três turmas, perfazendo um total de 55 alunos. É importante salientar, entretanto, que durante a realização do inventário cada turma foi monitorada separadamente, para verificar se havia diferença significativa, ou não, entre as quantidades de resíduos geradas pelos alunos de cada turma.

Tanto na Tabela 2 quanto na Figura 8 os ensaios 1, 2, 3, 4 e 5, são relativos aos experimentos de separação e identificação de cátions dos grupos I, II, III, IV e V, respectivamente (Baccan, *et al.*, 1991). Por último, o ensaio número 6 refere-se a uma prova prática envolvendo a identificação e separação dos cátions de todos os grupos estudados anteriormente. Os experimentos estão numerados de acordo com o apresentado no item referente à parte experimental desta dissertação.

Tabela 2. Tipos e quantidades de resíduos em 2001 gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa; turmas A, B e C, com total de 55 alunos

Ensaio	Tipo e característica do resíduo gerado*	Quantidades (g)
1	Resíduo aquoso contendo $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ e $\text{NH}_4^+$ **	-
2	Resíduo aquoso contendo $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ e $\text{CrO}_4^{2-}$ , pH~1 Resíduo sólido amarelo contendo $\text{BaCrO}_4$	990
3	Resíduo aquoso contendo $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ e $\text{CrO}_4^{2-}$ , pH~1 Resíduo sólido negro contendo sulfetos metálicos.	938
4	Resíduo aquoso contendo $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ e $\text{CrO}_4^{2-}$ , pH~1 Resíduo sólido negro contendo sulfetos metálicos.	1888
5	Resíduo aquoso contendo $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ e $\text{CrO}_4^{2-}$ , pH~1 Resíduo sólido amarelo contendo $\text{PbCrO}_4$ .	1108
6	Resíduo aquoso contendo $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , e $\text{CrO}_4^{2-}$ , pH~4 Resíduo sólido negro contendo sulfetos metálicos	2000
<b>TOTAL</b>		<b>6924</b>

\* Misturas contendo uma fase sólida e outra líquida.

\*\* Resíduos descartados diretamente na pia

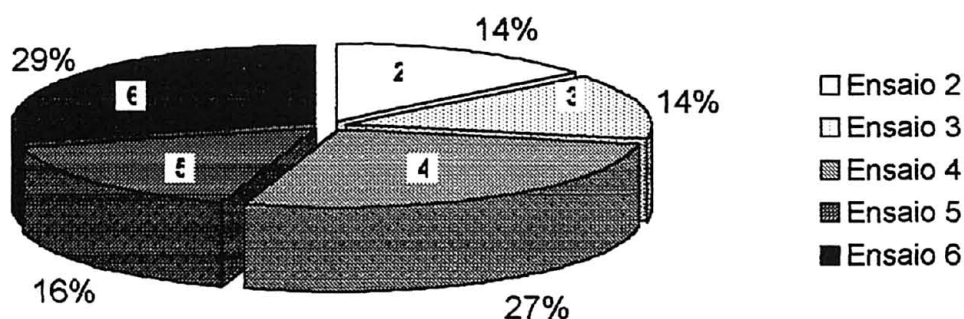


Figura 8. Resíduos gerados em 2001 na disciplina CQ405, Química Analítica Qualitativa, em termos percentuais.



Os valores contidos na Tabela 2 representam o total de resíduos gerados pelas três turmas da disciplina CQ405. Conforme já foi mencionado anteriormente, o inventário foi realizado separadamente, para cada turma, mas é importante mencionar que as quantidades de resíduos geradas por cada uma das três turmas podem ser consideradas semelhantes quando se avalia a quantidade gerada *per capita*.

Em funções de problemas existentes no preparo das soluções, os ensaios 3, 4, 5 e 6 tiveram que ser repetidos pelas três turmas, gerando um adicional de cerca de 6 kg. Assim sendo, a quantidade total de resíduos gerada nas três turmas de Química Analítica Qualitativa no ano de 2001 foi de aproximadamente 12,8 kg. É possível concluir, portanto, que cada aluno matriculado na referida disciplina produziu cerca de 233 g ano<sup>-1</sup> de resíduos.

Os dados contidos na Figura 8 mostram que alguns ensaios, dadas as suas características, geram mais resíduos que outros. No caso do experimento envolvendo a análise do grupo IV observa-se que a quantidade de resíduos gerada foi praticamente o dobro daquela referente a outros grupos de cátions. Esta maior quantidade de resíduos está certamente relacionada com o maior número de cátions presentes no grupo IV, o que representa um maior consumo de reagentes e uma maior produção de resíduos, conseqüentemente. Outro ensaio que também foi responsável pela geração de uma maior quantidade de resíduos foi o número 6, que representa, conforme já mencionado, um experimento envolvendo uma prova prática contendo cátions de todos os grupos estudados.

Um fator importante a ser considerado é que existem outras sete turmas com cerca de aproximadamente 30 alunos cada, que fazem uso do laboratório de Química Analítica Qualitativa do DQUI, em disciplinas ministradas para outros cursos da UFPR. Além disto, nestas outras sete turmas, a abordagem experimental ainda se baseia no uso da macro-escala, o que teoricamente significa que os alunos geram quantidades pelo menos 5 vezes superiores de resíduos nas aulas práticas. Fazendo-se uma extrapolação a partir dos dados contidos na Tabela 2, cada aluno geraria cerca de 1165 g de resíduos por ano, levando a um total aproximado de 257 Kg de resíduos produzidos no laboratório, considerando-se as outras sete turmas existentes.

Levantamento similar a este foi realizado por Micaroni (2001) no Instituto de Química da UNICAMP. Naquele instituto, a disciplina de Química Analítica I, correspondente a CQ405 da UFPR, foi responsável pela geração de um total de 397 g de resíduos por aluno, durante o período de 1 ano. É possível observar, portanto, que a quantidade de resíduos gerada por aluno na UFPR corresponde a cerca de 59% do total gerado na UNICAMP.

As Tabelas 3 e 4 apresentam as quantidades e os principais tipos de resíduos gerados nas duas turmas de alunos matriculados na disciplina de Química Analítica Quantitativa, CQ406. As figuras 9 e 10 representam de forma gráfica às percentagens de resíduos gerados em cada experimento das turmas A e B respectivamente.

Tabela 3. Tipos e quantidades de resíduos gerados na disciplina Química Analítica Quantitativa; turma A, com 32 alunos.

Ensaio	Tipo e características do resíduo gerado *	Quantidade (kg)
1	Resíduo aquoso contendo $[C_4H_6(NO_2)_2]^{2-}$ , e $NH_4^+$ , pH~9 Resíduo sólido contendo complexo de níquel	4,8
2	Resíduo aquoso contendo $NH_4^+$ , pH~10 Resíduo sólido de $Fe_2O_3(s)$	6,4
3	Resíduo aquoso contendo $CH_3COO^-$ , $Na^+$ , fenolftaleína, alaranjado de metila, pH~10	13,4
4	Resíduo aquoso contendo $Na^+$ , $CO_3^{2-}$ , fenolftaleína, alaranjado de metila e verde de bromocresol, pH~3	10,8
5	Resíduo aquoso contendo $MnO_4^-$ , $MnO_2$ , pH~1	13,0
6	Resíduo aquoso contendo $CrO_4^{2-}$ , $Na^+$ , $S_2O_3^{2-}$ , pH~1 Resíduo sólido contendo amido	13,2
7	Resíduo aquoso contendo EDTA, negro de ériocromo T, trietanolamina, $Ca^{+2}$ , $Mg^{+2}$ , pH~9	11,0
<b>TOTAL</b>		<b>83,5</b>

\* Misturas com uma fase sólida e outra aquosa.

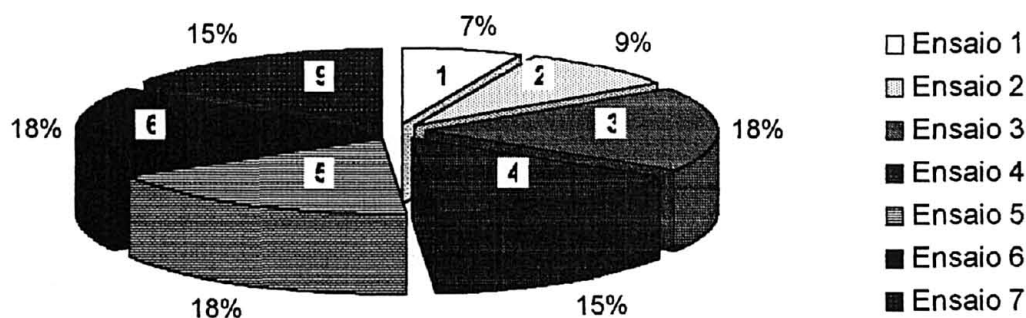


Figura 9. Resíduos gerados em 2001, na disciplina CQ406, turma A, com 32 alunos, em termos percentuais.

Tabela 4. Tipos e quantidades de resíduos gerados na disciplina Química Analítica Quantitativa; turma B, com 30 alunos.

Ensaio	Tipo e características do resíduo gerado*	Quantidade (kg)
1	Resíduo aquoso contendo $[C_4H_6(NO_2)_2]^{2-}$ e $NH_4^+$ , pH~9 Resíduo sólido contendo complexo de níquel	4,50
2	Resíduo sólido contendo $CuSO_4$	-**
3	Resíduo aquoso contendo $Na^+$ , fenolftaleína, sulfato, pH~10	10,45
4	Resíduo aquoso contendo $CH_3COO^-$ , $Na^+$ , fenolftaleína, pH~7	10,75
5	Resíduo aquoso contendo $Na^+$ , fenolftaleína, alaranjado de metila e verde de bromocresol, pH~8	13,00
6	Resíduo aquoso contendo $Na^+$ , $Cl^-$ , fenolftaleína, alaranjado de metila e verde de bromocresol, pH~8	11,50
7	Resíduo aquoso contendo $MnO_4^-$ , $MnO_2$ , pH~1	12,10
8	Resíduo aquoso contendo $CrO_4^{2-}$ , $Na^+$ , $S_2O_3^{2-}$ , ácido dehidroascórbico, $I^-$ , pH~1 Material em suspensão contendo amido	12,00
9	Resíduo aquoso contendo EDTA, $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , Trietanolamina, negro de ériocromo T, pH~9	20,0
<b>TOTAL</b>		<b>94,30</b>

\* Misturas com uma fase sólida e outra aquosa

\*\* Quantidade não significativa

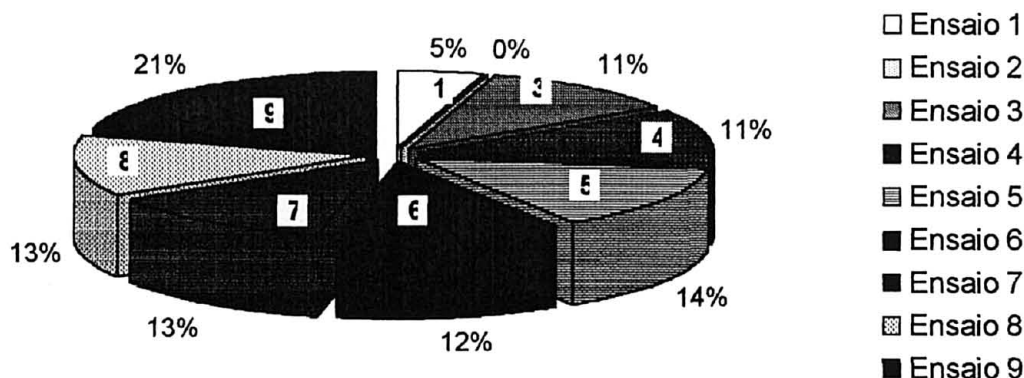


Figura 10. Resíduos gerados em 2001, na disciplina CQ406, turma B com 30 alunos, em termos percentuais.

Levando-se em conta os dados apresentados nas Tabelas 3 e 4, é possível verificar que a quantidade total de resíduos gerada na disciplina de Química Analítica Quantitativa, considerando-se as duas turmas de alunos do Curso de Química, é de aproximadamente 178 Kg. Considerando-se que as duas disciplinas atenderam a um total de 62 alunos, a quantidade de resíduo gerada por aluno, durante o ano letivo de 2001 foi de cerca de 2,9 Kg.

Comparando-se os dados contidos nas Tabelas 3 e 4 verifica-se que as quantidades totais de resíduos produzidos em cada uma das 2 turmas não diferem significativamente.

As Figuras 9 e 10 permitem que seja realizada uma comparação quando se leva em consideração as quantidades de resíduos geradas por cada ensaio, em cada uma das duas turmas de CQ406. Verifica-se, através destas Figuras, que os ensaios envolvendo gravimetria geram aproximadamente 50% da quantidade de resíduos produzida nos ensaios envolvendo volumetria.

Através da realização do inventário pôde-se observar que a produção de resíduos vinculada à disciplina de CQ406 é mais crítica no primeiro semestre. Isto se deve, basicamente, a dois aspectos. Em primeiro lugar, porque as aulas experimentais costumam estar concentradas no primeiro semestre letivo. Em segundo lugar porque além de ter um número menor de aulas práticas no segundo semestre, estas são dedicadas à realização de projetos especiais. Nestes projetos são formados grupos de 2 alunos, que desenvolvem atividades de diferentes naturezas. Como os projetos são muitas

vezes desenvolvidos pelos alunos fora dos horários habituais de aula e igualmente fora do Laboratório de Química Analítica Quantitativa, a produção de resíduos associada a este conjunto de atividades não foi inventariada. De qualquer forma, deve ser mencionado que em alguns casos a produção de resíduos em projetos especiais pode ser considerada significativa. Por exemplo, no ano de 2001, um único grupo de alunos foi responsável pela produção de aproximadamente 5 kg de resíduos aquosos.

Um aspecto importante, observado durante a coleta de dados, é que uma quantidade significativa dos resíduos gerados no laboratório de Química Analítica Quantitativa era descartada na pia, sem qualquer tratamento prévio. Este procedimento está em desacordo com as Normas para Coleta, Tratamento e Armazenamento de Resíduos Químicos da UFPR (Cunha e Grassi, 2000).

A Figura 11 mostra uma estimativa da quantidade de resíduos gerados por ano nos laboratórios de Química Analítica Qualitativa e de Química Analítica Quantitativa.

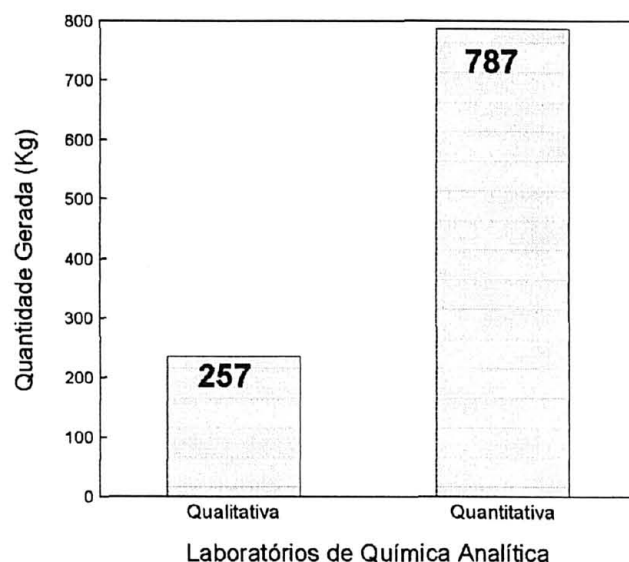


Figura 11. Estimativas da quantidade de resíduos gerados nos laboratórios de Química Analítica, no período de um ano.

Pode-se observar que as quantidades de resíduos gerados no laboratório de química Analítica Quantitativa foram superiores, ao triplo gerado no laboratório de química Analítica Qualitativa.

No IQ-UNICAMP, segundo estudo de Micaroni, são gerados 2,2 Kg de resíduos por aluno na disciplina semestral de Química Analítica Quantitativa ao passo que no DQUI-UFPR a disciplina equivalente é anual com geração de 1,6 Kg de resíduos, ou seja 69 % do que é produzido no IQ-UNICAMP.

Os resíduos gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa, conforme mostra a Tabela 2, são em sua maioria compostos de metais pesados, alguns de elevada toxicidade, misturados com tioacetamida. Nesse sentido, a continuidade deste trabalho de pesquisa deu-se na busca de medidas visando a recuperação, o tratamento, a redução de toxicidade dos resíduos. Para tanto, algumas alterações de ensaio foram avaliadas. A realização do inventário também permitiu observar que os resíduos gerados na disciplina de Química Analítica Quantitativa, embora menos impactantes que aqueles gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa, são bastante superiores em quantidade. Nesse sentido, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar alterações em algumas das práticas baseadas na estratégia de redução de escala. O tratamento de alguns resíduos, especialmente aqueles contendo indicadores, foi igualmente avaliado.

## **4.2. Química Analítica Qualitativa**

### *4.2.1. Procedimentos utilizados para a recuperação da prata*

Resíduos gerados no Laboratório de Química Analítica Qualitativa, contendo cloreto de prata, foram usados para recuperação de prata metálica, de acordo com procedimentos sugeridos por Murphy e colaboradores (1991). A recuperação de prata foi realizada utilizando, separadamente, os seguintes agentes redutores: boroidreto de sódio, formaldeído e dextrose e os rendimentos de cada um dos três procedimentos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Percentual de recuperação de prata metálica a partir de resíduo contendo 1,000 g de AgCl, empregando-se três agentes redutores.

Agente Redutor	Massa (g)	Massa de Ag (g)	Tempo de reação (min)	Rendimento (%)
NaBH <sub>4</sub>	1,000	0,723	80	96
CH <sub>2</sub> O	1,000	0,714	90	95
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1,000	0,712	15	95

Como se pode observar a partir dos dados contidos na Tabela 5, a eficiência de recuperação de prata dos métodos baseados na utilização de formaldeído e dextrose foi bastante semelhante, ou seja, de aproximadamente 95%, em relação ao rendimento esperado. Com o uso do boroidreto o rendimento foi ligeiramente superior, isto é, de 96%. Estes rendimentos são um pouco inferiores àqueles relatados por Murphy e colaboradores (1991), que obtiveram cerca de 99% de rendimento em seus respectivos experimentos.

Observa-se, no entanto, que apesar dos rendimentos não serem diferentes entre si, do ponto de vista estatístico, o tempo necessário para realizar o experimento onde se utiliza a dextrose como agente redutor foi significativamente inferior quando comparado aos tempos necessários nos experimentos empregando-se os outros dois agentes redutores. Outra vantagem associada ao uso da dextrose está relacionada ao menor custo deste reagente, em comparação com os outros dois agentes redutores. Enquanto o custo aproximado para recuperar 1 g de resíduo de cloreto de prata, usando dextrose como agente redutor é de R\$ 0,60 os custos aproximados para recuperar a mesma quantidade de resíduo usando formaldeído e boroidreto são respectivamente, R\$ 1,60 e R\$ 1,63.

A Tabela 6 apresenta uma comparação detalhada dos custos de recuperação de prata a partir dos três agentes redutores empregados. Cabe mencionar que na Tabela 5 os preços dos reagentes foram obtidos a partir do catálogo Aldrich 2002/2003.

Tabela 6. Comparação dos custos de recuperação de 1 g de prata a partir de três agentes redutores.

Agente Redutor	Reagentes	Custo do reagente por grama de AgCl recuperada (R\$)	Custo total dos reagentes por grama de AgCl recuperada (R\$)
	NaOH (0,82 g)	0,023	
Formaldeído	Formaldeído (0,6 mL)	1,05	1,60
	Acetona (25 mL)	0,53	
NaBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub> (0,3 g)	1,10	1,63
	Acetona (25 mL)	0,53	
Dextrose	NaOH (0,54 g)	0,016	0,56
	Dextrose (0,735)	0,018	
	Acetona (25 mL)	0,53	

A literatura descreve uma grande variedade de procedimentos para recuperação de prata, a partir de diferentes resíduos contendo haletos deste metal (Steed e Hayes, 1972; Foust, 1984; Murphy *et al.*, 1991; Bendassolli *et al.*, 2003; Abreu e lamamoto, 2003; Afonso *et al.*, 2003). Entretanto alguns desses métodos apresentam desvantagens quando comparados ao procedimento de recuperação de prata usando dextrose. O procedimento descrito por Steed e Hayes (1972), baseia-se na recuperação de prata a partir de uma mistura de resíduos de AgCl, Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, AgSCN, AgI, AgBr e Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Inicialmente, estes resíduos são secos a 110 °C. O resíduo seco é então misturado com uma quantidade equivalente de carbonato de potássio e a mistura resultante é submetido a uma temperatura de 1000 °C. Este método apresenta como desvantagens a formação de gases tóxicos durante a reação, o uso de altas temperaturas e o tempo de reação superior a 2 horas.



Abreu e Iamamoto (2003) recuperaram prata a partir de sais de prata, de acordo com metodologia modificada, proposta inicialmente por Foust (1984), usando zinco em pó como agente redutor em meio ácido.

Bendassolli e colaboradores (2003) trabalharam na recuperação de prata a partir de resíduos de análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), proteínas e de sulfeto volátil ácido (SVA). Estes autores avaliaram a eficiência de recuperação da prata contida nos resíduos aquosos e sólidos proveniente do processo de conversão de S-orgânico a S-sulfato. No trabalho a prata é recuperada na forma de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , para ser reutilizada no método de oxidação de S orgânico a  $\text{SO}_4^{2-}$ , objetivando a determinação de enxofre em amostras de solos e plantas. O método utilizado pelos autores possibilitou a recuperação aproximada de 98 e 89% da prata contida em resíduos aquosos e sólidos, respectivamente. O cloreto de prata foi precipitado a partir dos resíduos aquosos, mediante a adição de uma solução de NaCl (20% m/m). A separação do AgCl da solução foi realizada após 24 horas de repouso. A seguir o  $\text{Ag}_2\text{O}$  foi formado na solução, sob agitação e aquecimento de  $98^\circ\text{C}$ , mediante a adição de NaOH (5 mol  $\text{L}^{-1}$ ). A prata presente no resíduo sólido, após várias operações de solubilização, filtração e calcinação, foi precipitada e separada da solução como AgCl. Verifica-se, desta forma, que a metodologia apresentada pelos autores, é trabalhosa e específica para os resíduos das análises mencionadas.

Afonso e colaboradores (2003) também descrevem o tratamento de resíduos contendo prata, mediante a adição de NaOH, até pH 8-9 para precipitar a prata solúvel, seguida de neutralização com HCl e  $\text{HNO}_3$  concentrado. Após redução do volume da solução, tem-se a formação de um precipitado de AgCl solúvel em  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Os autores avaliaram a recuperação da prata em uma solução amoniacal. Neste caso, a redução da prata deu-se após a adição de tiosulfato de sódio à solução. Entretanto os autores não apresentam o tempo de reação e tampouco a eficiência do procedimento usado.

Existem ainda outros motivos para a recuperação de prata. Pode-se mencionar que a prata é um metal com risco de escassez, recebendo inclusive atenção dos órgãos de comunicação (Bendassolli *et al.*, 2003). Outro motivo importante é que o aporte deste metal sem critério no meio ambiente

representa risco para organismos aquáticos e terrestres (Gorsuch e Klaine, 1998). Um último motivo a ser considerado é de natureza econômica, uma vez que o custo aproximado de 1 kg de  $\text{AgNO}_3$  (Sigma 99%) é de R\$ 2.827,80 e este reagente é muito utilizado nos próprios laboratórios de Química Analítica Qualitativa e Química Geral. Além de uma possível economia de recursos financeiros, a recuperação também pode ter um objetivo de caráter pedagógico, pois coloca o estudante em contato com uma prática pouco usual em seu processo de formação.

Neste trabalho ficou demonstrado que a redução da prata com dextrose pode ser realizada de forma bastante eficiente. O procedimento é simples, de baixo custo e pode ser concluído rapidamente, exigindo um tempo de aquecimento de apenas 15 min. Devido a todas estas características, pode inclusive ser utilizado pelos próprios estudantes, durante o transcorrer de uma aula prática nos moldes daquelas ministradas na disciplina de Química Analítica Qualitativa, isto é, com duração de duas horas.

#### *4.2.2. Tratamento de resíduos gerados na separação e identificação de cátions do grupo V*

O experimento de separação e identificação dos cátions do grupo V, conforme apresentado por Baccan e colaboradores (1991), caracteriza-se pela geração de resíduos contendo metais com elevado potencial de impacto ambiental. Dentro desse contexto, foi avaliada neste trabalho uma estratégia que pudesse viabilizar o tratamento dos mesmos, visando minimizar a sua toxicidade.

Estes resíduos contêm íons prata, cromo (VI), mercúrio e chumbo. Estes resíduos receberam tratamento, mediante a precipitação dos metais com o objetivo de adequar a fase aquosa, conforme exigido pela legislação CONAMA 20/86, de maneira que fosse possível descartá-la na pia. O tratamento realizado foi o seguinte: precipitação da prata (I) chumbo (II) e mercúrio (I), mediante a adição de HCl concentrado, seguida de filtração do sólido gerado. Ao resíduo aquoso contendo  $\text{CrO}_4^{2-}$  foi adicionada uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , com a finalidade de reduzir os íons, Cr (VI) a Cr (III). Em seguida adicionou-se NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com o objetivo de precipitar o

crômio na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , após o que o sólido formado foi novamente separado por filtração.

Visando avaliar a eficiência do processo de tratamento, foram feitas determinações dos metais prata (I), chumbo (II), mercúrio (II) e crômio (VI), tanto no resíduo aquoso bruto quanto naquela solução gerada após o tratamento. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados de Análises do resíduo do grupo V, antes e após tratamento.

Espécie	Valores obtidos ( $\text{mg L}^{-1}$ )		Valores máximos admissíveis* ( $\text{mg L}^{-1}$ )
	Resíduo Bruto	Resíduo Tratado	
Prata	0,260	0,280	0,100
Mercúrio	21,3	< 0,002	0,010
Crômio (IV)	11,0	<0,250	0,500
Chumbo	45,8	0,046	0,500

\* Resolução CONAMA20/86

Na Tabela 7 observa-se que o teor de chumbo no resíduo bruto, determinado por Espectroscopia de Absorção Atômica, foi de  $45,8 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de chumbo no resíduo tratado foi determinada pelo método de adição de padrão e análises de Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (VRAPD). A Figura 12 mostra a curva de adição de padrão obtida para determinação de chumbo por VRAPD .

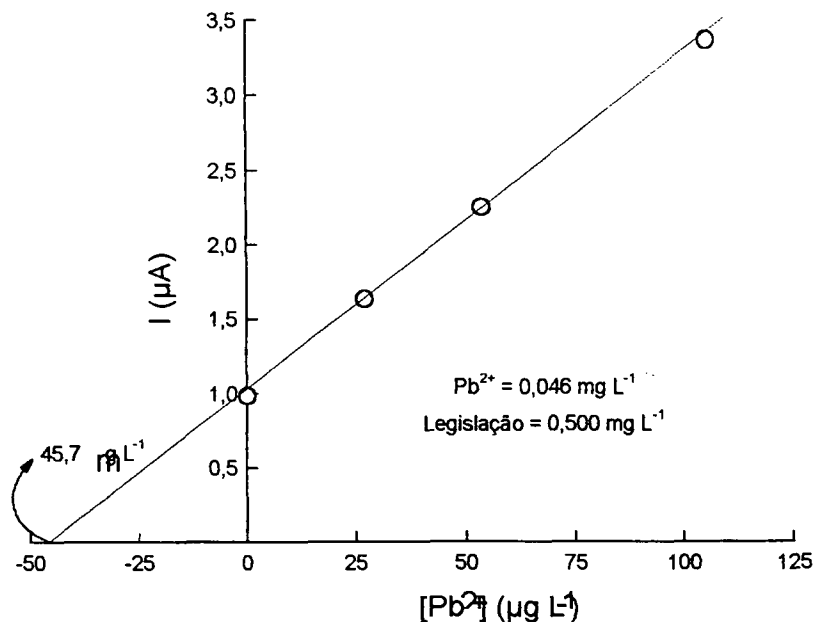


Figura 12. Curva de adição de padrão obtida através de medidas voltamétricas para determinação de chumbo no resíduo tratado

A concentração determinada no resíduo tratado foi de  $0,046 \text{ mg L}^{-1}$ . A resolução CONAMA 20/86 estabelece que a concentração máxima admissível para o chumbo em efluentes é de  $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ . Pode-se observar, portanto, que o tratamento sugerido para redução do teor de chumbo no resíduo bruto foi eficiente, uma vez que atendeu as especificações da legislação. Os resultados obtidos indicam ainda que a concentração de chumbo na fase aquosa sofreu uma redução de cerca de 99% após o tratamento do resíduo bruto. Estes dados mostram que o resíduo tratado pode ser descartado na pia. Afonso e colaboradores (2003) mencionam uma completa precipitação do chumbo ao tratar resíduos de laboratório pela adição de hidróxido de sódio até pH 7. Entretanto, os autores não apresentam os valores referentes à concentração deste metal em solução após o tratamento.

A determinação de cromo (VI) no resíduo bruto foi obtida através de medidas espectrofotométricas na região do visível empregando-se difenilcarbazida como agente complexante. Na Figura 13 são mostrados os espectros de absorção para o complexo formado entre o cromo (VI) e a difenilcarbazida em diferentes concentrações do metal.

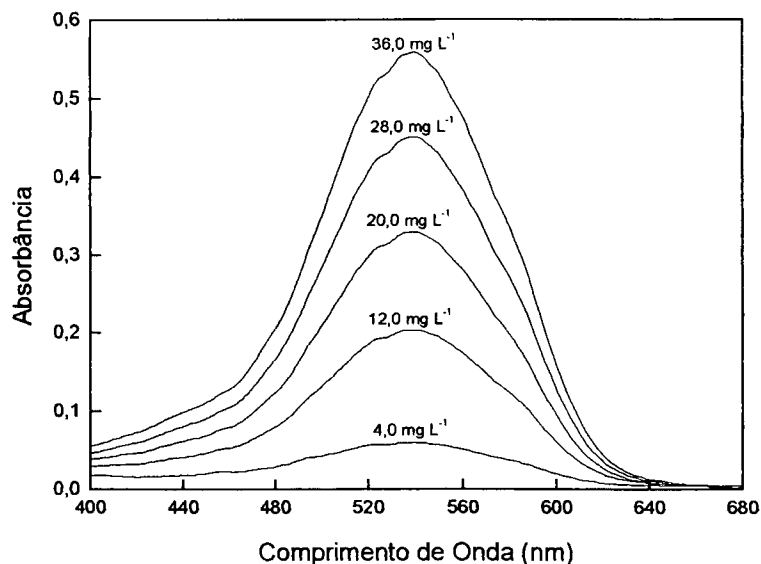


Figura 13. Espectros de absorção na região do visível para o complexo formado entre o cromo e a difenilcarbazida em diferentes concentrações de Cr (VI)

A partir dos espectros apresentados na Figura 13 foi construída uma curva analítica na qual são avaliadas a absorção máxima do complexo, em 540 nm, em função da concentração de cromo (VI). A curva analítica utilizada para determinação da concentração de Cr (VI) encontra-se na Figura 14.

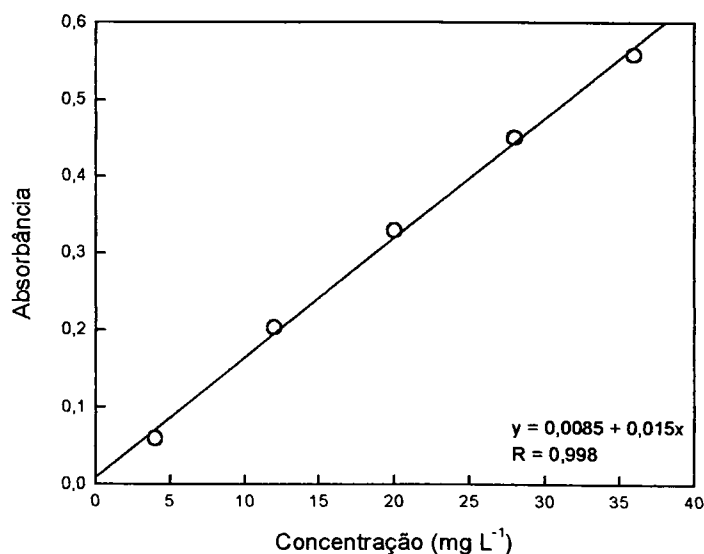


Figura 14. Curva analítica construída para determinação de Cr (VI).

Amostras dos resíduos bruto e tratado foram avaliadas quanto ao teor de cromo através da curva analítica apresentada na Figura 14. Para o resíduo bruto, a concentração deste metal foi de  $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que no resíduo tratado a concentração de cromo ficou abaixo do limite de detecção da técnica, estimado em  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$  (Lunn e Sansone, 1989). Estes resultados evidenciam que o tratamento proposto proporcionou uma remoção de aproximadamente 96% do cromo (VI) presente na fase aquosa. Esta redução nos níveis de Cr (VI) é bastante significativa e atende também a legislação vigente, uma vez que a concentração máxima admissível para o cromo hexavalente em efluentes é de  $0,500 \text{ mg L}^{-1}$  segundo a resolução CONAMA 20/86.

Os principais fatores que podem influenciar o tratamento de resíduos contendo cromo são pH, tipo de base, tipo de agente redutor, velocidade de adição dos reagentes, agitação, tipo de floculante e tempo de decantação. (Tunay *et al.*, 1994; Patterson, *et al.*, 1994; Landgrave, 1995; Almeida e Boaventura, 1997; Rossini *et al.*, 1999).

Lunn e Sansone (1989) trataram resíduos de laboratório contendo cromo empregando hidróxido de magnésio para neutralizar a acidez seguida da adição de metabissulfito de sódio para reduzir íons Cr (VI) à Cr (III). Neste procedimento, o hidróxido de magnésio leva à formação de precipitados mais fáceis de se filtrar em comparação aos precipitados formados a partir da adição de hidróxidos de potássio ou sódio que favorecem a formação de precipitados gelatinosos e, conseqüentemente, mais difíceis de serem separados. Os autores determinaram as concentrações de Cr (VI) no resíduo tratado pelo método espectrofotométrico da difenilcarbazida e encontraram valores inferiores ao limite de detecção da técnica ( $0,250 \text{ mg L}^{-1}$ ). Este resultado mostrou-se semelhante ao obtido nesta dissertação.

Os procedimentos adotados por Afonso e colaboradores (2003) para o tratamento de resíduos contendo cromo, foram baseados na adição controlada de carbonato de cálcio, para aumentar o pH da solução, e carbonato de sódio para reduzir o Cr (VI) a Cr (III) e ainda consumir íons  $\text{H}^+$  do meio. Entretanto, após o tratamento destes resíduos, não é apresentada a concentração remanescente de Cr (VI) na fase aquosa. Os autores mencionam a necessidade de se utilizar reagentes sólidos, pois o tratamento de resíduos a

partir da adição de soluções de base, redutor e água poderia gerar quantidades até 20 vezes superiores ao volume inicial do resíduo.

Com base nos dados contidos na Tabela 7, pode-se observar que a concentração de mercúrio no resíduo tratado foi menor que o limite de detecção do método utilizado, ou seja,  $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ . Considerando que a concentração de mercúrio no resíduo bruto era de  $21,30 \text{ mg L}^{-1}$ , o tratamento de remoção de metais apresentou uma elevada eficiência, proporcionando uma redução de mais de 99,99% nos teores deste metal no resíduo tratado. Este comportamento assume uma considerável importância, pois os resíduos contendo mercúrio não podem ser co-processados em fornos de cimento (Cunha, 2001).

A concentração de prata do resíduo bruto foi de  $0,26 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que no resíduo tratado foi de  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ , como pode ser observado na Tabela 7. Estes dados indicam que não houve remoção de prata no resíduo, Micaroni (2001) realizou tratamento semelhante ao proposto nesta dissertação, com exceção de que durante o tratamento dos resíduos foi avaliado o efeito da adição de  $\text{FeCl}_3$ , como agente floculante, para a remoção de prata e cromo. Ao tratar resíduos provenientes da determinação de cloretos pelo método de Mohr, a autora observou, em experimentos iniciais, que os teores médios de prata e cromo no resíduo tratado foram de 2,7 e 2,9  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, para o tratamento conduzido sem a adição de floculante, enquanto que com a adição do floculante, as concentrações destes metais foram de 0,2 e 0,9  $\text{mg L}^{-1}$ . Neste caso a adição de floculante proporcionou uma remoção de metais superior a 70%. Nesta dissertação a permanência da prata na fase aquosa após o tratamento com HCl pode ter sido consequência da ocorrência de prata coloidal, que não pôde ser removida pela filtração.

Após otimização dos experimentos, Micaroni (2001) relatou uma maior eficiência para remoção de prata e cromo, obtendo concentrações médias de 0,017 e 0,753  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, para o tratamento sem adição de  $\text{FeCl}_3$  enquanto que com a adição do agente floculante as concentrações médias de prata e cromo no resíduo tratado foram de 0,032 e 0,217  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Ao comparar os valores encontrados por Micaroni (2001) com os relatados nesta dissertação, pode-se observar que a concentração de prata no

resíduo tratado é superior ao valor encontrado pela autora, enquanto que a concentração de cromo (VI) mostrou-se semelhante ao valor determinado pela autora. Deve-se levar em consideração, no entanto, que a concentração de cromo determinada pela pesquisadora refere-se ao teor de cromo total. É interessante mencionar que no trabalho realizado por Micaroni (2001) o procedimento otimizado de remoção de prata e cromo foi realizado por um grupo de alunos. Entretanto, a concentração média de prata obtida pelos alunos foi de  $0,47 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, superior à determinada nesta dissertação.

Trabalhos recentes (Abreu e Yamamoto, 2003; Afonso *et al.*, 2003; Amaral *et al.*, 2001) descrevem a recuperação de prata como uma forma de tratamento de resíduos de laboratório, no entanto, estes trabalhos não apresentam os níveis do metal na fase aquosa após o procedimento de recuperação. Afonso e colaboradores (2003) mencionam que a concentração de mercúrio e cromo, após o procedimento de recuperação da prata, atingem valores inferiores a  $0,01$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Pode-se observar que o teor de mercúrio no resíduo tratado é semelhante ao determinado nesta dissertação, enquanto que, a concentração de cromo determinada pelos autores é superior à apresentada nesta dissertação.

Como já foi mencionado anteriormente, o descarte de efluentes é regulamentado no Brasil pela resolução CONAMA 20/86. Este documento estabelece os valores máximos admissíveis para algumas substâncias potencialmente tóxicas em efluentes de qualquer fonte poluidora. Entretanto, estudos recentes demonstram que o simples enquadramento de um efluente segundo a legislação vigente não é suficiente para a avaliação sua toxicidade frente à biota, uma vez que podem existir processos sinérgicos e, ou antagônicos entre as substâncias presentes no meio (Damato *et al.*, 2000). Neste sentido, testes de toxicidade frente a organismos e microorganismos representam uma ferramenta importante para o conhecimento da verdadeira consequência do descarte de efluentes para a biota.

Neste trabalho, ensaios de toxicidade aguda frente a *Artemia Salina* (Siqueira, 1982; Meyer *et al.*, 1982; Lieberman, 1999; Siqueira *et al.*, 2001) foram realizados com os resíduos bruto e tratado, gerados na separação e identificação dos cátions do grupo V.



O ensaio de toxicidade frente a *Artemia Salina* é um procedimento simples, rápido e de baixo custo. Tem sido amplamente utilizado para avaliar a toxicidade aguda em resíduos de pesticidas (Michael *et al.*, 1956; Brown e Wildman, 1968), micotoxinas (Brown e Wildman, 1968; Engwilmot e Martin, 1979), extratos de plantas, produtos naturais, íons metálicos, aditivos químicos, entre outros (Lieberman, 1999).

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para o teste de toxicidade aguda do efluente bruto frente a *Artemia Salina*.

Tabela 8. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos após teste de toxicidade com o resíduo bruto do grupo V.

Número de diluições	Organismos depositados	Organismos vivos	Organismos mortos
10	11	0	11
100	11	0	11
1000	11	4	7

Com base nos resultados apresentados na Tabela 8 observa-se que, para diluições em 10 e 100 vezes, o resíduo apresentou uma elevada toxicidade para a *Artemia Salina*. Neste caso, todos os organismos presentes no meio não sobreviveram após 24 horas. Para a diluição do resíduo em 1000 vezes, observou-se uma taxa de mortalidade de aproximadamente 64%. A partir dos dados obtidos neste teste de toxicidade do resíduo bruto frente a *Artemia Salina*, pôde-se calcular o valor de DL<sub>50</sub> utilizando-se o método Probitos de análise descrito por Finney (1974). O valor de DL<sub>50</sub> representa a dose necessária para causar a morte de 50% dos organismos em um determinado substrato. Para o resíduo bruto o valor obtido para DL<sub>50</sub> foi 1962. Este valor significa que metade dos organismos presente no meio é morta quando o resíduo é diluído em 1962 vezes. Pelos resultados obtidos pode-se estimar que a concentração de resíduo bruto letal para metade dos organismos testados é de, aproximadamente, 510 ppm (v/v).

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para o teste de toxicidade aguda do efluente tratado frente a *Artemia Salina*.

Tabela 9. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos após teste de toxicidade com o resíduo tratado do grupo V.

Número de diluições	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
5	11	11	0
10	10	10	0
20	09	09	0

Na Tabela 9, pode-se observar que no teste de toxicidade com o resíduo obtido após o tratamento de remoção de metais, todos os organismos depositados nas soluções diluídas em 5, 10 e 20 vezes, permaneceram vivos após 24 horas. Estes resultados indicam que o tratamento proposto para a remoção de metais foi eficiente para a remoção da toxicidade apresentada pelo resíduo bruto. É importante salientar que, embora a prata não tenha sido removida do resíduo bruto, a concentração remanescente parece não ter sido suficiente para causar a morte dos organismos testados.

Os testes de toxicidade para os resíduos bruto e tratado indicaram que o tratamento dos efluentes gerados durante as aulas práticas de separação e identificação de cátions do grupo V mostrou-se eficiente, uma vez que no resíduo tratado não foi constatada toxicidade frente a *Artemia Salina*. Além disso, a remoção dos metais mercúrio, chumbo e crômio foi suficiente para o enquadramento do resíduo segundo a resolução CONAMA 20/86. Entretanto, a concentração da prata no resíduo tratado foi superior ao valor máximo admissível estabelecido pela mesma resolução. Desta maneira, o resíduo gerado após o tratamento não pôde ser descartado diretamente na pia.

Uma grande quantidade de resíduos provenientes das aulas práticas de separação e identificação dos cátions do grupo V encontra-se estocada no departamento de Química da UFPR, aguardando destinação final. Com o objetivo de diminuir a quantidade de resíduos que são gerados durante estas aulas, algumas modificações no experimento foram sugeridas.

#### 4.2.3. Modificação do experimento de separação dos cátions do grupo V

Os resíduos gerados no Departamento de Química da UFPR têm sido, em sua maioria, enviados para co-processamento em forno de cimento (Cunha, 2001). Embora esta atividade seja responsável pelo tratamento de resíduos contendo uma grande diversidade de constituintes, alguns metais não podem ser co-processados. Por exemplo, não podem ser tratados através do co-processamento, resíduos contendo sais de mercúrio, cádmio e tálio, entre outros, pois estes são volatilizados quantitativamente durante este processamento. Desta forma, torna-se importante segregar e concentrar correntes de resíduos de modo a tornar a atividade gerenciadora viável dos pontos de vista técnico e financeiro.

Resíduos gerados a partir do experimento de separação e identificação dos cátions do grupo V contêm uma mistura de espécies na forma sólida, entre elas Hg, HgNH<sub>2</sub>Cl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCrO<sub>4</sub> e AgCl e igualmente resíduos de Ag (I), Cr (VI), entre outros, presentes na fase aquosa. Devido ao fato de conterem espécies mercuriais, estes resíduos não podem ser encaminhados para o co-processamento, permanecendo estocados no DQUI.

Para evitar esta situação, uma pequena modificação no experimento de separação e identificação dos cátions do grupo V está sendo proposta, neste trabalho. A modificação consiste no uso de tioacetamida em lugar do cromato de potássio na precipitação do chumbo, conforme descrito na parte experimental desta dissertação. Além disso, os resíduos sólidos são separados previamente sendo, portanto, segregados em 3 diferentes correntes, ou seja, uma primeira contendo cloreto de prata, uma segunda contendo sulfeto de chumbo e uma terceira contendo mercúrio. Existe ainda uma quarta corrente de resíduos, ou seja, aqueles presentes na fase aquosa.

Após a realização do experimento para separação dos resíduos segundo a modificação descrita no parágrafo anterior e, considerando um total de 55 alunos, as seguintes quantidades dos resíduos PbS, AgCl e Hg<sup>0</sup> + HgNH<sub>2</sub>Cl, foram respectivamente estimadas: 0,95 g, 0,56 g e 0,54 g. Desta forma, após a adoção da segregação em diferentes correntes, esta prática geraria apenas 2,1 g de resíduos sólidos. Sem a separação prévia das 3 correntes contendo resíduos sólidos a quantidade total de resíduos seria de cerca de 935 g, ou seja, uma redução 99,8% na quantidade gerada. A coleta

seletiva dos resíduos, como sugerida acima, poderia ainda viabilizar a recuperação de prata metálica a partir de resíduos de AgCl durante as aulas práticas realizadas no Laboratório de Química Qualitativa.

A aula prática de separação e identificação de cátions do grupo V é realizada anualmente por nove turmas diferentes. Considerando que estas turmas gerem a mesma quantidade de resíduos, pode-se estimar uma produção total de 5,04 g de AgCl. Após experimentos de recuperação do metal, esta quantidade de resíduo pode gerar aproximadamente 3,2 g de prata metálica. A prata recuperada pode ainda ser utilizada para a síntese de 4,5 g de AgNO<sub>3</sub> (Foust, 1995). Levando-se em consideração que o custo aproximado para a recuperação de prata metálica a partir de 1 g de AgCl é de R\$ 0,56, seriam, necessários R\$ 2,83 para a recuperação de 5,04 g de AgCl. Ao considerar que o custo de 4,5 g de AgNO<sub>3</sub> é de cerca de treze reais estima-se uma economia anual de aproximadamente dez reais a partir deste procedimento de segregação e recuperação de resíduos contendo prata. Cabe mencionar, no entanto que o custo relacionado ao ácido nítrico gasto durante o experimento, assim como a perda de parte do AgCl no papel de filtro, não foram levados em consideração nestes cálculos.

Embora a recuperação da prata não seja economicamente atrativa, este procedimento poderia ser realizado pelos próprios alunos, inserindo um componente educacional ao processo de recuperação de resíduos e de preservação do metal (Murphy *et al.*, 1991; Kuya, 1993; Nash *et al.*, 1996).

#### 4.2.4. Degradação de resíduos contendo tioacetamida

A tioacetamida é uma substância orgânica bastante comum em experimentos de identificação de metais em disciplinas de Química Analítica Qualitativa. É utilizada, principalmente, como agente precipitante de metais em substituição ao sulfeto de hidrogênio que foi durante muito tempo usado para este fim. O grande inconveniente do uso do H<sub>2</sub>S está relacionado a sua elevada toxicidade e também ao forte odor que é liberado no meio. A tioacetamida se hidrolisa em praticamente toda a faixa de pH, sendo que a intensidade da hidrólise é maior com o aumento da temperatura.

As equações de hidrólise da tioacetamida, em meio ácido, neutro e básico são mostradas abaixo:

Em meio ácido,



Em meio neutro,



Em meio básico,



A tioacetamida apresenta algumas vantagens frente ao uso do sulfeto de hidrogênio para a precipitação de metais. Como pôde ser observado nas equações anteriores, a hidrólise da tioacetamida produz  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{S}^{2-}$  na própria solução. Assim, é minimizado o efeito tóxico e o odor desagradável do sulfeto de hidrogênio, uma vez que pequenas quantidades deste gás escapam do recipiente de reação para poluir o laboratório. A utilização da tioacetamida também dispensa o uso de geradores de  $\text{H}_2\text{S}$  (Baccan *et al.*, 1991). Além disso, precipitação homogênea dos sulfetos metálicos, forma cristais que são mais fáceis de filtrar em comparação com os precipitados coloidais normalmente obtidos pela passagem de uma corrente gasosa de  $\text{H}_2\text{S}$  (Baccan *et al.*, 1991).

A tioacetamida pode ser utilizada no lugar do  $\text{H}_2\text{S}$  sem qualquer tipo de modificação no procedimento analítico.

Embora a tioacetamida apresente uma toxicidade inferior ao  $\text{H}_2\text{S}$ , ela também é considerada substância irritante e perigosa se inalada. Dependendo do nível de exposição, pode causar danos irreparáveis ao fígado (Spira e Raw, 2000) ou até mesmo câncer. Em caso de ingestão pode ser fatal.

Para se avaliar a toxicidade da tioacetamida foram realizados testes de toxicidade aguda frente a *Artemia Salina*. Na Tabela 6 são apresentados os resultados para os ensaios conduzidos em diferentes concentrações de tioacetamida.

Tabela 10. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos após teste de toxicidade com soluções de tioacetamida.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos mortos
3000	11	0	11
1500	12	0	12
1200	11	0	11
750	08	0	08
600	10	0	10
150	10	08	02
80	12	06	06

Com base nos resultados apresentados na Tabela 10 pode-se observar que concentrações de tioacetamida superiores a 600 mg L<sup>-1</sup> possuem uma elevada toxicidade para a *Artemia Salina*. Neste caso, todos os organismos presentes no meio não sobreviveram após 24 horas. A partir dos dados obtidos durante o teste de toxicidade frente a *Artemia Salina* foi calculado o valor de DL<sub>50</sub> utilizando-se o método descrito por Finney (1974). O valor de DL<sub>50</sub> para a tioacetamida em *Artemia Salina* foi de 130 mg L<sup>-1</sup>, ou 1,73 mmol L<sup>-1</sup>, para um intervalo de confiança de 95%. Este valor encontra-se dentro da faixa de concentração obtida para outros organismos. A DL<sub>50</sub> para algumas espécies de peixes é de, aproximadamente, 50 mg L<sup>-1</sup> enquanto que para ratos pode chegar até a 300 mg L<sup>-1</sup>.

A avaliação da toxicidade da tioacetamida frente a *Artemia Salina* mostrou que a presença desta substância em efluentes pode provocar efeitos deletérios para a biota. A eliminação da toxicidade causada pela tioacetamida pode ser obtida através de procedimentos que visam degradar total, ou parcialmente, a substância. Para tanto, foram conduzidos experimentos visando a degradação e a eliminação da toxicidade causada pela presença de tioacetamida em resíduos gerados no Laboratório de Química Analítica Qualitativa.

A concentração de tioacetamida em solução pode ser obtida através de espectros de absorção molecular na região do ultravioleta. Para se determinar a concentração desta substância nos resíduos gerados, foram preparadas

soluções de tioacetamida em concentrações que variaram entre 1,0 e 20 mmol L<sup>-1</sup>. Os espectros de absorvância na região do ultravioleta para estas soluções são apresentados na Figura 15.

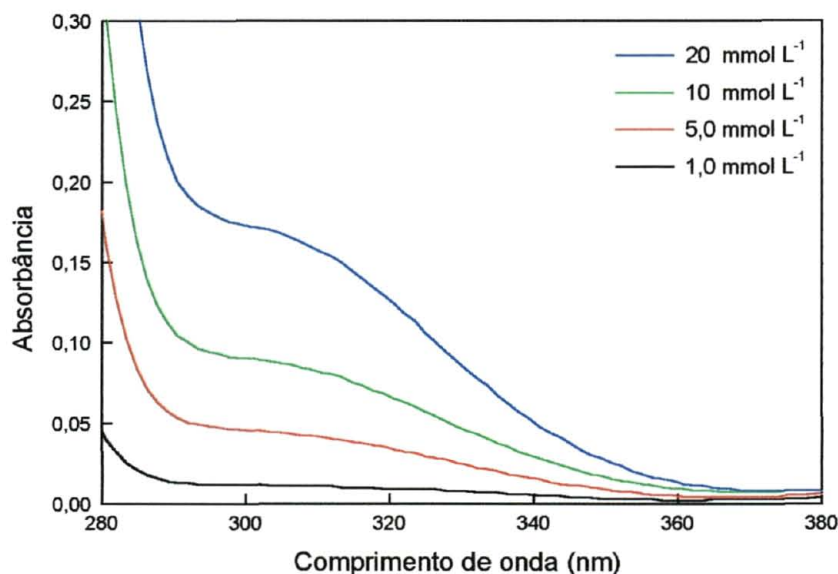


Figura 15. Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta para soluções 1,0; 5,0; 10 e 20 mmol L<sup>-1</sup> de tioacetamida

Pode-se observar na Figura 15 que a faixa espectral que compreende os comprimentos de onda entre 280 e 380 nm pode ser utilizada para determinação da concentração de tioacetamida segundo a Lei de Beer-Lambert, uma vez que parece existir uma relação direta entre absorvância e concentração de tioacetamida em solução. Com base nestas observações, foi construída uma curva analítica com os valores de absorvância em 312 nm em função das concentrações de tioacetamida em solução. Esta curva analítica pode ser visualizada na Figura 16.

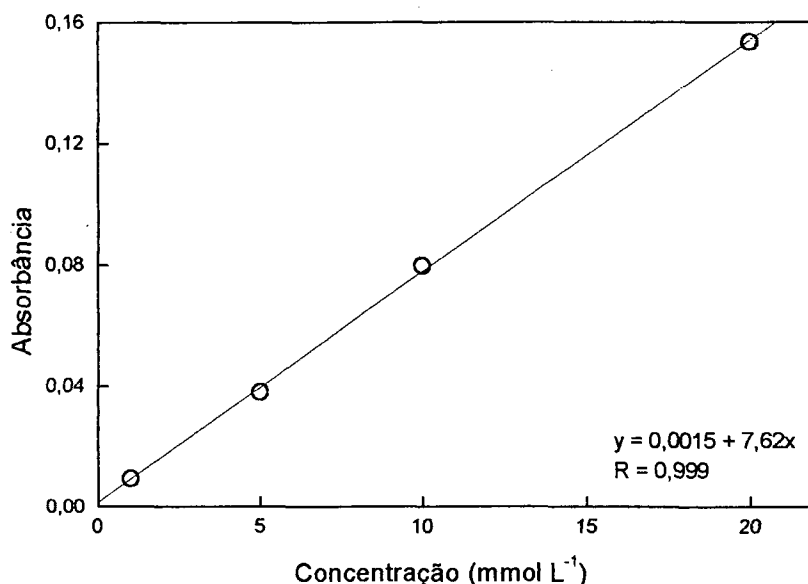


Figura 16. Curva analítica para a determinação da concentração de tioacetamida construída a partir da absorbância máxima em 312 nm

A curva analítica construída a partir de soluções conhecidas de tioacetamida apresentou um excelente coeficiente de correlação (0,999) e foi utilizada para determinação da concentração de tioacetamida em resíduos gerados no Laboratório de Química Analítica Qualitativa.

Efluentes contendo tioacetamida podem ser tratados por meio da hidrólise da substância em meio ácido. Para tanto, torna-se necessário apenas reduzir o pH para um valor menor que 2 e ferver a solução até a redução de 50% do volume inicial. Outra alternativa viável para a degradação de tioacetamida lança mão de processos oxidativos avançados mediante a fotocatalise homogênea empregando-se o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este processo tem aparecido como uma excelente opção para a degradação de substâncias orgânicas em resíduos aquosos por apresentar, normalmente, elevada eficiência na degradação de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, promovendo completa mineralização de compostos tóxicos resistentes á degradação via processos químicos e biológicos convencionais. A eficiência do tratamento de resíduos contendo tioacetamida foi avaliada por ambos os métodos citados acima.



Para se avaliar a eficiência do tratamento de resíduos em meio ácido, cerca de 200 mL do resíduo contendo tioacetamida foi acidificado empregando-se HCl concentrado até  $\text{pH} < 2$ . Em seguida, a solução foi mantida sob aquecimento até ebulição durante cerca de 1,5 h. A eficiência da degradação foi acompanhada através da medida de absorbância na região do ultravioleta, como pode ser visualizado na Figura 17.

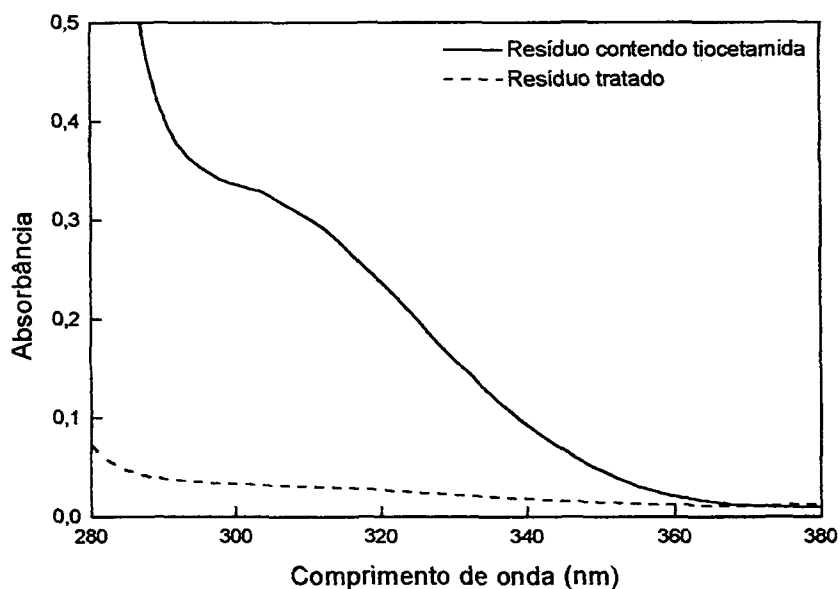


Figura 17. Espectro de absorção na região do ultravioleta, para resíduo contendo tioacetamida antes e após degradação por aquecimento em meio ácido.

Com base nos espectros de absorção molecular na região espectral de 280 a 380 nm, pode-se observar que o tratamento em meio ácido mostrou-se eficiente para a degradação do resíduo contendo tioacetamida. Utilizando-se a curva analítica apresentada na Figura 16 foram calculados os valores de concentração para o resíduo bruto e para o resíduo tratado. A concentração de tioacetamida presente no resíduo bruto foi de  $38,1 \text{ mmol L}^{-1}$ , ou seja,  $2870 \text{ mg L}^{-1}$ . Após o tratamento por aquecimento em meio ácido foi verificado um valor de  $2,95 \text{ mmol L}^{-1}$ , cerca de  $220 \text{ mg L}^{-1}$ . Estes resultados indicam uma eficiência de mais de 92% para a degradação de resíduos contendo tioacetamida. O maior inconveniente associado a este método relaciona-se à formação de substâncias voláteis de enxofre, provavelmente ácido sulfídrico, que podem

provocar fortes odores no ambiente de trabalho, além de constituir em um importante poluente atmosférico.

Com o objetivo de verificar a eficiência da degradação da tioacetamida por fotocatalise homogênea, usando o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma solução de tioacetamida 20 mmol L<sup>-1</sup> foi submetida a fotodegradação, utilizando um reator fotoquímico (UV LAB EL 10/002 - Umex) ativado por microondas. A fotodegradação desta solução foi acompanhada por espectros de absorbância na região do UV-visível. O tempo total de irradiação da solução foi de 240 s, porem foram obtidos espectros da solução a cada 30 s para se observar o comportamento cinético da degradação. Na Figura 18 são apresentados os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta para uma solução 20 mmol L<sup>-1</sup> de tioacetamida. São mostrados apenas os espectros obtidos no tempo zero e após 90, 150, 180 e 240 s.

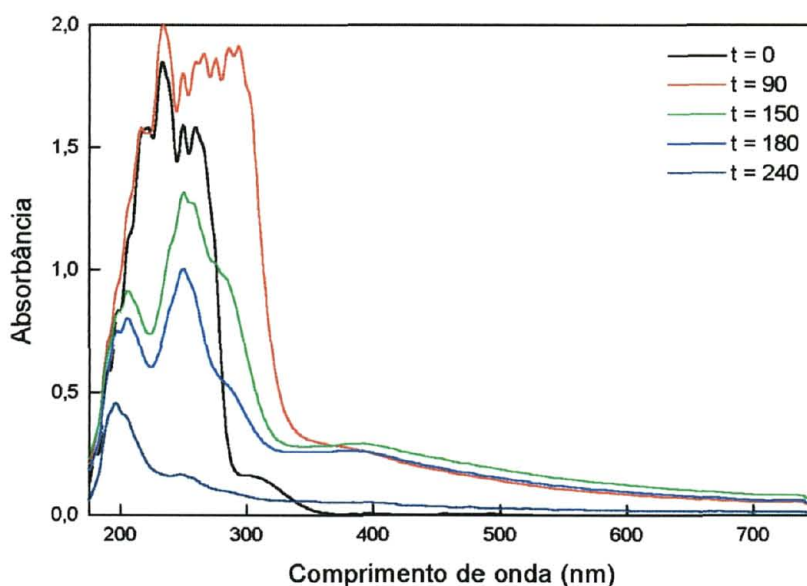


Figura 18. Espectros de absorção na região UV-visível, para uma solução 20 mmol L<sup>-1</sup> de tioacetamida, obtidos durante fotodegradação assistida por microondas

Os espectros obtidos nos outros intervalos de tempo foram omitidos para melhor visualização dos resultados. Pode-se observar que após 240 s, existe uma redução significativa do sinal analítico em toda a faixa espectral avaliada, ou seja, entre 175 e 750 nm. Observa-se ainda que em 90 s, existe a formação de subprodutos que absorvem fortemente na região do espectro

compreendida entre os comprimentos de onda de 260 a 360 nm. Este comportamento foi observado nos intervalos de tempo de 30, 60, 90 e 120 s. Por este motivo, não foi possível calcular a concentração de tioacetamida durante a fotodegradação, uma vez que a curva analítica apresentada na Figura 15 refere-se à absorbância máxima em 312 nm. Para se avaliar a cinética de fotodegradação da tioacetamida, foram calculadas as áreas referentes aos espectros obtidos entre 175 e 750 nm em todos os intervalos de tempo avaliados. A Figura 19 mostra a cinética de degradação da solução de tioacetamida com base no cálculo das áreas dos espectros obtidos em intervalos de 30 s de irradiação.

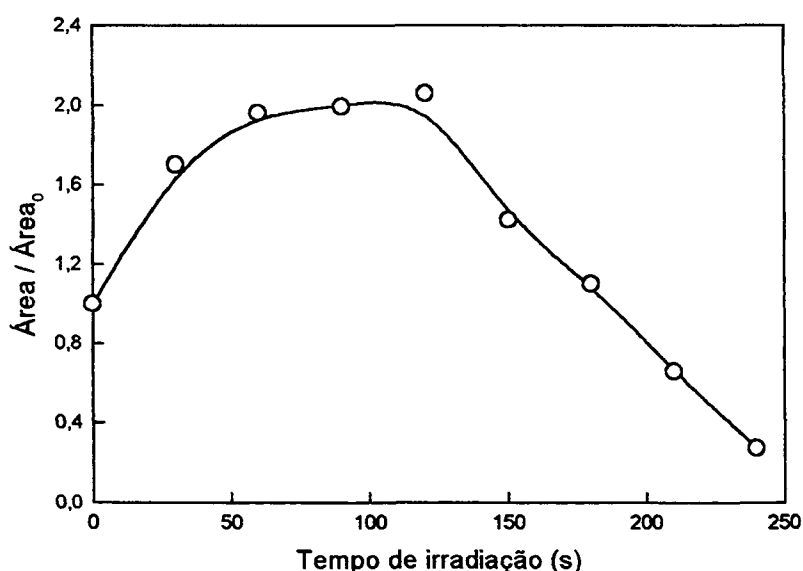


Figura 19. Cinética de degradação de uma solução 20 mmol L<sup>-1</sup> de tioacetamida com base no cálculo das áreas dos espectros de absorção molecular na região entre 175 e 750 nm

Na Figura 19 são mostradas as razões entre a área do espectro de absorção molecular obtido em cada intervalo de tempo e a área obtida no tempo zero (Área<sub>0</sub>). Pode-se observar que logo após o início da fotodegradação, e até cerca de 120 s, existe um aumento considerável na área relativa dos espectros de absorção. Este aumento da área relativa deve-se, provavelmente, a formação de intermediários de cadeia conjugada que absorvem fortemente na região do ultravioleta. Neste intervalo de tempo também foi observado um aumento de absorção em toda a faixa espectral do visível como pode ser observado na Figura 18, para o intervalo de tempo de 90

s. A partir de 120 s, a área relativa começa a decair de forma linear. Neste momento, o processo de fotocatalise homogênea parece ser mais efetivo para a degradação de compostos que absorvem, preferencialmente, na região do ultravioleta. Em 240 s tem-se a redução de cerca de 80% da área relativa.

A fotodegradação da tioacetamida mostrou-se bastante eficiente para a redução do sinal analítico em toda a região do UV-visível. Neste caso, estima-se uma degradação de cerca de 80% do composto alvo após 240 s de irradiação da amostra. Entretanto, neste processo também foi verificada a presença de fortes odores, provavelmente relativos à formação de compostos voláteis de enxofre. Para a degradação da tioacetamida conduzida sob aquecimento em meio ácido foi observada uma redução de, aproximadamente, 92% do sinal característico do composto em 1,5 h. Apesar do elevado tempo, este resultado mostra que o aquecimento em meio ácido é um procedimento eficaz para a degradação de soluções residuais contendo tioacetamida. É importante observar, entretanto, que a concentração de tioacetamida remanescente, ou seja, 220 mg L<sup>-1</sup>, pode ser ainda considerada tóxica. O valor de DL<sub>50</sub> para a tioacetamida frente a *Artemia Salina*, calculado a partir dos dados apresentados na Tabela 10, foi de 130 mg L<sup>-1</sup>. Por este motivo, novos testes foram realizados para se verificar a toxicidade do resíduo submetido à degradação sob aquecimento em meio ácido.

Os testes de toxicidade frente a *Artemia Salina* foram realizados com o resíduo bruto, contendo metais provenientes das aulas prática de identificação de cátions dos grupos I, II, III, IV e V; com o resíduo tratado para remoção de metais e, em seguida, com o resíduo submetido ao tratamento por aquecimento em meio ácido. Os resultados obtidos para os ensaio de toxicidade com o resíduo bruto encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos com o resíduo contendo cátions dos grupos I, II, III, IV, V e tioacetamida.

Diluições	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
5	11	0	11
10	09	0	09
20	10	0	10

Na Tabela 11 observa-se que todos os organismos depositados nas soluções diluídas em 5, 10 e 20 vezes, foram mortos após 24 horas. Este resultado indica que o resíduo bruto contendo tioacetamida e cátions dos grupos I, II, III, IV e V apresentou uma elevada toxicidade frente aos organismos de *Artemia Salina*.

Devido à elevada toxicidade do resíduo bruto, contendo metais e tioacetamida, fez-se a remoção, por precipitação, das espécies metálicas presentes em solução. Após este tratamento, foi obtido um resíduo contendo metais em baixas concentrações e tioacetamida. Neste resíduo tratado contendo tioacetamida foram realizados novos ensaios de toxicidade frente a *Artemia Salina*. Os resultados para este ensaio são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos após remoção de metais por precipitação

Diluições	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
5	09	0	09
10	10	08	2
20	10	10	0

Após a remoção dos metais em solução, os testes de toxicidade com o resíduo tratado contendo tioacetamida apresentaram resultados distintos em comparação aos ensaios realizados com o resíduo bruto. Neste caso foi observado que para a diluição em 5 vezes, este resíduo ainda apresentou elevada toxicidade, uma vez que todos os organismos depositados foram mortos após 24 h. Entretanto, quando o resíduo foi diluído em 20 vezes, todos os organismos depositados permaneceram vivos.

Foi mostrado, na Tabela 8, que o resíduo submetido a tratamento de remoção de metais, por precipitação, não apresentou toxicidade frente a *Artemia Salina* mesmo contendo níveis de prata em concentração superior ao limite máximo admissível estabelecido pela resolução CONAMA 20/86. Porém, para o resíduo tratado mostrado na Tabela 12, acredita-se que a toxicidade apresentada seja resultado da presença de tioacetamida em solução que não

foi removida ou totalmente degradada. Por este motivo, fez-se a degradação do resíduo contendo tioacetamida por meio do aquecimento em meio ácido, para promover a hidrólise do composto alvo e reduzir a toxicidade causada pelo mesmo. Neste resíduo tratado, foram realizados novos testes de toxicidade frente a *Artemia Salina* para verificar a eficiência do procedimento de hidrólise da tioacetamida na eliminação da toxicidade do resíduo. Os resultados obtidos para os ensaios de toxicidade com o resíduo tratado encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos após remoção dos metais e hidrólise de tioacetamida.

Diluições	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
5	10	10	0
10	14	14	0
20	12	12	0

O efluente obtido após os tratamentos para remoção de metais e degradação de tioacetamida não apresentou toxicidade frente a *Artemia Salina*, uma vez que todos os organismos depositados, em todas as diluições, permaneceram vivos após 24 h. De fato, a degradação da tioacetamida por aquecimento em meio ácido foi o procedimento determinante para redução da toxicidade para os resíduos gerados no Laboratório de Química Analítica Qualitativa.

### 4.3. Química Analítica Quantitativa

O inventário preliminar mostrou que os resíduos gerados na disciplina de Química Analítica Qualitativa, CQ405, são mais impactantes ao meio ambiente que aqueles gerados na disciplina Química Analítica Quantitativa, CQ406. Entretanto, experimentos quantitativos envolvendo volumetria, por exemplo, produzem quantidades superiores de resíduos em comparação aos ensaios qualitativos realizados na disciplina CQ405. Além disso, alguns experimentos demandam a utilização de soluções indicadoras que conferem

uma forte coloração aos efluentes produzidos. Neste sentido, a estratégia adotada para o gerenciamento dos efluentes gerados no Laboratório de Química Analítica Quantitativa deve envolver, portanto, a redução das quantidades produzidas e a eliminação da cor dos resíduos. Para tanto, foram realizados ensaios de titulometria em escala reduzida e experimentos de fotodegradação de soluções indicadoras visando minimizar a quantidade de resíduos gerados e adequá-los à resolução CONAMA 20/86.

#### 4.3.1. Redução de escala em volumetria

A realização de experimentos em escala reduzida proporciona inúmeras vantagens em comparação aos procedimentos atualmente adotados nas aulas práticas de Química Analítica Quantitativa. Além de colocar o aluno em contato com técnicas analíticas mais modernas e ambientalmente corretas, a redução de escala pode promover uma série de vantagens em comparação aos métodos convencionais. A saber, a diminuição dos custos envolvidos na aquisição de reagentes e no tratamento dos resíduos, um melhor gerenciamento do espaço para estocagem de reagentes e suprimentos, a diminuição do grau de exposição de alunos e professores a reagentes tóxicos e, finalmente, redução do tempo necessário para o desenvolvimento de experimentos sem comprometer a qualidade educacional.

Inúmeras propostas envolvendo a redução de escala são apresentadas na literatura (Bennett *et al.*, 1989; Shelden, 1989; Petty, 1991; McGuire *et al.*, 1991; Reel, 1998; Singh *et al.*, 2000; Wilcox, 2001). Segundo Micaroni (2001) a implantação de experimentos em escala reduzida pode proporcionar aos estudantes um ambiente propício para a proliferação de uma consciência ética e ecológica. As principais desvantagens relacionadas à redução de escala envolvem o custo para a conversão ou aquisição de equipamentos e a não-aceitação por parte de alguns alunos (McGuire *et al.*, 1991).

Para se avaliar a aplicabilidade da redução de escala na disciplina de Química Analítica Quantitativa, foram realizados ensaios de volumetria com buretas de 25,00 e 50,00-mL, comumente utilizadas durante as aulas práticas, e com buretas de 5,00-mL. Neste caso, os principais objetivos foram comparar estatisticamente os resultados obtidos, avaliar o comportamento de um grupo de alunos durante a execução dos ensaios em escala reduzida, verificar a

quantidade de resíduos produzidos e de reagentes consumidos durante a execução dos experimentos e calcular o tempo economizado ao se adotar o ensaio em escala reduzida. A aplicação da escala reduzida foi avaliada em experimentos envolvendo a determinação da concentração de ácido sulfúrico e ácido fosfórico por volumetria empregando-se uma solução de hidróxido de sódio, previamente padronizada, como titulante. Todos os experimentos foram realizados em seis repetições. Os resultados foram avaliados por meio do Teste F para se comparar a precisão do conjunto de dados, em escala reduzida, frente ao método comumente utilizado (Vogel, 1992).

O primeiro experimento avaliado envolveu a padronização de uma solução de hidróxido de sódio com biftalato de potássio. Nesta etapa, diferentes soluções de biftalato de potássio preparadas a partir de massas conhecidas deste sal foram tituladas com solução  $0,0951 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. Os experimentos foram realizados empregando-se buretas de 25,00 e 5,00-mL para se avaliar o efeito da redução de escala nos resultados finais. A Tabela 14 mostra os resultados obtidos para a titulação de biftalato de potássio com uma solução de NaOH em macro-escala, empregando-se buretas de 25,00 mL e em escala reduzida, com buretas de 5,00 mL.

Tabela 14. Resultados obtidos para a padronização de NaOH  $0,0951 \text{ mol L}^{-1}$  em macro-escala e em escala reduzida

Tipo de bureta	Volume gasto de NaOH (mL)	Massa de biftalato de potássio (g)	Concentração média de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Erro Relativo (%)	Estimativa do Desvio Padrão (%)
25 mL	20,80	0,4018	0,0944	-0,74	0,26
	20,85	0,4004			
	20,75	0,4009			
	20,70	0,3999			
	20,80	0,4022			
	20,90	0,4016			
5 mL	2,75	0,0539	0,0959	+0,84	0,14
	2,60	0,0507			
	2,65	0,0520			
	2,75	0,0539			
	2,55	0,0500			
	2,75	0,0539			



O volume médio de NaOH gasto durante as titulações com o uso da bureta de 25-mL foi de 20,8 mL, ao passo que em escala reduzida foram

gastos 2,7 mL de titulante. Estes resultados podem representar uma redução de, aproximadamente, 87% no volume de resíduo produzido, neste experimento. A concentração média de NaOH obtida em macro-escala foi de  $0,0944 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para as titulações conduzidas com buretas de 5,00 mL foi encontrado um valor médio de  $0,0959 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram observados erros relativos similares para a padronização de biftalato de potássio empregando-se os dois tipos de bureta. O método usual apresentou um erro relativo de -0,74%, enquanto que o método proposto, ou seja, aplicando-se escala reduzida, mostrou um erro relativo de +0,84%. Para verificar se o método proposto é significativamente igual, ao método usual, os valores médios obtidos foram comparados estatisticamente através do Teste F. Neste teste, o valor encontrado foi de 3,45 enquanto que o valor tabelado ao nível de 5% é de 5,05. Como o valor obtido é inferior ao valor tabelado, pode-se afirmar que ambos os métodos apresentam precisões comparáveis e que não há diferença significativa entre o método proposto e o método de referência.

O experimento seguinte envolveu a determinação da concentração de ácido sulfúrico empregando-se buretas de 50,00 mL, comumente utilizadas durante as aulas práticas de volumetria, e buretas de 5,00 mL. Neste experimento, uma solução  $0,1722 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi titulada com NaOH  $0,0996 \text{ mol L}^{-1}$ . A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para a titulação de ácido sulfúrico com uma solução de NaOH em macro-escala, e em escala reduzida.

Tabela 15. Resultados obtidos para a determinação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1722 \text{ mol L}^{-1}$  em macroescala e em escala reduzida.

Tipo de bureta	Volume de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mL)	Volume gasto de NaOH (mL)	Concentração média de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Erro Relativo (%)	Estimativa do Desvio Padrão (%)
50-mL	10	34,0	0,1722	-0,29	0,024
		34,5			
		34,5			
		34,5			
		34,5			
		34,5			
		3,40			
5-mL	1,0	3,40	0,1701	-0,93	0,030
		3,40			
		3,40			
		3,40			
		3,45			

O volume médio de NaOH gasto durante as titulações com o uso da bureta de 50-mL foi de 34,4 mL para titulação de 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enquanto que para se titular 1,0 mL de ácido sulfúrico foram gastos, em média, 3,41 mL de titulante. Estes resultados podem representar uma redução de 90% no volume de resíduo produzido, neste experimento. A concentração média de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obtida empregando-se bureta de 50-mL foi de  $0,1722 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que em escala reduzida foi encontrado um valor médio de  $0,1701 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir do cálculo dos desvios padrões para cada experimento, foi obtido um valor de F crítico igual a 1,56. Como o valor obtido é inferior ao valor Tabelado ao nível de 5%, ou seja, 5,05, pode-se afirmar que ambos os métodos apresentam precisões comparáveis e que não há diferença significativa entre o método proposto e o método de referência.

A determinação da concentração de uma solução de ácido fosfórico também foi avaliada frente ao uso da escala reduzida. Neste caso, uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,0994 \text{ mol L}^{-1}$  foi titulada com uma solução, previamente padronizada, de NaOH  $0,0996 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram comparados os resultados obtidos pelo método de referência, empregando-se buretas de 25-mL, e pelo método proposto utilizando-se buretas de 5-mL. A Tabela 16 apresenta os

resultados para determinação de ácido fosfórico em escala macro e em escala reduzida.

Tabela 16. Resultados obtidos para a determinação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,0994 \text{ mol L}^{-1}$  em macro-escala e em escala reduzida.

Tipo de bureta	Volume de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (mL)	Volume gasto de NaOH (mL)	Concentração média de $\text{H}_3\text{PO}_4$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Erro Relativo (%)	Estimativa do Desvio Padrão (%)
25-mL	10	20,00	0,0990	-0,40	0,06
		20,05			
		20,00			
		19,50			
		19,80			
		20,00			
5-mL	1,0	2,00	0,0992	-0,20	0,04
		2,00			
		2,00			
		1,95			
		2,00			
		2,00			

O volume de titulante gasto para determinação da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  empregando-se buretas de 25-mL foi de 19,9 mL, em média. Pelo método proposto foram gastos, em média, 1,99 mL de NaOH  $0,0996 \text{ mol L}^{-1}$ . Considerando ainda o volume da solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que foi titulado em ambos os métodos, pode-se estimar uma redução de 90% no volume de resíduo produzido a partir da redução de escala. A concentração média de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  obtida em empregando-se bureta de 25-mL foi de  $0,0990 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que em escala reduzida foi encontrado um valor médio de  $0,0992 \text{ mol L}^{-1}$ . O método de referência apresentou um erro relativo de -0,40%, enquanto que o método proposto, ou seja, aplicando-se escala reduzida, mostrou um erro relativo de +0,20%. A partir dos desvios padrões obtidos em cada método foi calculado um valor de F crítico de 2,14. O valor Tabelado ao nível de 5% é de 5,05. Como o valor obtido é inferior ao valor Tabelado, pode-se afirmar que ambos os métodos apresentam precisões comparáveis e que não há diferença significativa entre o método proposto e o método de referência.

A Figura 20 ilustra os resultados obtidos para os experimentos envolvendo a padronização de NaOH e para as determinações da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em escala reduzida e pelos métodos de referência.

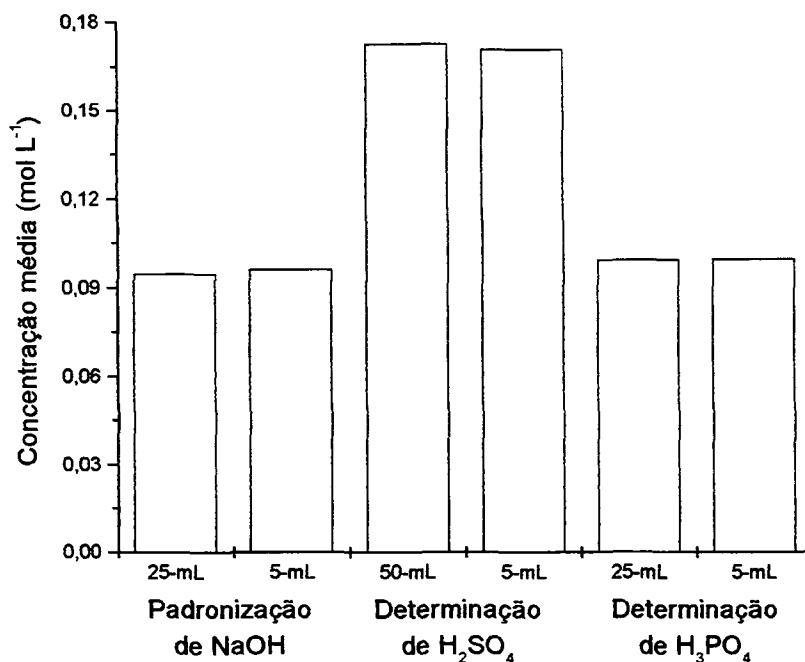


Figura 20. Resultados obtidos para os experimentos realizados pelo método de referência, empregando-se buretas de 25 e 50-mL, e pelo método proposto em escala reduzida

Pode-se observar na Figura 20 que, para os três experimentos avaliados, os resultados obtidos com a redução de escala não representaram diferenças significativas frente aos valores de concentração obtidos pelos métodos volumétricos convencionais.

Para os três experimentos avaliados fez-se também uma estimativa com relação aos custos dos reagentes empregados e a quantidade de resíduos gerados em macro-escala e em escala reduzida. Os resultados obtidos para esta estimativa encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17. Estimativa de custos e consumo de reagentes utilizados nos três experimentos avaliados em macro-escala e em escala reduzida, para um total de 62 alunos

Reagente	Custo por Kg*(R\$)	Consumo de reagentes (g)		Custo total (R\$)		Resíduos gerados (Kg)	
		Macro-escala	Escala reduzida	Macro-escala	Escala reduzida	Macro-escala	Escala reduzida
NaOH	16,25	52,7	4,03	0,85	0,06	22,5	2,30
Bifalato de potássio	118,9	74,4	9,30	8,85	1,11	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,07	31,3	3,13	0,13	0,01	26,9	2,67
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12,21	17,9	1,19	0,22	0,01	24,1	2,24
<b>TOTAL</b>	-	<b>176,3</b>	<b>17,65</b>	<b>10,05</b>	<b>1,19</b>	<b>73,5</b>	<b>7,21</b>

\* Micaroni (2001)

A Tabela 17 apresenta uma estimativa dos custos e do consumo de NaOH, bifalato de potássio, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, utilizados em aulas práticas de volumetria na disciplina de Química Analítica Quantitativa. A Tabela mostra também uma comparação entre os custos e o consumo dos reagentes, bem como a quantidade de resíduo gerada, em macro-escala e em escala reduzida. O consumo total de reagentes nos experimentos realizados pelo método convencional foi estimado em cerca de 176 g, enquanto que pelo método proposto pode-se observar um valor cerca de 90% inferior. Esta redução das quantidades de reagentes pode promover uma economia de 88% nos custos envolvidos, ou seja, cerca de R\$ 9,00. Isto significa que o custo de reagentes, por aluno, nestes experimentos pode ser reduzido de R\$ 0,16 para cerca de 2 centavos de Real. Entretanto, o resultado mais expressivo relaciona-se com a diminuição da quantidade de resíduo que pode ser conseguida ao se aplicar a redução de escala em volumetria. Pelo método convencional é estimada uma geração de 73,5 kg de resíduos, considerando-se um total de 62 alunos, enquanto que pelo método proposto estima-se uma produção de apenas 7,21 kg. A adoção de escala reduzida em aulas práticas de volumetria pode,

portanto, representar uma redução de mais de 90% na quantidade de resíduo gerada.

Com o objetivo de se avaliar a aplicabilidade do método proposto em escala reduzida na disciplina de Química Analítica Quantitativa foi realizada uma aula prática com um grupo de quinze alunos. Foi preparada uma solução de, aproximadamente,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl na qual os alunos determinaram a verdadeira concentração de ácido clorídrico nesta solução a partir da titulação empregando NaOH como titulante. Foram empregadas buretas de 5-mL para a titulação da solução de ácido clorídrico e para a padronização da solução de NaOH com biftalato de potássio. Os resultados obtidos nesta aula prática experimental podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados obtidos para determinação da concentração de ácido clorídrico por volumetria empregando-se buretas de 5-mL envolvendo um grupo de 15 alunos

Aluno	Padronização de NaOH			Determinação da concentração de HCl	
	Massa de biftalato de potássio (g)	Volume gasto de NaOH (mL)	Concentração de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Volume gasto de NaOH (mL)	Concentração de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ )
1	0,0411	2,11	0,1023	2,43	0,0994
2	0,0653	3,50	0,0914	3,01	0,1100
3	0,0599	2,80	0,1048	2,40	0,1006
4	0,0443	2,15	0,1009	2,50	0,1009
5	0,0524	2,65	0,0968	2,45	0,0949
6	0,0446	2,26	0,0966	2,60	0,1005
7	0,0412	2,08	0,0972	2,65	0,1030
8	0,0433	2,11	0,1005	2,55	0,1025
9	0,0402	2,00	0,0984	2,55	0,1004
10	0,0430	2,10	0,1005	2,60	0,1045
11	0,0433	2,11	0,1007	2,55	0,1027
12	0,0412	2,08	0,0972	2,60	0,1011
13	0,0485	2,40	0,0990	2,60	0,1030
14	0,0463	2,30	0,0986	2,65	0,1045
15	0,0542	2,70	0,0983	2,70	0,1062
<b>Média</b>	<b>0,0473</b>	<b>2,36</b>	<b>0,1053</b>	<b>2,59</b>	<b>0,1023±0,0033</b>

Os experimentos conduzidos em escala reduzida para determinação da concentração de ácido clorídrico apresentaram resultados bastante satisfatórios. A concentração determinada foi de  $0,1023 \text{ mol L}^{-1}$  com um desvio padrão de 3,2%. Com base nestes resultados, pôde-se calcular a precisão destes ensaios pelo teste *t* de Student. O valor de *t* calculado foi de 2,30 enquanto que o valor Tabelado, para um nível de probabilidade de 99%, é de 2,98 (Baccan *et al.*, 2001). Como o valor calculado é menor que o valor Tabelado, pode-se afirmar que não existe diferença significativa entre o valor verdadeiro e a média das concentrações obtidas pelos alunos.

Para execução do experimento descrito na Tabela 12, foram necessários trinta erlenmeyers de 25-mL de capacidade e quinze buretas de 5-mL. Os custos associados à compra destas vidrarias podem ser estimados, considerando-se o valor unitário de R\$ 6,00 e R\$ 35,00 para o erlenmeyer e para a bureta, respectivamente. Para a compra dos materiais necessários à realização do experimento em escala reduzida seriam gastos, portanto, um total de R\$ 705,00. Se o experimento fosse realizado pelo método convencional seriam utilizados trinta erlenmeyers de 250-mL de capacidade e quinze buretas de 50-mL, cujos valores unitários são R\$ 6,60 e R\$ 35,60. Para realização do experimento segundo o método convencional seriam gastos R\$ 732,00. Esta estimativa mostra não existe uma diferença significativa em termos do custo associado à compra de vidrarias. Entretanto, o custo dos reagentes envolvidos com a redução de escala pode ser até 88% menor como pôde ser verificado na Tabela 17.

A quantidade total de resíduos gerados durante a determinação da concentração de HCl foi de aproximadamente 310 mL. Considerando-se ainda os resultados apresentados na Tabela 17 pode-se estimar que pelo método convencional seriam produzidos cerca de 3,1 L de resíduos. O tempo médio para a execução dos experimentos apresentados na Figura 18 foi de, aproximadamente, 5 min. Se o experimento fosse conduzido pelo método convencional, estima-se que seriam necessários cerca de 20 min. Esta diminuição no tempo de análise decorrente da redução de escala foi similar à observada por Singh e colaboradores (2000). A realização dos experimentos em escala reduzida promoveu uma redução no tempo de análise de cerca de 75%. Este valor é superior ao relatado por McGuire e colaboradores (1991) que

obtiveram uma economia de, aproximadamente, 30% com a aplicação o mesmo experimento para um grupo de estudantes.

A redução da escala pode proporcionar uma diminuição nos custos e na quantidade de reagentes consumidos além de representar uma economia significativa com relação à compra de vidrarias. Estima-se ainda que esta prática pode proporcionar uma redução expressiva na quantidade de resíduos gerados na disciplina de Química Analítica Quantitativa, CQ406, facilitando assim a destinação final destes efluentes. Para o descarte destes materiais é preciso ainda adequá-los à resolução CONAMA 20/86. Além do ajuste do pH, é necessária também a eliminação da cor causada pela utilização de soluções indicadoras.

#### 4.3.2. Fotodegradação de soluções indicadoras

Nas aulas práticas de volumetria ácido-base são empregadas uma série de soluções indicadoras que conferem uma forte coloração ao resíduo final. Dentre os indicadores mais utilizados destacam-se a fenolftaleína, o verde de bromocresol e alaranjado de metila. As estruturas químicas destes indicadores são mostradas na Figura 21.

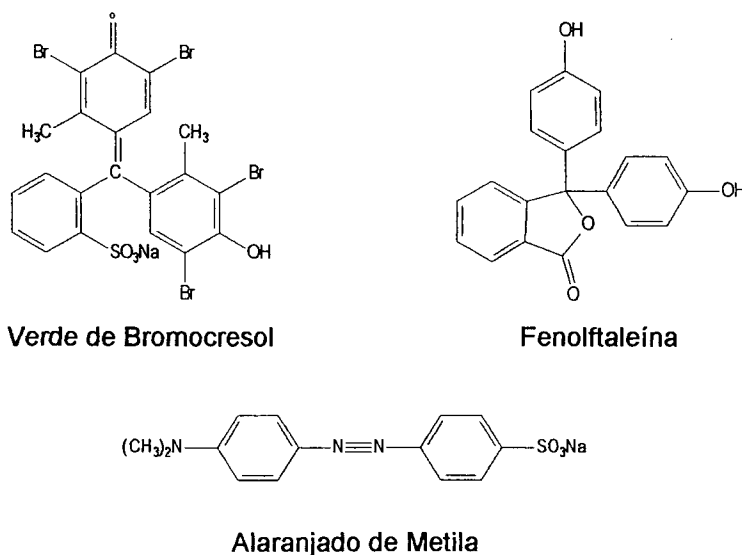


Figura 21. Estruturas químicas dos indicadores, verde de bromocresol, fenolftaleína e alaranjado de metila



A fenolftaleína é um indicador ácido-base utilizado nos experimentos de determinação de ácido acético, determinação de ácido fosfórico e determinação da concentração de uma mistura de NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O verde de bromocresol e o alaranjado de metila formam um indicador misto que também é utilizado em experimentos de determinação de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Dentre as três substâncias mostradas na Figura 21 pode-se observar que o alaranjado de metila apresenta um grupamento cromóforo do tipo azo, enquanto que o verde de bromocresol e a fenolftaleína são caracterizados por apresentarem grupamentos do tipo quinona. Dependendo da faixa de pH, estes grupos cromóforos conferem diferentes tonalidades de cor aos resíduos gerados. Devido à presença de soluções indicadoras, os resíduos produzidos nos experimentos citados anteriormente apresentam forte coloração e, por este motivo, devem ser submetidos a tratamentos de remoção da cor para adequação dos mesmos segundo a resolução CONAMA 20/86.

Os métodos convencionais para o tratamento de efluentes contendo corantes apresentam alguns inconvenientes. Muitos métodos simplesmente separam os corantes da fase líquida através da associação a compostos adsorventes, como por exemplo, o carvão ativado. Tais processos representam apenas uma transferência de fase e, após algum tempo, podem provocar graves problemas de contaminação ambiental (Sales *et al.*, 2002). Uma alternativa viável para redução da cor de efluentes gerados em laboratório consiste na utilização de processos oxidativos avançados. Neste trabalho, foi utilizado um reator fotoquímico ativado por microondas (UV LAB EL – Umex) com capacidade para processar até 15 mL de amostra. Este teste foi conduzido, principalmente, para se avaliar a eficiência do processo de fotodegradação na eliminação da cor dos efluentes gerados no Laboratório de Química Analítica Quantitativa. Para geração *in-situ* do radical hidroxila foi utilizada a fotocatalise homogênea a partir do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Amostras do resíduo contendo verde de bromocresol e alaranjado de metila foram submetidas à degradação fotoquímica assistida por microondas. A degradação deste resíduo contendo indicador misto foi acompanhada por espectrofotometria de UV-visível em intervalos de tempo de até 60 s.

A Figura 22 mostra os espectros obtidos durante a degradação fotoquímica do resíduo contendo verde de bromocresol e alaranjado de metila em intervalos de tempo de 60 s.

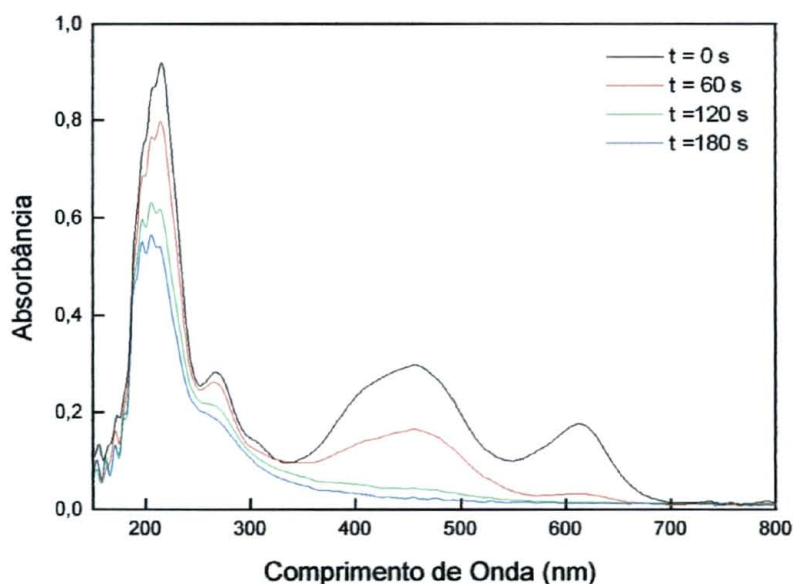


Figura 22. Espectros de absorvância na região do UV-visível obtidos durante a fotodegradação de resíduo contendo verde de bromocresol e alaranjado de metila.

Pode-se observar que no tempo zero este resíduo apresenta dois sinais característicos na região espectral do visível a 613 e 456 nm. Segundo o Handbook Sigma-Aldrich de Corantes e Indicadores (Green, 1990) o sinal característico para soluções aquosas contendo o verde de bromocresol é de 617 nm. Assim sendo, acredita-se que na Figura 22, o sinal analítico em 613 nm refere-se à presença do indicador verde de bromocresol no resíduo. O sinal em 456 refere-se, provavelmente, à presença de alaranjado de metila no resíduo. O sinal característico para este indicador em solução aquosa é de 507 nm em pH~1 (Green, 1990). A fotodegradação do resíduo contendo o indicador misto foi realizada em pH 8 e, por este motivo, pode ter ocorrido um deslocamento do sinal analítico característico do indicador alaranjado de metila na região do visível. A degradação do resíduo contendo verde de bromocresol e alaranjado de metila pôde ser mais bem analisada por meio da variação da absorvância nos comprimentos de onda de 613 e 456 nm em função do tempo. A cinética de degradação para este resíduo encontra-se na Figura 23.

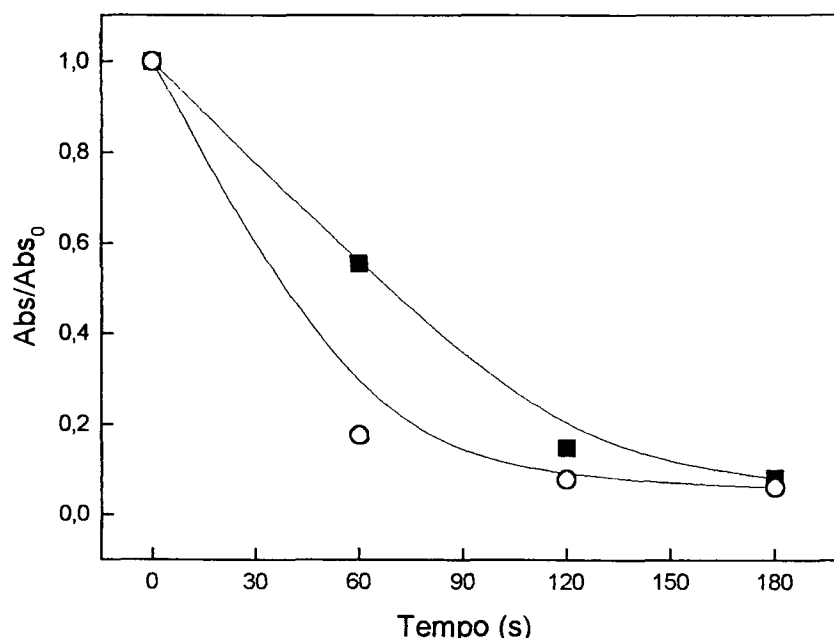


Figura 23. Cinética de degradação do resíduo contendo indicador misto com base nos comprimentos de onda característicos do verde de bromocresol (○) em 613 nm e do alaranjado de metila (■) em 456 nm.

Pode-se observar na Figura 23 uma redução de aproximadamente 90% nas absorvâncias para ambos os comprimentos de onda monitorados (613 e 456 nm), em 180 s de fotodegradação. Para o comprimento de onda característico do indicador verde de bromocresol, observa-se uma diminuição mais acentuada da absorvância, sendo que em apenas 60 s tem-se a redução de mais de 80% do sinal. Ao contrário, para o sinal centrado em 456 nm, característico do indicador alaranjado de metila, observa-se em 60 s uma redução da absorvância de apenas 40%. Aparentemente, o indicador verde de bromocresol parece ser mais suscetível a fotodegradação do que o alaranjado de metila. Entretanto, devido à não-seletividade do radical hidroxila, pode estar ocorrendo a formação de intermediários a partir de ambos os indicadores, que absorvem na região entre 400 e 500 nm. Nesta faixa espectral, é comum a presença de intermediários quinônicos, que são formados a partir da degradação de estruturas aromáticas.

A Figura 24 mostra os espectros obtidos durante a fotodegradação de um resíduo contendo o indicador fenolftaleína.

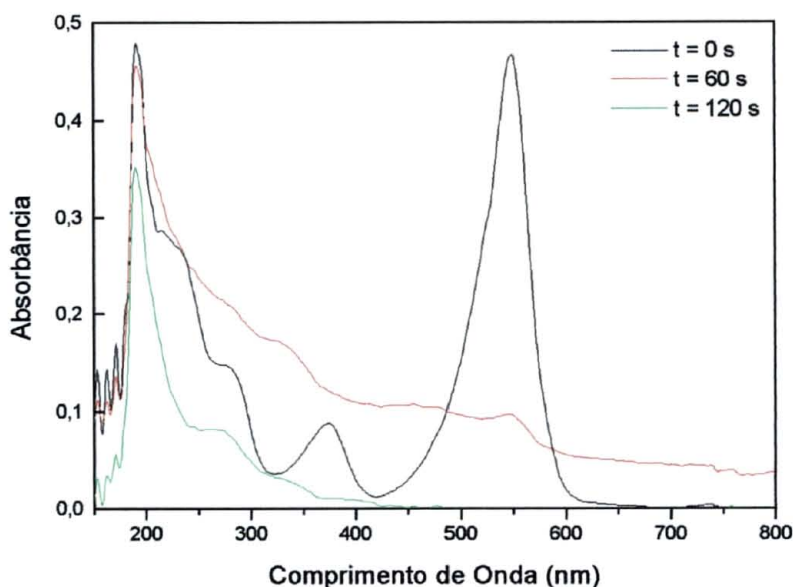


Figura 24. Espectros de absorvância na região do UV-visível obtidos durante a fotodegradação de resíduo contendo fenolftaleína.

A Figura 24 mostra os espectros obtidos durante a degradação fotoquímica do resíduo contendo fenolftaleína em intervalos de tempo de 60 s. Pode-se observar que na região do visível este resíduo apresenta um sinal característico do indicador fenolftaleína em 552 nm (Green, 1990). No tempo de reação de 60 segundos, é observada uma diminuição significativa do sinal centrado em 552 nm. Porém, nota-se também um aumento nos valores de absorvância nas demais regiões do visível. Este comportamento pode ter sido conseqüência da formação de intermediários que conferiram turbidez ao resíduo analisado. Em 120 s tem-se a redução de mais de 99% do sinal analítico em 552 nm, ao mesmo tempo em que se observa uma diminuição da absorvância provocada pelo aparecimento de intermediários em 60 s. A Cinética de degradação deste resíduo, avaliada em função da redução do sinal em 552 nm, pode ser observada na Figura 25.

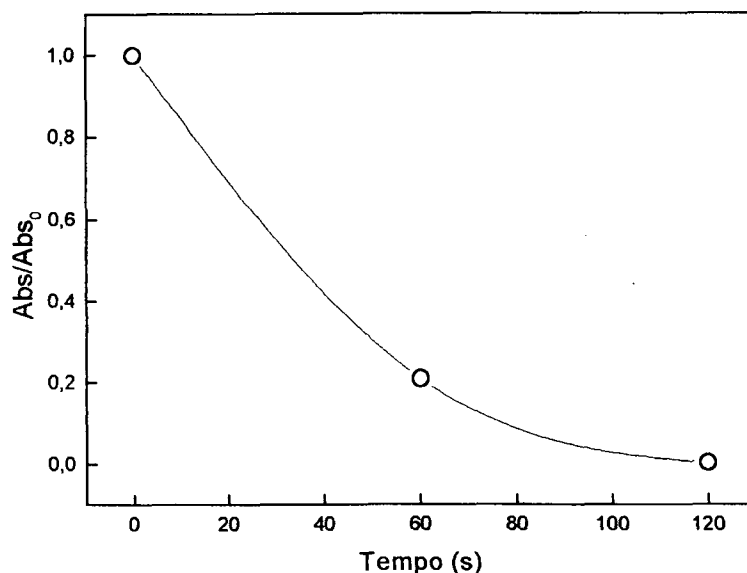


Figura 25. Cinética de degradação do resíduo contendo fenolftaleína com base na diminuição da absorbância no comprimento de onda de 552 nm.

A eliminação da cor no resíduo contendo fenolftaleína foi conseguida em um tempo inferior em comparação a do resíduo mostrado na Figura 15. Este comportamento pode estar relacionado à formação de intermediários quinônicos durante a fotodegradação do indicador misto contendo verde de bromocresol e alaranjado de metila.

#### 4.3.3 Avaliação da toxicidade de alguns indicadores

Na disciplina de Química Analítica Quantitativa são utilizados vários tipos de indicadores, principalmente, em experimentos envolvendo volumetria. Muitos destes indicadores podem promover uma elevada carga tóxica quando presentes em resíduos laboratoriais. Neste sentido, foram conduzidos ensaios de toxicidade frente a *Artemia Salina* com os indicadores misto (verde de bromocresol e alaranjado de metila), negro de ériocromo T, calcón carboxílico e vermelho de metila.

Na Tabela 19, são mostrados os ensaios de toxicidade frente a *Artemia Salina* para diferentes concentrações do indicador misto.

Tabela 19. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos em soluções do indicador misto

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
2,0*	07	07	00
1,5*	10	10	00
0,5*	07	07	00

\*Concentrações para cada um dos indicadores (verde de bromocresol e alaranjado de metila)

O indicador misto é formado pela mistura de verde de bromocresol 0,1% e alaranjado de metila 0,1%. Pode-se observar que para concentrações de até 2,0 mg L<sup>-1</sup> de indicador misto não foram observados efeitos tóxicos, uma vez que todos os organismos depositados permaneceram vivos após 24 h.

Os resultados para o ensaio de toxicidade realizado com o indicador negro de ériocromo T, encontram-se dispostos na Tabela 20.

Tabela 20. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos em soluções do indicador negro de ériocromo T

Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
2,0	13	13	00
1,5	11	11	00
0,5	12	12	00

Para concentrações de até 2,0 mg L<sup>-1</sup> de negro de ériocromo T, não foram observados efeitos tóxicos frente ao organismo testado. Na maior concentração avaliada, ou seja, 2,0 mg L<sup>-1</sup> foram depositados treze organismos, os quais permaneceram vivos após um período de contato de 24 h com o indicador.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados dos testes de toxicidade frente a *Artemia Salina*, em diferentes concentrações do indicador calcón carboxílico.

Tabela 21. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos com soluções do indicador calcón carboxílico

Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
2,0	09	09	00
1,5	09	09	00
0,50	10	10	00

Observa-se que nas soluções 2,0, 1,5 e 0,5 mg. L<sup>-1</sup> de calcón carboxílico todos os organismos depositados permaneceram vivos após 24 horas. Este resultado indica que as concentrações testadas de negro de ériocromo T não se mostraram tóxicas frente a *Artemia Salina*.

Os ensaios de toxicidade frente a *Artemia Salina* para o indicador vermelho de metila são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Número de organismos (*Artemia Salina*) vivos e mortos com soluções do indicador vermelho de metila.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Organismos depositados	Organismos Vivos	Organismos Mortos
2,00	09	00	09
1,50	10	00	10
0,50	15	00	15
0,20	11	01	10
0,15	10	08	02
0,05	09	09	00

Para as soluções contendo vermelho de metila foram observados efeitos tóxicos para concentrações superiores a 0,50 mg L<sup>-1</sup>, já que todos organismos depositados foram mortos após 24 h de contado com a solução indicadora. Nas concentrações de 0,20 e 0,15 foram observadas taxas de mortalidade de 91 e 20%, respectivamente, enquanto que em 0,05 mg L<sup>-1</sup> não foi observado efeito tóxico. A partir dos dados apresentados na Tabela 22, foi calculado o valor de DL<sub>50</sub> para o indicador vermelho de metila utilizando-se o

método descrito por Finney (1974). O valor de DL<sub>50</sub> para o vermelho de metila foi de 0,16 mg L<sup>-1</sup> frente a *Artemia Salina*. Dentre todos os indicadores avaliados, apenas o vermelho de metila mostrou-se tóxico para os organismos testados.



## 5. CONCLUSÕES

O inventário de resíduos realizados nas disciplinas CQ405 (Química Analítica Qualitativa), revelou que cada aluno matriculado nesta disciplina gera cerca de 233 g ano<sup>-1</sup> de resíduos. Considerando-se todas as turmas que têm aula no laboratório de Química Analítica Qualitativa, estima-se uma geração de resíduos aproximada de 257 Kg de resíduos por ano no laboratório de Química Analítica Qualitativa. Os resíduos gerados neste laboratório contêm grandes quantidades de metais, além de tioacetamida. A disciplina CQ406 (Química Analítica Quantitativa) gerou 2,9 kg ano<sup>-1</sup> de resíduos por aluno, considerando também as outras turmas que tem aula neste laboratório estima-se um total de 787 Kg de resíduos produzido por ano no Laboratório de Química Analítica Quantitativa. A produção de resíduos neste laboratório é mais crítica em termos de quantidade que os resíduos gerados no Laboratório de Química Analítica Quantitativa o qual produz, por outro lado, resíduos mais impactantes ao meio ambiente.

O resultados dos procedimentos utilizados na recuperação da prata, com três agentes redutores, boroidreto de sódio, formaldeído e dextrose, indicaram que embora a eficiência de recuperação da prata seja bastante semelhante, com os três redutores, ou seja, de aproximadamente 95% em relação ao rendimento esperado, a dextrose apresenta vantagens em relação à simplicidade, ao tempo necessário para realizar o procedimento e ao custo significativamente inferior.

O tratamento para remoção dos metais do grupo V foi eficiente para adequar a concentração da maioria dos metais de acordo com a Resolução CONAMA 20/86, entretanto a concentração de prata nos resíduos permaneceu acima da concentração permitida por esta resolução.

Os testes de toxicidade frente a *Artemia Salina* indicaram que o tratamento de remoção de metais, nos resíduos gerados pela separação e identificação dos cátions do grupo V, foi eficiente para a eliminação da toxicidade do resíduo para o organismo testado..

Com a segregação dos resíduos originados pela separação e identificação dos cátions do grupo V, em três correntes contendo resíduos sólidos, foi possível uma redução de aproximadamente 99,8% na quantidade

de resíduos gerados neste experimento. A segregação desses resíduos facilitou a recuperação da prata a partir do cloreto de prata. Embora a recuperação da prata não tenha atrativos econômicos, sua recuperação utilizando dextrose como agente redutor pode ser realizada pelos próprios alunos, inserindo um componente educacional ao processo de recuperação de resíduos e de preservação desse metal.

Em testes de toxicidade frente a *Artemia Salina*, a tioacetamida apresentou uma  $DL_{50}$  igual a  $130 \text{ mg L}^{-1}$ , o que indica que a presença desta substância em efluentes pode provocar efeitos deletérios para a biota. Os testes de degradação da tioacetamida por aquecimento em meio ácido e por fotodegradação mostraram-se igualmente eficientes. O procedimento envolvendo a fotodegradação é mais rápido, embora demande equipamentos específicos de custo elevado. A degradação da tioacetamida em meio ácido também se mostrou eficiente para a redução da toxicidade do resíduo gerado nos ensaios de separação e identificação dos cátions do grupo V.

Os resultados dos experimentos de titulometria em escala reduzida, utilizando a bureta de 5 mL, mostraram que não existem diferenças significativas frente aos valores de concentrações obtidos pelos métodos volumétricos convencionais. O uso da escala reduzida pode promover uma economia de 88% nos custos envolvidos na compra de reagentes, 90% na quantidade de resíduos gerados e de 75% no tempo de análise. O ensaio de titulometria em escala reduzida com um grupo de alunos revelou que não existe diferença significativa entre o valor verdadeiro da concentração de HCl titulado e a média das concentrações obtidas pelos alunos.

A fotodegradação de resíduos contendo os indicadores misto (verde de bromocresol e alaranjado de metila) e fenolftaleína resultou em uma diminuição significativa da absorbância desses compostos nas regiões do UV-visível. O resultado dos testes de toxicidade dos indicadores misto, negro de ériocromo T, calcón carboxílico, vermelho de metila, mostrou que nas concentrações testadas, somente o vermelho de metila apresentou toxicidade frente a *Artemia Salina*. O valor do  $DL_{50}$  para o vermelho de metila foi de  $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 6. REFERÊNCIAS

- Abreu, D. G.; Iamamoto, Y.; Relato de uma experiência pedagógica no ensino de química: formação profissional com responsabilidade ambiental. *Quim. Nova* 2003, 26, 582.
- Afonso, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P.; Freidinger, N.; Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. *Quim. Nova* 2003, 26, 602.
- Almeida, M. A. F.; Boaventura, R. A. R.; Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: a comparative study. *Waste Manage.* 1997, 17, 201.
- Amaral, S. T.; Machado, P. F. L.; Peralba, M. C. R.; Camara, M. R.; Santos, T.; Berzele, A. L.; Falcão, H. L.; Gonçalves, R. S.; Oliveira, E. R.; Brasil, J. L.; Borges, A. C. A.; Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Quim. Nova* 2001, 24, 419.
- Andrews, R.; Microscale: a wee revolution in college chemistry labs. *The Scientist.* 1990, 26, 24.
- APHA; AWWA; WPCP; Standard methods for the examination of water and wastewaters. 18 ed., Washington, 1996.
- Amáiz, F. J.; Balloons in lab. *J. Chem. Ed.* 1993, 70, 1020.
- Amáiz, F. J.; Using plastiline in the laboratory. *J. Chem. Ed.* 1998, 75, 1418.
- Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Godinho, O. E. S.; Stein, E.; *Introdução a Semimicroanálise Qualitativa*. 4 ed. Editora da UNICAMP, Campinas, 1991.
- Baccan, N.; Andrade, J. C. de; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3 ed. Edgard Blücher Ltda. 2001.
- Baptista, M.; Faria, D. L. A.; Indriunas, A.; Baader, W. J.; Implementação de um programa de gerenciamento de resíduos no Instituto de Química da USP. Livro de Resumos, I ENSEQUI. Campinas, 2000.
- 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. *Quim. Nova* 2003, 26, 612.
- Bennett, C. A.; Mauch, J. J.; Stivers, F.; Mellon, E. K.; Reduction of experimental scale in high school and college general chemistry laboratories. *J. Chem. Ed.* 1989, 66, A90.
- Berry, K. O.; Safety concerns at the local laboratory. *J. Chem. Ed.* 1989, 66, A58.
- Brown, R. F.; Wildman, J. D.; Temperature-dose relationships with aflatoxin on brine shrimp *Artemia Salina*. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1968, 51, 905.
- Chloupek-McGough, M.; Organic Laboratory experiments: micro vs conventional J. Chem. Ed. 1989, 66, 92.
- CONAMA 20, Legislação Federal Conama 20 de 30/07/1986. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. BRASIL, 1986.
- Cunha, C. J.; Grassi, M. T.; *Normas para coleta, tratamento e armazenagem de resíduos químicos da UFPR*. Departamento de Química da UFPR. 2000, Não Publicado.

- Cunha, C. J.; Programa de gerenciamento de resíduos dos laboratórios de graduação do Departamento de Química da UFPR. *Química Nova* 2001, 24, 424.
- Damato, M.; Sobrinho, P. A.; Morita, D. M.; Emprego de uma espécie indicadora sul americana na determinação da toxicidade aguda de metais pesados. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
- Dupont, J.; Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. *Quim. Nova* 2000, 23, 825.
- Engwilmot, D. L.; Martin, D. F.; Short-term effects on *Artemia Salina* of aponin and *Gomphosphaeria Aponina* in unialgal cultures and in mixed cultures with *Gymnodinium Breve*. *J. Pharm. Sci.* 1979, 68, 963.
- FAPESP; Laboratórios sem resíduos. política científica e tecnológica. *Fapesp Pesquisa* 2000, 54, 18.
- Ferrari, V. A.; *Práticas de Química Analítica Quantitativa*. Departamento de Química da UFPR. 1986, Não Publicado.
- Finney, D. J.; Probit Analysis, a statistical treatment of the sigmoid response curve. University Press, Cambridge, 1974.
- Foust, F. D. (1984).; Recovery of silver and cobalt from laboratory wastes. *J. Chem. Ed.* 1984, 61, 924.
- Gorsuch, J. W.; Klaine, S. J.; Toxicity and fate of silver in the environment *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17, 537.
- Green, F. J.; *The Sigma-Aldrich handbook of stains, dyes and indicators*, Aldrich Chem. Comp., 1990.
- Hatfield, T. H.; Ott, D. H.; Measuring source reduction of laboratory hazardous wastes. *J. Environ. Health* 1993, 56, 7.
- Imbroisi, D.; Gestão ambiental de resíduos. Curso ministrado durante o II ENSEQUI Porto Alegre. 2003, Não publicado.
- Jardim, W. F.; Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Quim. Nova* 1998, 21, 671.
- Kuya, K. M.; Recuperação de Prata de radiografias: uma experiência usando recursos caseiros. *Quim. Nova* 1993, 16, 474.
- Landgrave, J.; A pilot-plant for removing chromium from residual water of tanneries. *Environ. Health Perspectives* 1995, 103, 63.
- Lieberman, M.; A brine shrimp bioassay for measuring toxicity and remediation of chemicals. *J. Chem. Ed.* 1999, 76, 1689.
- Lunn, G.; Sansone, E. B.; A laboratory procedure for the reduction of chromium (VI) to chromium (III). *J. Chem. Ed.* 1989, 66, 443.
- McGuire, P., Ealy, J., Pickering, M.; Microscale laboratory at the high school level. *J. Chem. Ed.* 1991, 68, 869.
- Menezes, N.; Viveiros, M.; *Folha de São Paulo, caderno 3* (22/03/2000), São Paulo, 2000. p12.
- Meyer, B. N.; Ferrigni, N. R.; Putnam, J. E.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; McLaughlin, J. L.; (1982). Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. *J. Med. Plant Res.* 1982, 45, 31.

- Micaroni, R. C. C. M.; Bueno, M. I. M. S. e Jardim, W. F.; Gestão de resíduos de laboratório de ensino do instituto de química da UNICAMP. Livro de Resumos XXIII RASBQ. Poços de Caldas, 2000, AB-001.
- Micaroni, R. C. C. M.; Gestão de resíduos de laboratórios de ensino do instituto de química da UNICAMP. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, 2001.
- Michael, A. S.; Thompson, C. G.; Abramovitz, M.; *Artemia Salina* as a test organism for bioassay. *Science* 1956, 123, 464.
- Murphy, J. A.; Ackerman, A. H.; Heeren, J. K.; Recovery of silver from and uses for waste silver chloride. *J. Chem. Ed.* 1991, 68, 602.
- Nash, J. J. Meyer, J. A. R.; Nurrenberg, S. C.; Waste treatment in the undergraduate laboratory: Let the students do it! *J. Chem. Ed.* 1996, 73, 1183.
- Neves, M. S.; Arnáiz, F.,J.; Pike, R. M. Química a Microescala – Uma solução para um problema crítico., disponível em [http://www.spq.pt/boletim/80/bl80\\_ensino.htm](http://www.spq.pt/boletim/80/bl80_ensino.htm), 2003
- Patterson, J. W.; Gasca, E.; Wang, Y.; Optimization for reduction/precipitation treatment of hexavalent chromium. *Wat. Sci. Technol.* 1994, 29, 295.
- Petty, J.; A short qualitative analysis scheme without hazardous wastes. *J. Chem. Ed.* 1991, 68, 942.
- Pickering, M.; LaPrade, J. E.; Micro versus microlab: A controlled study of efficiency. *J. Chem. Ed.* 1986, 63, 535.
- Reche, T. V.; Cortez, F. A.; Alberquini, L. B.; Tratamento de resíduos químicos provenientes de laboratórios de ensino e pesquisa. Livro de Resumos XXIII RASBQ. Poços de Caldas, 2000, AB-002.
- Reel, K.; Using microscale chemistry. *J. Chem. Ed.* 1998, 66, 854.
- Rossini, M.; Garrido, J. G.; Galluzzo, M.; Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Wat. Res.* 1999, 33, 1817.
- Sales, P. T. F.; Oliveira, M. B.; Tsujii, P. K.; Souza, A. R.; Dutra, R. M. S.; Pelegrini, R.; Zang, A. F.; Tratamento do corante dispersivo por processo fotocatalítico. LIV Reunião Anual da SBPC, Goiânia, 2002.
- Sanseverino, A. M.; Química verde, uma nova filosofia. *Ciência Hoje* 2002, 31, 21.
- Sanseverino, A. M.; Síntese orgânica limpa. *Quim. Nova* 2000, 23, 102.
- Schneider, J.; Wiskamp, V.; (1994). Environment protection in practical chemistry courses. *J. Chem. Ed.* 1994, 71, 587.
- Shelden, H. R.; Down-scaling organic experiments: another option. *J. Chem. Ed.* 1989, 66, 74.
- Singh, M. M.; McGowan, C. B.; Szafran, Z.; Pike, R. M.; A Comparative study of microscale and standard burets. *J. Chem. Ed.* 2000, 77, 625.
- Singh, M. M.; McGowan, C.; Szafran Z.; Pike, R. M.; A Modified microburet for microscale titration. *J. Chem. Ed.* 1998, 75, 371.
- Siqueira, J. M. de.; Ziminiani, M. G.; Resende, U. M.; Boaventura, M. A. D.; Estudo fitoquímico das cascas do caule de *Duguetia Glabriuscula* – Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade frente a *Artemia Salina* LEACH. *Quim. Nova* 2001, 24, 185.

- Siqueira, J. M.; Pereira, N. F.; Bomm, M. D.; Garcez, W. S.; Boaventura, M. A. D.; Estudo fitoquímico de *Unonopsis lindmanii*-Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre *Artemia Salina* LEACH. *Quim Nova*, 1998, 21, 557.
- Spira, B.; Raw, I.; The effect of thioacetamide on the activity and expression of cytosolic rat liver glutathione-S-transferase. *Mol. Cell. Biochem.* 2000, 211, 103.
- Steed, S. P.; Hayes, J. M.; Procedure for recovering elemental silver from silver residues. *J. Chem. Ed.* 1972, 49, 156.
- Torres, E. M. M.; A necessidade de redução da geração de resíduos nos processos de fabricação. *Rev. Quim. Ind.* 1996, 64, 12.
- Tunay, O.; Orhon, D.; Kabdasli, I.; Pretreatment requirements for leather tanning industry wastewaters. *Water Sci. Technol.* 1994, 29, 121.
- Vogel, A. I. *Análise Química Quantitativa*, 5 ed., Editora Guanabara-Koogan. Rio de Janeiro, 1992.
- Wilcox, J. C.; Modification of small-scale one-pot reactions to an inquiry-based laboratory exercise. *J. Chem. Ed.* 2001, 78, 62.
- Wypych, F.; *Manual de práticas da disciplina de Química Analítica Quantitativa*, Departamento de Química da UFPR. 2000, Não publicado.
- Zimmer, S. W.; Chemical waste management for the conditionally exempt small quantity generator. *J. Chem. Ed.* 1999, 76, 808.
- Zipp, A. P.; Introduction of the microscale laboratory. *J. Chem. Ed.* 1989, 66, 956.