

UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Tese de Doutorado

**Gestão de Resíduos em Laboratórios do
Instituto de Química da UNICAMP**

Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni

Orientadores: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno e
Wilson de Figueiredo Jardim

Instituto de Química

Fevereiro / 2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

M581g Micaroni, Regina Clélia da Costa Mesquita.
Gestão de resíduos em laboratórios do Instituto de
Química da Unicamp / Regina Clélia da Costa Mesquita
Micaroni. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno.

Co-orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química.

1. Gerenciamento de resíduos. 2. Minimização de
resíduos químicos. 3. Tratamento de resíduos. I. Bueno,
Maria Izabel Maretti Silveira. II. Jardim, Wilson de
Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Waste management in the laboratoried of the Chemistry Institute of
Unicamp

Palavras-chaves em inglês: Waste management, Minimization of chemical wastes,
Waste treatment

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (Orientadora),
Wilson de Figueiredo Jardim, Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins, Prof. Dr. Fernando
Antônio Santos Coelho, Profa. Dra. Annelise Engel Gerbasse, Prof. Dr. Marco Tadeu
Grassi

Data de defesa: 05/02/2002

Dedicatória

Ao meu esposo, Antonio, pelo estímulo.

Ao meu filho, Bruno, e meus pais,

Regina e Mesquita, pela compreensão.

*Aos meus sogros, Giuseppina e Giovanni,
pela valiosa ajuda.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me iluminado para fazer uma combinação perfeita na escolha dos orientadores: a Bell para me estimular e apoiar nas imensas dificuldades encontradas ao longo desta caminhada e o Wilson para me alertar quando as fases complicadas obscureciam o meu desempenho.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Ao assessor da FAPESP por suas observações que apesar de duras, me estimularam ao aperfeiçoamento contínuo do trabalho.

À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP representada pelos professores Fernando Galembeck e Célio Pasquini pelo apoio que viabilizou a realização deste trabalho.

A todos os professores do Instituto de Química que, de alguma forma, contribuíram com sugestões, críticas e apoio. Em especial à Solange Cadore, Carol H. Collins, Isabel Cristina Sales Fontes Jardim, Ivo Milton Raimundo Jr., Jarbas José R. Rohwedder, Marco Aurélio Zezzi Arruda e Fernando Antônio Santos Coelho, cujas contribuições foram de grande valia.

A todos os técnicos dos laboratórios de ensino do IQ que foram grandes incentivadores do trabalho e que contribuíram para que o mesmo pudesse ser realizado de forma adequada. Em especial à Joice, à Miriam, à Regina, ao Divino, ao Nelson e ao Alexandre que sempre fizeram de boa vontade muito além do necessário para auxiliar-me.

Aos companheiros de pós-graduação Helena, Edenir, Cláudia, Aloísia, Nidinalva, Antenor, Anderson, Fernando, Martha, Noemi, Tereza, Rafael, Gisele, Júlio, Vilarinho e Rita pelo estímulo, contribuição e criação de um ambiente de trabalho descontraído.

Curriculum Vitae

Nome: Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni

Formação Acadêmica: - Bacharel em Química, UNICAMP, 1986
- Especialização em Cromatografia por Deslocamento, Rensselaer Polytechnic Institute, 1991
- Mestre em Química Analítica, UNICAMP, 1994
- Doutora em Química Analítica, UNICAMP, 2002

Participação em Reuniões Científicas:

- 17^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (1994)
Exposição de Painel
Título: Separação de compostos digitálicos através de Cromatografia por Deslocamento
- 23^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Maio/ 2000)
Apresentação Oral e Painel
Título: Gestão de resíduos em laboratórios de ensino do Instituto de Química da UNICAMP.
Exposição de Painel
Título: Redução de escala como instrumento auxiliar na minimização de resíduos químicos de laboratórios de ensino.
- I Encontro Nacional de Segurança em Química (Outubro/ 2000)
Apresentação Oral e Painel
Título da Apresentação Oral: Microescala e Alteração de Experimentos como instrumentos de minimização de resíduos químicos de laboratórios de ensino.
Título do Painel: Tratamento de Resíduos contendo prata e crômio gerado em um experimento de Química Analítica.
- XL Congresso da Associação Brasileira de Química (Outubro/ 2000)
Apresentação de Painel
Título: Minimização do resíduo gerado em uma disciplina experimental de Química do Instituto de Química da UNICAMP.
- VIII Encontro de Química da Região Sul (Novembro/ 2000)
Apresentação Oral e Painel
Título: Minimização do potencial tóxico do resíduo gerado em Determinações Espectrofotométricas.
- 221st American Chemical Society National Meeting (Abril/ 2001)
Títulos: Waste management in undergraduate laboratories of the Chemistry Institute of UNICAMP/Brazil e Waste Treatment: a good opportunity to teach Green Chemistry.
- 24^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Maio/ 2001)
Apresentação de Painel
Título: Uma experiência de tratamento dos resíduos gerados em uma disciplina pelos próprios alunos de graduação.
- 25^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Maio/ 2002)
Apresentação de Painel
Título: Degradação de resíduos contendo acetonitrila por processos oxidativos avançados e fotólise.

Seminários Proferidos:

Seminário em Disciplina de pós-graduação (IQ-UNICAMP, Maio 2000)

Título: Gestão e Tratamento de Resíduos em Laboratórios de Instituições Acadêmicas.

Seminário (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Novembro 2000)

Título: Gestão e tratamento de resíduos em laboratórios de ensino do IQ da UNICAMP.

Seminário em Disciplina Intersemestral de Graduação do Grupo de Químicas Integradas (G6) (IQ-USP São Carlos, Fevereiro/ 2001)

Título: A importância da pesquisa no gerenciamento de resíduos de natureza química.

Publicações:

Química Nova, Vol.23(4), 487-495 JUL-AGO 2000

Título: Compostos de Mercúrio. Revisão dos métodos de determinação, tratamento e descarte.

J. Braz. Chem. Soc., Vol.15 (4), 509-513, 2004

Título: Degradation of Acetonitrile Residues Using Oxidation Processes.

Experiência Profissional:

Dow Produtos Químicos S.A.

Fábrica de Látex

Período: Fevereiro de 1987 a Janeiro de 1988

Cargo: Técnica de Laboratório

Área de Atuação: Controle de Qualidade de matérias-primas e produto final e desenvolvimento de métodos para monitoramento ambiental.

Companhia de Desenvolvimento Tecnológico (CODETEC)

Período: Fevereiro de 1988 a Setembro de 1992

Cargo: Química Pesquisadora

Área de Atuação: Desenvolvimento de produtos farmacêuticos e especialidades químicas em escala de laboratório e produção e coordenação de laboratório.

Hoechst do Brasil Química e Farmacêutica S.A.

Período: Setembro de 1992 a Agosto de 1997

Cargo: Supervisora de Laboratório de Desenvolvimento de Resinas e Polímeros

Área de Atuação: Desenvolvimento de especialidades químicas e polímeros em escala de laboratório e produção e coordenação de laboratório.

RESUMO

Gestão de Resíduos em Laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP

Autora: Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni

Orientadores: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Wilson de Figueiredo Jardim

Palavras Chaves: gestão, minimização e tratamento de resíduos.

Realizou-se o monitoramento das atividades geradoras de resíduo no Instituto de Química (IQ) da UNICAMP visando a implementação de propostas para a minimização da quantidade de resíduo gerada. Inicialmente fez-se um levantamento do resíduo gerado nas disciplinas experimentais oferecidas pelo IQ, concluindo-se que, ao se formar, um aluno de graduação em Química gera aproximadamente 12 kg de resíduo. Os resultados mostraram que as disciplinas mais críticas em termos de volume e toxicidade do resíduo gerado são as disciplinas de Química Analítica. Nas disciplinas experimentais de Química Analítica foram introduzidas e/ou sugeridas alterações de ensaios, inclusão de tratamento do resíduo e redução da escala dos experimentos mais críticos. A redução de escala e o tratamento de resíduo mostraram-se viáveis na redução do volume de resíduo gerado, enquanto a alteração de experimentos reduziu o potencial tóxico do mesmo. Nos Laboratórios de Pesquisa do IQ/UNICAMP obteve-se um valor médio por aluno de pós-graduação de 488 g de resíduo/ mês. Os resíduos orgânicos gerados em maior quantidade são misturas de hexano/acetato de etila e acetonitrila/água. Finalmente, foi estudada a aplicação de Processos Oxidativos Avançados na decomposição de resíduos aquosos de acetonitrila. Verificou-se que a degradação total deste resíduo pode ser feita de maneira segura e econômica por fotólise com irradiação de uma lâmpada de luz mista (vapor de mercúrio e filamento de tungstênio).

Abstract

Waste Management in the Laboratories of the Chemistry Institute of UNICAMP

Author: Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni

Advisors: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Wilson de Figueiredo Jardim

Key Words: waste management, minimization and treatment.

The activities which generate chemical waste in the Chemistry Institute (IQ) of UNICAMP were monitored, aiming to minimize the quantity of residue generated. Initially a study of the residue generated in the experimental courses of IQ was carried out. It was observed that, before graduating, each undergraduate Chemistry student generates more than 12 kg of residue. The results showed that the most critical courses in terms of residue volume and toxicity are the disciplines of Analytical Chemistry. Therefore, some changes in the most critical experiments were introduced and/or suggested, such as: change of some of the reagents used, inclusion of waste treatment, and scale reduction in the experimental disciplines of Analytical Chemistry. The scale reduction and the waste treatment proved feasible in reducing the quantity of the waste generated, while the other changes reduced their potential toxicity. In the Research Laboratories of the IQ/UNICAMP a mean value of 488 g of residue/ month per graduate student was obtained. The organic residues more commonly generated are mixtures of hexane/ethyl acetate and acetonitrile/water. Thus, the application of Advanced Oxidation Processes to decompose mixtures containing acetonitrile and water was studied. It was observed that the total decomposition of this type of residue can be carried out in a safe and inexpensive way using photolysis with the light of a mixed wavelength lamp (mercury and tungsten).

SUMÁRIO

Índice de Tabelas	xvii
Índice de Figuras	xix
Capítulo 1: Introdução Geral	1
1.1 Introdução Geral	3
1.2 Gerenciamento de Resíduos	8
1.3 O Instituto de Química da UNICAMP	12
1.4 Objetivos	15
Capítulo 2: Inventário dos Resíduos Gerados nos Laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP	17
2.1 Introdução	19
2.2 Método de Trabalho	21
2.3 Resultados e Discussão	22
2.3.1 Inventário Preliminar nos Laboratórios de Ensino	22
2.3.2 Inventário nos Laboratórios de Pesquisa	27
2.4 Conclusão	32
Capítulo 3: Alterações de Ensaios	35
3.1 Introdução	37
3.2 Parte Experimental	43
3.2.1 Redução de Escala em Ensaios de Volumetria	43
3.2.2 Análise Gravimétrica por Precipitação a partir de uma Solução Homogênea: Determinação de Cálcio	44
3.2.3 Tratamento do Resíduo contendo íons Prata e Crômio	45
3.2.4 Determinação de Ferro em Minério	48
3.2.5 Determinação Espectrofotométrica de Ferro usando Tiocianato	49
3.2.6 Determinação Espectrofotométrica Simultânea de Ácido Acetilsalicílico e Cafeína.....	50

3.3 Resultados e Discussão	51
3.3.1 Redução de Escala em Ensaios de Volumetria	56
3.3.2 Determinação Gravimétrica a partir de uma Solução Homogênea	59
3.3.3 Tratamento do Resíduo contendo íons Prata e Crômio	62
3.3.4 Determinação de Ferro em Minério	67
3.3.5 Determinação Espectrofotométrica Simultânea de Ácido Acetilsalicílico e Cafeína	68
3.3.6 QG 109 - Química Geral Experimental	71
3.4 Conclusão	76

Capítulo 4: Decomposição de Acetonitrila usando Processos Oxidativos Avançados (POAs)

4.1 Introdução	79
4.2 Parte Experimental	82
4.2.1 Equipamentos	82
4.2.2 Reagentes	85
4.2.3 Procedimentos.....	85
4.3 Resultados e Discussão	86
4.4 Conclusão	98

Capítulo 5: Conclusão.....

5. Conclusão	101
--------------------	-----

Referências	105
-------------------	-----

Anexo I: Ementa das Disciplinas Experimentais Oferecidas pelo Instituto de Química da UNICAMP	111
---	-----

Anexo II: Apostila de Tratamento de Resíduos preparada para o curso de QG 109 - Química Geral Experimental	115
--	-----

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Levantamento do resíduo gerado por aluno de Química antes das alterações	25
Tabela 2.2: Consumo e custo de reagentes dos ensaios de QA 313 em 1997 e em 2000	26 e 27
Tabela 2.3: Monitoramento dos resíduos gerados em 2 Laboratórios de Pesquisa em Química Analítica do IQ/UNICAMP durante o 2 ^o semestre / 2000	31
Tabela 3.1: Tipo e quantidade de resíduo gerado nos ensaios de QA 313 em 1997 e em 2000	52
Tabela 3.2: Tipo e quantidade de resíduo gerado nos ensaios de volumetria com e sem redução de escala.....	53
Tabela 3.3: Comparação dos custos de ensaios de volumetria usando-se escala normal e reduzida	55
Tabela 3.4: Tipo e volume de resíduo gerado no experimento de determinação argentométrica de cloreto	56
Tabela 3.5: Calibração de pipetas de 25 e 50 mL	57
Tabela 3.6: Estimativa do desvio médio relativo e erro relativo na determinação de cloretos usando-se pipetas de 25 e 50 mL e buretas de 25 e 50 mL	58
Tabela 3.7: Estimativa do desvio padrão relativo e erro relativo na determinação de cloretos usando-se pipetas de 25 e 50 mL e buretas de 25 e 50 mL	59

Tabela 3.8: Tipo e volume de resíduo gerado no experimento de determinação gravimétrica de chumbo por precipitação em solução homogênea com cromato 60

Tabela 3.9: Tipo e volume de resíduo gerado no experimento de determinação gravimétrica de cálcio por precipitação em solução homogênea61

Tabela 3.10: Determinação dos teores de íons crômio e prata por FAAS nos resíduos tratados.....63

Tabela 3.11: Teores de íons prata e crômio após o tratamento dos resíduos da titulação de cloreto pelo método de Mohr66

Tabela 3.12: Resíduo gerado na determinação de ferro em minério por volumetria de óxido-redução67

Tabela 3.13: Resultados obtidos nas determinações de amostras sintéticas de cafeína e ácido acetilsalicílico71

Tabela 3.14: Tipo e quantidade de resíduo gerado nos ensaios de QG 109 em 1998 e em 200073

Tabela 3.15: Tratamento dos resíduos gerados nos ensaios de QG 109 no 2º semestre / 200075

Tabela 4.1: Resultados das análises de COD no início e no final dos ensaios de perda de acetonitrila por evaporação.....88

Índice de Figuras

Figura 3.1: Efeito de cada parâmetro estudado no experimento fatorial na remoção de íons prata e cromo	64
Figura 3.2: Concentração de íons cromo em função do experimento fatorial	65
Figura 3.3: Espectros de ultravioleta da cafeína $12,6\text{mgL}^{-1}$ em HCl $0,125\text{ molL}^{-1}$	68
Figura 3.4: Espectros de ultravioleta do ácido acetilsalicílico $12,0\text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,125\text{ mol L}^{-1}$	69
Figura 3.5: Espectro de ultravioleta de uma mistura contendo cafeína $7,8\text{ mg L}^{-1}$ e ácido acetilsalicílico $8,0\text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,125\text{ mol L}^{-1}$	69
Figura 3.6: Curvas de calibração da cafeína e do ácido acetilsalicílico a 273nm ...	70
Figura 3.7: Curvas de calibração da cafeína e do ácido acetilsalicílico a 236nm ...	70
Figura 4.1: Reator fotoquímico utilizado na degradação de acetonitrila.....	83
Figura 4.2: Sistema utilizado para estudo da perda de acetonitrila por evaporação.....	84
Figura 4.3: Sistema utilizado para degradação de acetonitrila sob irradiação de lâmpada de luz mista	84
Figura 4.4: Espectro de ultra-violeta da acetonitrila de grau espectroscópico e do resíduo contendo acetonitrila	87
Figura 4.5: Espectro de ultra-violeta do ácido acético	87

Figura 4.6: Comparação das perdas por evaporação/decomposição de acetonitrila estocada a temperatura ambiente no escuro, em estufa a 35-45°C e exposta à luz solar em função do tempo de reação.....	89
Figura 4.7: Comparação dos processos de fotólise solar, oxidação com peróxido de oxigênio na presença e na ausência de luz solar e dos processos Fenton e Foto-Fenton para a degradação de acetonitrila. A relação molar de H ₂ O ₂ :COD usada para os ensaios com H ₂ O ₂ foi de 6:1.....	91
Figura 4.8: Comparação da porcentagem de decomposição dos processos oxidativos foto-assistidos para a degradação de acetonitrila em função do tempo de exposição à luz solar.....	92
Figura 4.9: Comparação da decomposição de resíduo contendo acetonitrila e de mistura com acetonitrila P.A.....	92
Figura 4.10: Degradação da acetonitrila com H ₂ O ₂ /UV em reator fotocatalítico e H ₂ O ₂ /luz solar com o uso de diferentes proporções H ₂ O ₂ /COD	94
Figura 4.11: Espectros de emissão da luz solar e de uma lâmpada de luz mista (filamento de tungstênio e vapor de mercúrio)	95
Figura 4.12: Decomposição da acetonitrila usando uma lâmpada de luz mista 250W/220V como fonte de radiação	96

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução Geral

Uma das principais metas dos cursos profissionalizantes em química é treinar os estudantes para lidarem com materiais perigosos de maneira correta e responsável. No entanto, a forma tradicional de ensino é um paradoxo, pois, enquanto praticam-se sínteses, separações, purificações e análises, uma grande quantidade de resíduos é gerada¹.

Assim como muitas indústrias, as instituições de ensino, pesquisa ou prestadoras de serviços têm sérios problemas para lidarem com os seus resíduos perigosos. No entanto, diferentemente das indústrias, estas instituições geram pequenas quantidades de resíduos, sendo que a maioria destes são gerados em laboratórios. Estes resíduos são constituídos de grande diversidade de substâncias, tóxicas ou não, incluindo novos compostos de toxicidade desconhecida. Além disto, sua composição muda com cada novo projeto de pesquisa ou experimento. Esta ampla variedade de substâncias muitas vezes torna a gestão de resíduos mais complexa nestes tipos de instituições do que em indústrias, que geram grandes quantidades de composição conhecida e sem tanta variação².

Em 1985, as instituições acadêmicas americanas geravam menos de 1% do total americano de resíduo potencialmente tóxico. No entanto, em algumas instituições a geração era relativamente alta, como na Universidade de Wisconsin em Madison, que gerava 36 t/ano de resíduo químico². Em 1994, a Universidade de Illinois reportou um inventário da geração de resíduo pelas atividades rotineiras de suas fontes geradoras no qual mencionou a disposição de 2104 tipos de substâncias químicas e misturas coletadas em 7300 recipientes coletores².

Os elevados custos de disposição de resíduos podem ser exemplificados usando-se os dados disponibilizados pela Universidade de Illinois que teve um grande aumento nos seus gastos com disposição de resíduos fora do campus. Em 1977, esta universidade havia gasto US\$ 2.000 para a disposição de 100 tambores de resíduo químico e, em 1982, seu gasto para a disposição de 265 tambores subiu para US\$ 46.000².

Em um levantamento realizado em 1988 entre 80 faculdades americanas que ofereciam cursos de graduação em Química, sem terem um programa de pós-graduação nesta área, Gannaway³ reportou que o gasto médio com disposição de resíduo por estudante em um semestre era de cerca de US\$ 16,90.

Nos Estados Unidos, as faculdades e universidades estão aprimorando cada vez mais o método de disposição de resíduo. Algumas das razões para esta atividade crescente são: o aumento da regulamentação da disposição de resíduos perigosos pelos governos estaduais e federal, custo crescente para descartes fora do campus e responsabilidade civil por qualquer dano a saúde ou ao meio ambiente que possa vir a ser causado pela estocagem de substâncias perigosas.

No entanto, a maioria das universidades americanas não pode arcar com os custos operacionais da manutenção de seu próprio incinerador e implementa seu plano de gestão de resíduos utilizando procedimentos tais como:

- uso de resíduos de solventes inflamáveis como combustível,
- recuperação de metais nobres por eletrólise,
- redução dos volumes de soluções aquosas contendo metais pesados por evaporação ou precipitação de sais destes metais,
- neutralização de ácidos e bases,
- recuperação de solventes por destilação.

Um exemplo do que é normalmente realizado em universidades americanas é a instalação centralizada da Universidade de Wisconsin, a qual transforma seu resíduo nocivo em resíduo não tóxico, através das técnicas mencionadas acima e da saponificação para hidrólise de pesticidas organoclorados. Esta instalação também possui laboratórios para a neutralização de ácidos e bases, a redução de agentes oxidantes, a precipitação de metais pesados⁴ e a análise de resíduos não identificados. Mesmo dispondo de toda esta infra-estrutura para tratamento, esta universidade ainda necessita de um serviço terceirizado para tratamento fora do campus. Em 1999 a Universidade de Wisconsin possuía um contrato de prestação de serviços com uma empresa que fazia a incineração e/ou disposição final dos resíduos que não podiam ser tratados no próprio campus cujo custo anual era da ordem de US\$ 200.000.

Uma experiência americana visando a minimização do resíduo gerado relatada na literatura é o projeto da Universidade da Califórnia em Riverside denominado “Laboratório com Efluente Zero”. Neste projeto, cada estudante recebia alguns mililitros dos principais solventes necessários no curso e esperava-se que os mesmos fossem recuperados por destilação ou outras técnicas e guardado para uso posterior. Ao final do curso, o estudante também era avaliado pela qualidade e quantidade do solvente devolvido. O projeto demonstrou que a qualidade do solvente recuperado era suficientemente boa para que o mesmo pudesse ser usado nas aulas do ano seguinte. Além disso, houve uma economia considerável na compra de solventes, assim como benefícios educacionais⁵.

Um outro programa que surgiu no começo de década de 90 nos Estados Unidos e sobre o qual muito vem sendo publicado⁶⁻¹³ é o programa “Química Verde”. Este programa visa o uso da química para a prevenção da poluição. Mais especificamente, baseia-se na criação de produtos e processos químicos que são benignos para o meio ambiente. A “Química Verde” engloba todos os aspectos e tipos de processos químicos que reduzem os impactos negativos à saúde humana e ao ambiente. Segundo Hjeresen et al.¹⁴, um dos fatores que está ampliando a incorporação da prevenção à poluição nos processos industriais é o desenvolvimento de materiais didáticos de “Química Verde”. A indústria química está descobrindo que quando seus químicos têm conhecimentos sobre conceitos de prevenção de poluição, eles são capazes de identificar, desenvolver e implementar técnicas que reduzem poluição e custos¹⁴.

No entanto, apesar de ter-se publicado muito sobre “tecnologias limpas”, até o presente momento, elas permanecem como um objetivo a ser alcançado, mas que não resolvem totalmente o problema de resíduos químicos porque é irreal pensar-se que tais tecnologias possam ser aplicadas universalmente a todos os tipos de processos¹⁵. 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 de química.

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 à minimização da produção e ao descarte correto de resíduos potencialmente perigosos¹⁶. No entanto, a “Política Nacional de Resíduos Sólidos” encontra-se em fase final de estudo e deve alterar sensivelmente as práticas de destinação final destes resíduos¹⁷.

Os resíduos gerados por universidades e instituições de pesquisa causam grande preocupação, uma vez que no Brasil cerca de 80% dos esgotos não recebem qualquer tipo de tratamento e são despejados diretamente em mares, rios, lagos e mananciais, segundo a Associação Brasileira de Entidades do Meio Ambiente (Abema)¹⁸. A Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), apesar de possuir uma rede coletora de esgotos, não dispunha de um sistema próprio de tratamento, nem era servida pelo sistema de tratamento público oferecido pela Companhia de Saneamento Básico (SANASA) até o ano de 2001. Cabe ressaltar que, na cidade de São Paulo, onde a situação não é tão crítica em termos percentuais, segundo Hélio Padula, gerente de operações da SABESP, 85% do esgoto da cidade é coletado pela companhia, mas somente 40% deste esgoto é tratado¹⁸.

Mesmo que as instituições de ensino e pesquisa sejam servidas pelo sistema público de tratamento de esgotos, essas devem ser bastante cuidadosas com relação ao descarte de seus resíduos tóxicos, pois muitas vezes os tratamentos convencionais de efluentes (biológico e sedimentação química) são efetivos para a remoção de poluentes convencionais, mas ineficientes para a eliminação de muitos reagentes químicos tóxicos. Neste sentido, a experiência internacional mostra que deve-se ter um sistema de controle de resíduos no qual todos os usuários de laboratórios estejam envolvidos no tratamento de resíduos na própria fonte geradora. Todavia, o tratamento completo na fonte não é economicamente viável e impõe restrições severas aos usuários¹⁹.

A atual conscientização da sociedade com relação à questão ambiental, o processo de globalização e a normatização crescente ratificam a necessidade de

criação de um programa de gerenciamento de resíduos. A própria criação da ISO 14000, que versa sobre a gestão e auditoria ambiental, é um reflexo de que a questão ambiental é cada vez mais importante. Atualmente, até mesmo as indústrias já estão começando a descobrir que a redução e o reciclo são alternativas melhores que a disposição final de resíduos, uma vez que mundialmente há três grandes incentivos para considerar alternativas para a disposição: custos, legislação e imagem corporativa^{16,20}.

Dentro deste cenário de engajamento de todos os segmentos da sociedade, as instituições de ensino e pesquisa do país, especialmente as universidades, vêm se omitindo na avaliação sistemática e madura dos possíveis impactos ambientais associados às suas atividades rotineiras de ensino e pesquisa, principalmente na área de química.

A implementação de um programa de gerenciamento de resíduos dentro de qualquer unidade geradora é uma tarefa complexa, cujos resultados mensuráveis são obtidos apenas a médio e longo prazo, o que resulta em desestímulo. Além disso, a manutenção do programa requer constante investimento financeiro e humano. Todas estas dificuldades culminam no fato de que, nos dias de hoje, a decisão de tratar resíduos é mesmo voluntária, devido à falta de uma legislação específica e rígida de controle de descarte de resíduos dentro das instituições de ensino e pesquisa¹⁶.

De maneira contrária ao que se observa nas universidades em outros países, particularmente nas americanas, onde muita informação com relação às técnicas de controle de resíduos tóxicos em universidades e instituições de pesquisa vem sendo disponibilizada nos últimos 20 anos, um levantamento bibliográfico mostrou, com raras exceções^{16,21-23}, a indisponibilidade de publicações relativas a este tipo de atividade nas universidades brasileiras. Tal fato torna o traçado de um panorama nacional das atividades sendo conduzidas para a gestão de resíduos nestas instituições bastante complexo. No entanto, no ano 2000 observou-se uma grande ênfase à criação de programas de gerenciamento de resíduos de laboratórios em congressos através da realização de “workshops” e cursos voltados para este tema, contando até mesmo com a

realização de um encontro específico na área (I Encontro Nacional de Segurança em Química - UNICAMP- Outubro/2000), e a criação do Programa Especial da FAPESP para Infra-Estrutura para Tratamento de Resíduos Químicos.

Como as instituições de ensino e pesquisa brasileiras muitas vezes atuam, ou deveriam atuar, como pioneiras de tecnologia no país, acredita-se que as mesmas devam ter uma posição de vanguarda com relação ao tratamento de seus resíduos tóxicos. Não apenas como forma de manter a sua imagem pública, respeitar a legislação vigente ou reduzir custos, mas também, e principalmente, para atuar de maneira coerente na formação dos futuros profissionais, especialmente os da área de Química.

Conforme citado por Allen²⁴, sendo um químico experiente, o professor sabe que os resíduos de um experimento em particular são de baixa toxicidade, mas os estudantes normalmente não têm conhecimentos para fazer tal julgamento. Portanto, simplesmente jogar os resíduos na pia ou sempre colocá-los em frascos específicos sem nenhuma discussão pode transmitir aos alunos a mensagem de que qualquer resíduo químico pode ser disposto dessa maneira. Permitindo que os resíduos de laboratório sejam tratados de maneira casual, nós criamos a crença de que o meio ambiente não será atingido porque “as quantidades são pequenas”, “haverá diluição no esgoto ou no rio” ou “o resíduo não é muito tóxico”. Segundo Allen²⁴, foi este tipo de atitude que criou problemas de poluição que resultaram em muita regulamentação governamental nos Estados Unidos. O gerenciamento e a disposição segura de resíduos de laboratório dão um bom exemplo aos estudantes e os treina para serem cidadãos e cientistas responsáveis.

1.2 Gerenciamento de Resíduos

A criação de um programa de gerenciamento de resíduos necessita ser feita de forma que o mesmo seja bem equacionado, discutido e assimilado por todos aqueles que serão responsáveis pela manutenção e sucesso do mesmo. Deste modo, as premissas e condições básicas para sustentar um programa desta

natureza são quatro¹⁶:

- 1- O apoio institucional irrestrito ao Programa;
- 2- Priorizar o lado humano do Programa frente ao tecnológico;
- 3- Divulgar as metas estipuladas dentro das várias fases do Programa; e,
- 4- Reavaliar continuamente os resultados obtidos e as metas estipuladas.

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 do Programa está fortemente centrado na mudança de atitudes de todos os atores da unidade geradora (alunos, funcionários e docentes)¹⁶.

Um plano de gerenciamento de resíduos deve contemplar os seguintes itens²⁵:

- 1- área de estocagem;
- 2- sistema de rastreamento do produto;
- 3- plano de emergência;
- 4- laboratório de desenvolvimento de metodologia para tratamento de resíduos;
- 5- programa educacional; e,
- 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 contínua, ser a prova de explosão e deve ter um sistema que permita a drenagem de qualquer material que possa vazar para uma caixa coletora.

O sistema de rastreamento do produto deve incluir uma etiqueta de identificação do resíduo, contendo pelo menos a data de geração, a identidade do material, 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^{25,26}.

O plano de contingência deve ser feito de maneira que envolva todas as agências locais de emergência: segurança, hospital, bombeiro e controle ambiental, assim como um coordenador local²⁵.

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 perigosos²⁵.

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 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 reagentes.

Ao ser implementado, um programa de gerenciamento de resíduos deve contemplar dois tipos de resíduos: o ativo (gerado continuamente, sendo fruto das atividades rotineiras dentro da unidade geradora) e o passivo, que compreende todo aquele resíduo estocado, via de regra não-caracterizado, aguardando destinação final. A caracterização do passivo nem sempre é possível, e o tempo e os esforços gastos com esta atividade inicial devem ser bem equacionados para que não haja desestímulo no início do Programa¹⁶.

No caso do resíduo ativo, a experiência tem mostrado que o mais produtivo é se dividir a implementação do programa em duas partes: começar enfocando primeiramente os resíduos gerados nas atividades de ensino, pois estes podem ser mais facilmente caracterizados, inventariados e gerenciados. Tendo adquirido certa prática na gestão deste tipo de resíduo, a segunda etapa de implementação se expande para os laboratórios de pesquisa, onde a natureza e a quantidade de resíduos variam muito¹⁶.

Independentemente de qual atividade geradora de resíduo será abordada, um programa de gerenciamento deve sempre abordar a regra da responsabilidade objetiva, ou seja, quem gerou o resíduo é responsável pelo mesmo, e praticar sempre a seguinte hierarquia de atividades¹⁶:

- 1- Prevenção na geração de resíduos (perigosos ou não);
- 2- Minimização da proporção de resíduos perigosos que são inevitavelmente gerados;

- 3- Segregação e concentração das correntes de resíduos de modo a tornar viável e reduzir o custo da atividade gerenciadora;
- 4- Reuso interno e externo;
- 5- Reciclagem do componente material ou energético do resíduo;
- 6- Manutenção de todo o resíduo produzido na sua forma mais passível de tratamento; e,
- 7- Tratamento e disposição do resíduo de maneira segura.

Os itens de prevenção e minimização serão discutidos em maior detalhe no capítulo 3, que se refere às alterações de ensaios estudadas.

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. Assim, antes de se decidir pela segregação interna dos resíduos, é importante ter em mente qual será o seu destino final¹⁶.

O reuso e o reciclo devem ser exercitados e fomentados dentro da unidade geradora. Entende-se por reuso o uso do resíduo como insumo, sem que o mesmo sofra qualquer pré-tratamento. Já o reciclo envolve o uso do material (ou do seu conteúdo energético), após algum tipo de tratamento¹⁶.

A última etapa a ser percorrida é a seleção de uma alternativa para o tratamento ou disposição final do resíduo. Vale lembrar que o tratamento de resíduos “in situ” deve ser explorado ao máximo para que apenas o mínimo seja enviado para fora da unidade geradora¹⁶, pois o transporte, além de acarretar em riscos, pode ser bastante dispendioso. Quanto às alternativas de disposição final para resíduos orgânicos, a incineração é utilizada com mais frequência, enquanto para resíduos sólidos inorgânicos, as possibilidades envolvem disposição em aterro industrial ou co-processamento em cimenteiras, dependendo das restrições legais locais.

No caso específico do Instituto de Química da Unicamp, o programa de gerenciamento de resíduo emprega a segregação dos resíduos gerados nas seguintes correntes:

1. Resíduos de metais pesados em solução;
2. Resíduos aquosos contendo acetonitrila;
3. Resíduos de solventes orgânicos halogenados;
4. Resíduos de solventes orgânicos não halogenados;
5. Resíduos de aminas;
6. Resíduos específicos de alta toxicidade, tais como: cianetos, peróxidos, etc; e,
7. Outros resíduos.

Os resíduos aquosos de metais pesados devem ser tratados na própria unidade geradora de forma a realizar-se a remoção quantitativa dos metais em solução. Os metais precipitados na forma de óxidos podem ser entregues à Comissão de Segurança que atualmente está estocando-os até que uma solução viável para a sua disposição final esteja disponível. Os resíduos aquosos contendo acetonitrila atualmente estão sendo tratados através da hidrólise a ácido acético na Planta Piloto do próprio Instituto. Os resíduos orgânicos halogenados e não halogenados são tratados por incineração em uma empresa da região de Campinas através de um convênio que prevê a troca de serviços de incineração por prestação de serviços da Central Analítica do IQ. Os demais resíduos são estudados caso a caso e, dependendo do grau de complexidade do tratamento a ser realizado, o mesmo pode ser feito pela Comissão de Segurança ou pela própria unidade geradora.

1.3 O Instituto de Química da UNICAMP

O Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) foi criado em 1967, iniciando-se as aulas de graduação em 1968. O primeiro laboratório de pesquisa foi montado em 1969 e a instalação do Instituto, em um dos prédios atualmente ocupados, ocorreu em 1971. Em 2001 o IQ ocupava uma área de aproximadamente 18000 m², abrangendo cerca de 1215 m² de laboratórios de ensino, 5700 m² de laboratórios de pesquisa, 2000 m² de salas de instrumentos, 1400 m² de oficinas e almoxarifado e 760 m² eram destinados à

Biblioteca, além de salas de aulas, salas de professores, área administrativa e outras dependências²⁷. Até o mês de setembro de 2001, o Instituto de Química havia formado 1269 bacharéis e 585 teses de mestrado e 492 de doutorado haviam sido defendidas²⁸.

A Biblioteca possui cerca de 13000 volumes de livros, 2647 publicações seriadas, 284 assinaturas correntes de títulos de periódicos científicos internacionais, 1052 teses e 15 bases de dados e outras publicações em CD-ROM²⁷.

A Divisão de Apoio Técnico Operacional é composta por 5 oficinas, a saber: Manutenção, Mecânica, Mecânica Fina, Vidraria e Marcenaria. As oficinas atuam em manutenção elétrica, hidráulica, refrigeração, eletrônica e pneumática, além da confecção e manutenção de: móveis, peças de serralheria e de vidraria²⁷.

No Instituto de Química também está sediada a Central Analítica, órgão preparado para oferecer uma vasta gama de serviços, tais como: análise qualitativa e quantitativa clássicas, aplicação de metodologias analíticas, desenvolvimento de novos procedimentos e de métodos analíticos, desenvolvimento de produtos, melhoria de processos, análise de efluentes sólidos, líquidos e gasosos, pesquisa bibliográfica ampla, metrologia química e programas de qualidade. A Central Analítica mantém convênio com a Agência Nacional de Petróleo – ANP, para controle de qualidade de combustíveis automotivos²⁷.

O Instituto tem 81 docentes (sendo 07 colaboradores voluntários), dos quais 80 em regime de tempo integral e dedicação exclusiva e com, no mínimo, o grau de Doutor em Ciência²⁷.

O curso de Química oferecido pelo Instituto forma profissionais nas modalidades Bacharelado, Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura. O Bacharelado em Química é cursado por alunos que querem preparar-se para carreiras no ensino superior, em pesquisa e desenvolvimento (em universidades, institutos de pesquisa e empresas) e em atividades de análise química e controle ambiental. O Bacharel em Química Tecnológica tem habilitação profissional para diversas atividades de pesquisa e desenvolvimento, assistência técnica e produção industrial. O Licenciado pode exercer o magistério médio e superior. A

intensa participação do corpo docente do Instituto em convênios e assessorias técnicas a indústrias reflete-se no ensino oferecido, desenvolvendo nos alunos sensibilidade para as necessidades da indústria nacional. A meta básica do ensino ministrado é formar profissionais com sólidos conhecimentos científicos e tecnológicos fundamentais e com tendência à criatividade e ao auto-desenvolvimento, capazes de agir e pensar de modo independente, de forma a assimilar e promover o desenvolvimento da Química no país e no mundo. Ingressam anualmente 130 alunos no curso de graduação (60 no período noturno). No ano de 2000, havia 406 alunos em curso de graduação em Química. Além dos cursos de Química, o Instituto leciona disciplinas de Química para aproximadamente outros 1500 alunos dos cursos diurnos de Geociências, Biologia, Física e as Engenharias Química, Mecânica, Elétrica, Agrícola, de Alimentos e de Computação e dos cursos noturnos de Biologia, Física e as Engenharias Química, Elétrica e de Alimentos²⁷.

O programa de pós-graduação em Química oferece a possibilidade de obtenção de mestrado e doutorado nas áreas de Química Analítica, Química Inorgânica, Química Orgânica e Físico-Química, em aproximadamente 45 linhas de pesquisa específicas. Ingressam anualmente cerca de 80 novos alunos, havendo 389 alunos matriculados no programa no final de 2000, dos quais 275 no curso de doutoramento e 114 no curso de mestrado. Pelas dimensões e pela qualidade da pós-graduação, o Instituto de Química constitui-se num dos grandes centros brasileiros de pesquisa e formação de pesquisadores e professores universitários nas principais áreas da Química, estendendo sua influência sobre todo o território nacional²⁷. Segundo a avaliação da CAPES sobre o Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em 2001: “Trata-se de um programa consolidado com grande tradição, de elevado conceito na comunidade, e que em todos os aspectos analisados podem ser enquadrados entre os melhores do Brasil. O programa merece certamente ser classificado com nota 7 (nota máxima daquele órgão), já que trata-se de um centro de elevada qualidade em Química no Brasil²⁹.”

1.4 Objetivos

O objetivo final deste trabalho foi o de fornecer subsídios para que se pudesse adotar um Plano de Gerenciamento de Resíduos no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Dentro deste objetivo genérico, previam-se diversas etapas específicas, a saber:

1. o diagnóstico e o monitoramento das atividades geradoras de resíduos no Instituto de Química da UNICAMP;
2. a minimização do volume e potencial tóxico do resíduo gerado, através da alteração de escala ou da substituição de compostos de alto potencial tóxico; e,
3. o desenvolvimento de processos de tratamento de resíduos "in situ", usando tecnologias de baixo custo, tais como os processos oxidativos avançados.

Capítulo 2

Inventário dos Resíduos Gerados nos Laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP

2.1 Introdução

A minimização da geração de resíduos e a prevenção da poluição são aspectos dominantes nas discussões ambientais atuais. Os benefícios da minimização da geração de resíduos incluem a redução dos gastos com o tratamento dos mesmos, o decréscimo da possibilidade de custos relativos à responsabilidade legal sobre o destino final dado aos resíduos tóxicos, a melhoria das condições de trabalho e segurança (trabalhadores expostos a menores quantidades de materiais tóxicos), a melhoria da imagem pública da corporação e o cumprimento da legislação relativa à prevenção da poluição³⁰.

Diante desta realidade, a American Chemical Society lançou em 1993 um livreto explicativo dos princípios básicos de sua política “Menos é Melhor”. A premissa básica desta política é que é mais seguro e ecologicamente correto comprar menos, estocar menos, usar menos e fazer a disposição de menores quantidades de resíduos³¹.

Instituições de Ensino e Pesquisa apresentam problemas específicos que dificultam o desenvolvimento de programas de minimização de resíduos. Estas instituições normalmente possuem uma estrutura de gerenciamento dividida entre as várias áreas de pesquisa acadêmica e as funções administrativas são geralmente descentralizadas. Isto torna difícil a demonstração clara do apoio gerencial ao programa de minimização e complica as considerações políticas. Além disso, o controle sobre as políticas de aquisição de reagentes e gerenciamento de resíduos em laboratórios é pequeno. Estes fatores críticos fazem com que a implementação de um programa de minimização de resíduos seja muito mais complicada nas Instituições de Ensino e Pesquisa do que em ambientes industriais³².

O tipo de programa de minimização de resíduos a ser planejado irá depender do tamanho e complexidade da organização e das características dos resíduos tóxicos gerados pela mesma. Grandes organizações de alta complexidade irão necessitar de programas mais bem estruturados quando comparadas às organizações menores. De maneira similar, unidades geradoras

de grandes volumes com maior diversidade necessitarão de programas mais organizados que unidades geradoras de pequenas quantidades devido à escala de esforço requerido. Adicionalmente, os programas devem ser suficientemente flexíveis para adaptarem-se rapidamente às mudanças de objetivos e prioridades da minimização³².

Um dos principais componentes num programa de minimização de resíduos é a avaliação prévia dos tipos e quantidades de resíduos gerados pelas diferentes unidades geradoras. A avaliação das correntes de resíduos deve fornecer informações que permitam a identificação, o levantamento e análise das várias opções de minimização de resíduos de uma maneira sistemática e abrangente. Esta avaliação ou inventário prévio dos resíduos é o componente técnico do programa de minimização de resíduos que gera subsídios para análises mais detalhadas³².

A avaliação prévia dos resíduos deve focar os processos e atividades laboratoriais como fontes de resíduos. A compreensão total dos processos e operações laboratoriais é necessária para a identificação de como os resíduos são gerados e para a formulação de alternativas de minimização. Os pesquisadores são as melhores fontes de informação sobre a origem, causa e fatores que controlam a geração de resíduos em laboratórios. Laboratórios de ensino e pesquisa utilizam uma ampla variedade de técnicas em suas operações diárias, tornando difícil a classificação genérica de processos e operações geradoras de resíduos. No entanto, o processo de aquisição de dados deve ser suficientemente flexível de forma a combinar atividades múltiplas em processos genéricos e permitir uma análise significativa em uma escala gerenciável³².

Este capítulo relata o inventário prévio dos resíduos gerados nos laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP. Neste trabalho deu-se maior ênfase às atividades didáticas, uma vez que as mesmas tendem a ter uma menor diversificação que as atividades de pesquisa, sendo de controle menos complexo. Conforme mencionado por Jardim¹⁶, uma proposta de gerenciamento de resíduos deve começar enfocando primeiramente os resíduos gerados nas atividades de ensino, pois estes podem ser mais facilmente caracterizados, inventariados e

gerenciados. Além disto, as atividades de ensino têm um efeito multiplicador na divulgação das propostas adotadas e contribuem para a formação de profissionais mais conscientes com relação ao tratamento e disposição de resíduos tóxicos.

2.2 Método de Trabalho

Para os inventários preliminares das disciplinas utilizou-se o seguinte procedimento: antes do início do curso experimental, o coordenador do mesmo era contatado para discussão dos problemas referentes aos resíduos gerados, informação do tipo de trabalho que se pretendia fazer e para solicitar autorização para a realização do trabalho e de algum tipo de alteração de ensaio. As disciplinas foram monitoradas pesando-se os frascos dos reagentes a serem utilizados em cada ensaio antes e após as aulas, assim como os frascos de descartes que eram colocados de acordo com o tipo de resíduo a ser gerado no ensaio. Desta forma, pôde-se fazer um levantamento não só da quantidade total de resíduo gerado nas diversas disciplinas experimentais, mas também da quantidade de reagente consumido.

Este inventário preliminar não foi realizado nas disciplinas que envolviam projetos especiais, uma vez que os mesmos variam cada vez que a disciplina é oferecida. Conseqüentemente, para estas disciplinas, optou-se por fazer uma estimativa do resíduo gerado através da média do resíduo gerado por aluno nas disciplinas experimentais da área em questão (química analítica, geral, inorgânica, orgânica ou físico-química).

Nos casos onde se tinham duas ou mais disciplinas cujo conjunto de experimentos era praticamente o mesmo, optou-se por apenas uma das disciplinas para a realização do inventário preliminar.

Quando as alterações de metodologia nos experimentos foram introduzidas, a doutoranda, após autorizada e, sempre que possível, estava presente durante as primeiras aulas experimentais para avaliar os possíveis problemas relativos ao novo procedimento.

O inventário preliminar dos resíduos gerados em laboratórios de pesquisa do Instituto de Química foi realizado em duas etapas. Primeiramente selecionou-

se a forma de segregação dos resíduos gerados em cada um dos dois laboratórios monitorados, levando-se em consideração a maneira pela qual os mesmos eram gerados e/ou tratados. Posteriormente, fez-se três pesagens consecutivas dos recipientes de coleta segregada com intervalo de dois meses entre cada pesagem, sendo que, antes que qualquer resíduo fosse descartado ou tratado, a doutoranda era comunicada para que realizasse a pesagem para controle.

Com relação aos resultados gerais do Instituto de Química, a quantidade de resíduo gerada foi obtida através do controle de resíduo entregue à Comissão de Segurança para disposição final no ano de 1998.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Inventário Preliminar nos Laboratórios de Ensino

Os resultados do inventário preliminar de resíduos, realizado nos laboratórios de ensino do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP no decorrer deste trabalho de gestão, encontram-se sumarizados na Tabela 2.1. Os códigos das disciplinas do IQ e suas ementas são apresentados no Anexo I. As siglas QA, QF, QG, QI e QO referem-se à Química Analítica, Físico-Química, Química Geral, Química Inorgânica e Química Orgânica, respectivamente. Na Tabela 2.1 as disciplinas estão agrupadas de acordo com o curso de graduação a que pertencem.

Os resultados da Tabela 2.1 estão apresentados por disciplina. No entanto, durante o inventário cada experimento foi monitorado separadamente, para que os mais críticos em termos da toxicidade ou volume do resíduo gerado fossem identificados e as alternativas de minimização da quantidade e/ou toxicidade do resíduo pudessem ser estudadas.

De acordo com os valores mostrados na Tabela 2.1, pode-se dizer que ao se graduar no curso diurno de Química um aluno do IQ gerou cerca de 12 kg de resíduo e o de Engenharia Química gerou 4,8 kg. Desta forma, considerando-se apenas as disciplinas oferecidas para os cursos de Química e Engenharia Química, e estimando-se que anualmente graduam-se 60 alunos do curso diurno de Química, 60 de Engenharia Química e 25 do curso noturno de Química, obtém-

se um total anual de resíduos de cerca de 1,24 toneladas de resíduos provenientes somente dos laboratórios de ensino do Instituto de Química.

Os resultados da Tabela 2.1 confirmam a suposição inicial que os laboratórios de química analítica são muito mais críticos que os demais, gerando uma média de 2285 g de resíduo/aluno em cada disciplina semestral. Desta forma, considerando-se que as disciplinas experimentais de Química Analítica são oferecidas sete vezes ao ano e que a média de alunos matriculados por disciplina é de 55 alunos, obtém-se um total anual de resíduos de 880 kg de resíduo, somente da área de química analítica, que necessitam de tratamento. A geração de quase uma tonelada de resíduo de metais em solução é um valor bastante elevado que, sem dúvida alguma, mostra a importância da viabilização de alternativas de minimização do resíduo gerado.

As disciplinas experimentais de química orgânica QO622 e QO327 geram uma média de 430 g de resíduo/aluno. As disciplinas experimentais de química inorgânica QI542 e QI241 geram uma média de 602 g de resíduo/aluno. Enquanto que, as disciplinas experimentais de físico-química geram uma média de 309 g de resíduo/aluno e as de química geral (QG109, QG564, QG102 e QG107) 809 g de resíduo/aluno. Além dos laboratórios de química analítica, as disciplinas experimentais de QG 109 e QG 564 também apresentaram quantidades altas de resíduo (>1000g/aluno). No entanto, estes resíduos não são tão críticos quanto à toxicidade como os de química analítica, cuja grande maioria é composta de metais tóxicos. Todavia, como os experimentos de química geral (QG 102/107) são realizados em todas as disciplinas oferecidas para os cursos de biologia, de computação e das diferentes engenharias, o total de alunos matriculados nesta disciplina é superior a 500. Desta forma, considerando-se o valor de 523 g de resíduo por aluno, obtém-se um total anual de 262 kg de resíduo para QG 102. Somando-se este valor aos 118 kg gerados pelos 105 alunos de QG 109, tem-se um total de 380 kg de resíduo gerados pelas disciplinas experimentais de química geral. Este é um valor que confirma a conclusão anterior de que é de vital importância a aplicação imediata de alternativas visando a minimização do resíduo gerado.

Devido ao elevado valor anual de resíduo gerado, os experimentos de QG 109 (Química Geral para alunos de graduação em química) sofreram uma série de alterações no 2^o semestre / 99. Conseqüentemente, esta disciplina foi reavaliada e desenvolveu-se um projeto no qual os próprios alunos trataram os resíduos que geraram. Os resultados deste projeto são apresentados no capítulo 3, juntamente com as demais alterações de ensaios.

Como as disciplinas de Química Analítica Experimental mostraram-se mais críticas em termos da toxicidade e da quantidade de resíduo gerada, os esforços para a minimização de resíduos foram centrados nestas disciplinas. Desta forma, realizou-se alteração de reagentes, redução de escala e inclusão de tratamento de resíduos nos experimentos mais críticos. Estas alterações encontram-se detalhadas no capítulo 3.

Para a disciplina de Química Analítica Quantitativa (QA 313), fez-se uma estimativa do custo dos reagentes consumidos durante o semestre antes e após as alterações propostas. Os resultados obtidos encontram-se relacionados na Tabela 2.2.

Na Tabela 2.2 os preços dos reagentes foram obtidos através do menor valor cotado dentre 3 empresas fornecedoras de reagentes para o IQ. Os preços são apresentados em reais e, para conversão em dólares, deve-se utilizar a taxa US\$1,00=R\$2,5411 vigente para o dólar na data da cotação (21/11/2001).

A Tabela 2.2 mostra que, após as alterações introduzidas, o custo de reagentes por aluno na disciplina de QA 313 foi reduzido de R\$ 30,95 para R\$ 12,75, ou seja, sofreu uma redução de 59%. Desta forma, pode-se concluir que, além de reduzir o impacto ambiental e promover uma melhor formação dos estudantes com relação ao tratamento e disposição de resíduos, as alterações introduzidas resultaram em uma redução significativa nos gastos com reagentes, pois, considerando-se os 200 alunos matriculados em QA 313, QA 216 e QA 281 anualmente, a economia seria de cerca de R\$ 3.640,00. É importante ressaltar que os gastos envolvidos no tratamento dos resíduos gerados não foram considerados na Tabela 2.2. A inclusão dos gastos com tratamento de resíduos deve acentuar ainda mais a redução no custo.

Tabela 2.1: Levantamento do resíduo gerado por aluno do IQ nas disciplinas experimentais antes das alterações.

Disciplina	Nº alunos monitorados	Resíduo / aluno (g/aluno)	Total /disciplina (kg/disciplina)
Curso diurno de Química			
QA 111	69	397	27,3
QA 216	59	3259	192,2
QA 415	56	2786	156,0
QF632	63	309	19,5
QF 732* (QF 632)	63	309	19,5
QG 109	35	1120	78,4
QG 564	24	1946	116,8
QG 860/QG 862/QG 760 (projetos)	30	840	58,8
QI 542	46	656	30,2
QO 622	41	469	19,2
Total	-	12091	717,9
Curso noturno de Química			
QA 281**	26	2232	58,0
QA581* (QA 415)	25	2786	69,7
QF 053 (projetos)	30	309	9,3
QF952* (QF 632)	25	309	7,7
QG 109	35	1120	33,6
QG650* (QG 564)	24	1946	46,7
QO620* (QO 622)	25	469	11,7
Total	-	9171	236,7
Curso de Eng. Química			
QA 313	28	2932	205,2
QG 102	44	523	36,6
QI 241	25	548	38,4
QO 327	39	390	15,2
QO 422* (QO 327)	33	390	12,9
Total	-	4783	308,3
Curso de Eng. de Alimentos			
QA 213	72	1604	115,5
QG 102	44	523	36,6
Total	-	2127	152,1
Disciplinas de Química Geral			
QG 102 (eng., comp.)	44	523	115,1
QG 107 (biologia)	45	352	15,8

* estimado a partir da disciplina indicada entre parenteses

** disciplina cujos experimentos de volumetria já haviam sofrido redução de escala

Tabela 2.2: Consumo e custo de reagentes usados em QA 313 em 1997 (2^o Sem) e 2000 (2^o Sem).

Reagente (QA 313)	Custo / kg (R\$)	Consumo em 1997 (g)	Custo Total 1997 para 28 alunos (R\$)	Consumo em 2000 (g)	Custo Total 2000 para 55 alunos (R\$)
Acetona P.A.	9,03	160	1,44	-	-
AgNO ₃	815,90	125,7	102,56	248	202,34
Biftalato de potássio	118,90	92,3	10,97	92	10,95
Ca(NO ₃) ₂	11,38	-	-	426	4,84
CH ₃ COOH	10,50	394	4,14	50	0,57
CH ₃ COONa	71,50	81,6	58,34	-	-
Co(NO ₃) ₂	640,20	38,7	24,78	-	-
Cr(NO ₃) ₃	457,56	102,2	46,76	-	-
Difenilcarbazida	928,40	0,50	0,46	-	-
Dimetilglioxima	1276,60	31,5	40,21	80	102,13
Erioglaucina	66,15	0,20	0,01	-	-
Etanol	3,85	3526	13,58	-	-
Etanol P.A.	6,97	228	1,59	-	-
EDTA dissódico	77,00	-	-	123	9,47
Fe(NH ₄)SO ₄ .12H ₂ O	23,28	-	-	0,17	0,01
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	1625,10	123,2	200,21	75	121,88
Fenolftaleína	5,96 / 25g	0,34	0,08	18	4,29
HCl comercial	4,24	3570	15,14	-	-
HCl P.A.	4,99	6430	32,09	9533	47,57
HgCl ₂	233,40	52,00	12,14	-	-
HNO ₃	7,78	-	-	170	1,32
H ₂ O ₂ 20%	1,46	963,2	1,41	896	1,31
H ₃ PO ₄	12,21	508	6,20	1020	12,45
H ₂ SO ₄	4,07	1350	5,49	1762	7,17
Hidroxilamina, sulfato	123,00	-	-	50	6,15
K ₂ Cr ₂ O ₇	78,00	31,3	2,44	61	4,76
K ₂ CrO ₄	189,40	10,00	1,89	-	-
KBrO ₃	143,44	66,80	9,58	-	-
KMnO ₄	49,30	25,3	1,25	56	2,76
KSCN	118,60	-	-	195	23,13
Metanol P.A.	8,14	1780	14,50	1978	16,10
Na ₂ C ₂ O ₄	43,16	16,7	0,72	52	2,24
Na ₂ SO ₄	52,96	0,50	0,01	-	-
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	9,40	-	-	75	0,68
NaCl	9,30	23,4	0,22	204	1,90
NaOH	16,25	335,5	5,45	580	9,43
NH ₄ Cl	8,13	-	-	386	3,14
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	47,40	-	-	850	40,29
(NH ₄) ₂ CO ₃	24,02	-	-	720	17,29
NH ₄ OH	4,82	-	-	152	0,73
NiCl ₂ .6H ₂ O	77,68	47,7	3,71	50	3,88

Continuação da Tabela 2.2: Consumo e custo de reagentes usados em QA 313 em 1997 (2º Sem) e 2000 (2º Sem).

Reagente (QA 313)	Custo / kg (R\$)	Consumo em 1997 (g)	Custo Total 1997 para 28 alunos (R\$)	Consumo em 2000 (g)	Custo Total 2000 para 55 alunos (R\$)
Pb(NO ₃) ₂	87,94	66,2	5,82	-	-
Rodamina 6G	5,85 / 25g	0,08	0,02	0,05	0,01
Rodamina B	5,85 / 25g	0,08	0,02	0,05	0,01
SnCl ₂	136,10	75,00	10,21	-	-
Sílica gel	349,52	509,6	178,11	75	26,21
Tampão pH 4	8,03 / cáp.	3 cápsulas	24,09	-	-
Tampão pH 7	8,03 /cáp.	3 cápsulas	24,09	-	-
Trietanolamina	34,25	-	-	149	5,10
Uréia	5,85	1174,4	6,87	1390	8,13
Vermelho de metila	14,28 / 25g	0,18	0,10	-	-
Zinco metálico	20,20	-	-	170	3,43
Total	-	-	866,70	-	701,68
Custo por aluno em R\$	-	-	30,95	-	12,75

O custo por aluno, antes e após as alterações sugeridas, não foram apresentados para as outras disciplinas de Química Analítica Quantitativa (QA 216, QA 281 e QA 213) porque o conjunto de experimentos envolvidos e seus respectivos custos eram muito similares aos de QA 313.

2.3.2 Inventário nos Laboratórios de Pesquisa

Quando o inventário dos Laboratórios de Pesquisa foi realizado em 1999, o Instituto de Química (IQ) da UNICAMP contava com um total de 64 laboratórios de pesquisa e havia 401 alunos inscritos no programa de pós-graduação. Segundo dados fornecidos pela Comissão de Segurança do IQ, a geração mensal média de resíduo por aluno de pós-graduação medida no período de Janeiro de 98 a Janeiro de 99 foi de: 114 g/aluno para solventes orgânicos halogenados, 320 g/aluno para solventes orgânicos não halogenados, 8 g/aluno para aminas, 2 g/aluno para metais pesados e 44 g/aluno para outros resíduos. Para obtermos a geração anual por aluno, necessitamos multiplicar o valor mensal de todos os tipos de resíduos (488g/aluno) por 12 meses, obtendo-se um valor de 5,85 kg/aluno. Deste valor total de resíduo cerca de 93% é constituído de resíduo orgânico passível de incineração. Estes números foram obtidos a partir da planilha de recebimento de resíduos da Comissão de Segurança para tratamento e não de

um monitoramento efetivo de todos os laboratórios.

Cabe ressaltar que, durante o período em que foi realizado este estudo (1998 a 2001), o IQ possuía um convênio com uma empresa privada que realizava a incineração dos resíduos orgânicos (halogenados e não halogenados) do Instituto em troca de serviços prestados pela Central Analítica. O Capítulo 1.2 sobre Gerenciamento de Resíduos cita resumidamente o Programa de Gerenciamento de Resíduos do Instituto de Química da UNICAMP e a destinação final das diversas correntes segregadas (páginas 11 e 12).

Dos resíduos orgânicos não halogenados, as maiores quantidades envolvem misturas de hexano/acetato de etila e acetonitrila/água. Como as misturas contendo acetonitrila não podem ser incineradas devido às limitações impostas pela empresa responsável pela incineração, atualmente a Comissão de Segurança do IQ realiza o tratamento das mesmas em planta piloto por hidrólise a acetato de sódio, usando uma solução etanólica de hidróxido de sódio e solução de hipoclorito de cálcio³³. Cabe ressaltar que este resíduo é bastante crítico não apenas por sua alta toxicidade, mas também por ser gerado em grande quantidade no IQ (150 a 200 L/ano).

A pequena quantidade de resíduos de metais pesados obtida deve-se ao fato que a Comissão de Segurança só os recebe se os mesmos encontrarem-se precipitados na forma de óxido ou sulfeto. Isto ocorre porque há um passivo, de cerca de 500 kg de metal pesado, nas mais diversas formas, aguardando uma solução para sua disposição final.

Algumas das alternativas para disposição final de resíduos aquosos contendo metais pesados encontradas por outras instituições foram:

1. O co-processamento em forno de cimento, usado pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. 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 clínquer²².
2. A adição de soda e colocação em bombonas expostas à luz solar para concentração, com posterior envio a um aterro industrial, usada pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista em Araraquara³⁴.

3. A adição de soda e colocação em bombonas expostas à luz solar para concentração com posterior imobilização em concreto, utilizada pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul³⁵.

Como uma solução para a disposição final dos resíduos contendo metais pesados ainda não havia sido encontrada pelo IQ/UNICAMP, optou-se pelo monitoramento de 2 laboratórios de pesquisa da área de Química Analítica, os quais foram selecionados pelo fato de utilizarem vários tipos de soluções contendo metais pesados para determinações por Absorção ou Emissão Atômica. Desta forma, poder-se-ia ter um panorama da situação de geração de metais pesados nos laboratórios que se acreditava serem mais críticos. Nos laboratórios selecionados trabalhavam 7 (Laboratório I) e 9 alunos (Laboratório II) de mestrado e doutorado.

Conforme mencionado no método de trabalho, o monitoramento realizado envolveu um estudo prévio da forma de segregação dos resíduos, seguido de 2 ou 3 monitoramentos realizados em intervalos de 2 meses. A Tabela 2.3 apresenta os resultados mensais obtidos por aluno de pós-graduação.

Cabe mencionar que os valores apresentados na Tabela 2.3 variam muito com a fase em que se encontra o trabalho de cada aluno de pós-graduação. No Laboratório I, somente 1 aluno encontrava-se em uma fase do trabalho que envolvia pouca atividade no laboratório, enquanto que, no Laboratório II, 4 alunos encontravam-se nesta fase.

Fazendo-se uma média dos dois laboratórios avaliados, chega-se a um valor médio mensal de resíduo aquoso contendo metal de 2050 g/aluno de pós-graduação. Este valor é relativamente alto e justifica a opção pelo tratamento prévio na própria unidade geradora, uma vez que a segregação e a identificação permitem um tratamento mais econômico e adequado. Além disso, o IQ da UNICAMP não dispõe de uma unidade centralizada de tratamento de resíduo. Conforme já observado por Jardim¹⁶, num programa de gerenciamento deve-se sempre adotar a regra da responsabilidade objetiva, ou seja, quem gerou é responsável pelo resíduo. Charbonneau³² mencionou que mesmo em instituições onde existem unidades centralizadas para o tratamento de resíduos, as unidades

geradoras deveriam custear todos os gastos envolvidos no tratamento, pois assim teriam um incentivo financeiro para adotar uma política de minimização de resíduos. No entanto, acredita-se que a mudança da legislação relativa à destinação final de resíduos sólidos, a qual tende a ficar mais restritiva, também será um grande incentivo à adoção de uma política de minimização da quantidade de resíduo gerada e que esta minimização poderá ainda vir a ser estimulada com a criação de laboratórios de apoio para o desenvolvimento de metodologia de tratamento de resíduos “in situ”.

Tabela 2.3: Monitoramento dos resíduos gerados em 2 laboratórios de pesquisa em Química Analítica do IQ/UNICAMP durante o 2^o semestre/2000.

Tipo de Resíduo (antes do tratamento)	Laboratório de Pesquisa da área de Q. Analítica - I				Laboratório de Pesquisa da área de Q. Analítica - II		
	1 ^a monito- ramento (g/mês)	2 ^a monito- ramento (g/mês)	3 ^a monito- ramento (g/mês)	média mensal, g/aluno	1 ^a monitora- mento (g/mês)	2 ^a monitora- mento (g/mês)	média mensal, g/aluno
Resíduo c/ Ca ²⁺ ,Mg ⁺ ,Na ⁺ ,K ⁺	2974	5376	4863	629	-	-	-
Resíduo contendo Co ²⁺ e Ni ²⁺	53	350	25	20	-	-	-
Resíduo contendo crômio	-	422	142	40	529	1230	98
Resíduo contendo Cd ²⁺ e Pb ²⁺	-	540	46	42	-	-	-
Resíduo contendo vários metais tóxicos	13674	16790	3797	1667	6498	1942	469
Resíduo c/ Cu, Zn, Mn, Fe	627	444	-	77	-	-	-
Resíduo contendo ditizona	-	-	70	3	-	-	-
Resíduo ácido	4425	-	-	211	161	3530	205
Resíduo de solo e vermicomposto	167	-	-	8	-	-	-
Resíduo de álcoois e cetonas	1157	-	-	55	-	878	49
Resíduo de hidrocarboneto	-	-	-	-	66	-	4
Resíduo c/ Ni, Cr ,Hg , Pb	-	-	-	-	455	-	25
Resíduo contendo antimônio	-	-	-	-	1451	1864	184
Resíduo de Cr e Se	-	-	-	-	22	-	1
Resíduo c/ Cd, Zn e Cu	-	-	-	-	1678	-	93
Resíduo contendo arsênio	-	-	-	-	452	655	62
Resíduo aquoso contendo azul de metileno					450	1050	83
Resíduo de Cu, V e dimetilformamida	-	-	-	-	555	794	75
Total mensal	23077	23922	8942	média 2752	12317	11933	Média 1348

2.4 Conclusão

Os resultados dos inventários preliminares nos Laboratórios de Ensino mostram que um aluno do curso diurno de Química do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP ao se graduar, gera mais de 12 kg de resíduo químico e um aluno de Engenharia Química gera 4,8 kg. Desta forma, estimando-se que anualmente graduam-se 60 alunos do curso diurno de Química, 60 de Engenharia Química e 25 do noturno de Química, obtém-se um total anual de resíduos de cerca de 1,24 toneladas de resíduos químicos provenientes somente dos laboratórios de ensino do IQ. Este é um valor bastante elevado e que mostra serem de suma importância as iniciativas visando o gerenciamento adequado e a minimização de resíduos no IQ.

Os resultados dos inventários preliminares também confirmam a suposição inicial de que as disciplinas experimentais de Química Analítica são as mais críticas em termos de volume e toxicidade do resíduo gerado. Considerando-se que as diferentes disciplinas experimentais de Química Analítica são oferecidas sete vezes ao ano e que a média de alunos matriculados por disciplina é de 55 alunos, obtém-se um total anual de resíduos de 880 kg de resíduo, somente nesta área, que necessitam de tratamento. Desta maneira, neste trabalho as alterações de ensaios foram direcionadas para estas disciplinas.

Todavia, como os experimentos de química geral (QG 102/107) são realizados em todas as disciplinas oferecidas para os cursos de biologia, de computação e das diferentes engenharias, o total de alunos matriculados nesta disciplina é superior a 500. Desta forma, considerando-se todos os cursos de química geral, tem-se um total anual de 380 kg de resíduo. Este também é um valor elevado que justifica a opção pelo estudo de possibilidades de minimização do mesmo.

O levantamento dos custos envolvidos na aquisição de reagentes em uma disciplina de Química Analítica Quantitativa (QA 313) que sofreu várias alterações de ensaios (capítulo 3), visando a redução do volume e toxicidade do resíduo gerado, mostrou que, além dos benefícios ao ambiente e à formação dos

estudantes, as alterações propostas reduziram em cerca de 59% os gastos com reagentes. Desta forma, considerando-se 200 alunos matriculados em QA 313, QA 216 e QA 281 anualmente, a economia seria de cerca de R\$ 3.640,00 ao ano. É importante ressaltar que os gastos envolvidos no tratamento dos resíduos gerados não foram considerados e que, caso os mesmos fossem considerados, a redução do custo deve ser ainda mais significativa.

No inventário em Laboratórios de Pesquisa do IQ/UNICAMP, obteve-se um valor médio por aluno de pós-graduação de 488 g de resíduo ao mês, sendo que, neste valor, os metais pesados já têm sua massa reduzida devido ao pré-tratamento por precipitação. No monitoramento de laboratórios que geram grandes quantidades de resíduos contendo metais pesados, obteve-se um valor médio mensal de 2050 g de resíduo por aluno de pós-graduação, antes da precipitação dos metais em solução. De acordo com os dados obtidos, os resíduos orgânicos gerados em maior quantidade são misturas de hexano/acetato de etila e acetonitrila/água, sendo que a primeira mistura é tratada por incineração e a outra por hidrólise. Devido ao fato de os resíduos contendo misturas de acetonitrila/água também serem problemáticos em outras Instituições de Ensino e Pesquisa que possuem equipamentos de cromatografia líquida, optou-se pela realização de um estudo das alternativas para o tratamento dos mesmos utilizando-se os Processos Oxidativos Avançados (capítulo 4).

Constatou-se que os resíduos para os quais tem-se encontrado a maior dificuldade para viabilização de uma disposição final adequada são os resíduos de metais pesados que atualmente só são recebidos pela Comissão de Segurança se tiverem sido devidamente precipitados pelas respectivas unidades geradoras.

Capítulo 3

Alterações de Ensaio

3.1 Introdução

Uma das maiores prioridades para o gerenciamento de resíduos tóxicos é a redução do volume de resíduo gerado. Este objetivo requer uma análise detalhada das fontes geradoras e das possibilidades de redução, sendo que seus benefícios incluem maior segurança, melhor relacionamento com a sociedade, reduzida tendência a sofrer penalidades legais por acidentes, diminuição nos custos de tratamento e disposição final³⁶, redução nos custos de matérias-primas, e formação adequada de recursos humanos.

Os laboratórios acadêmicos e as instituições de pesquisa geralmente geram resíduos com composição e volume muito mais diversificados que as indústrias e, portanto, necessitam de soluções muito mais criativas para o monitoramento e a redução das suas correntes de resíduos. Dentro desta perspectiva, a utilização de experimentos em microescala revolucionou o ensino de química nos laboratórios de graduação nos Estados Unidos³⁶.

A química em microescala iniciou-se em 1980 quando o Bowdoin College, Brunswick, Maine (USA), não pode mais adiar a modernização do sistema de ventilação inadequado de seus laboratórios de química orgânica. O recurso disponível para as melhorias era bastante restritivo e, ao invés de gastar US\$ 250.000 para instalar um novo sistema de capelas e ventilação, os professores de química do Bowdoin desenvolveram um novo método de ensino para alunos de graduação. As técnicas e equipamentos que eles desenvolveram, em colaboração com professores do Merrimack College, North Andover, Massachusetts (USA), permitiram que os estudantes realizassem reações com quantidades de reagentes bastante reduzidas (50 a 150 mg). A “macroescala” típica normalmente requer quantidades mínimas de 5 a 15 g. A redução drástica na quantidade de reagentes reduziu substancialmente a propagação de vapores produzidos nos laboratórios de química orgânica, entre outras vantagens³⁷.

O conceito de microescala difundiu-se rapidamente. Apesar de a força motriz inicial para a conversão à microescala do Bowdoin e Merrimack College ser a qualidade do ar, a quantidade de resíduo químico que necessita tratamento e

disposição final sofre uma redução correspondente. Isso levou à redução na disposição de resíduos tóxicos, o que motivou muitas outras instituições a adotá-la³⁷. Segundo uma estimativa feita por Arden Zipp³⁸ (Professor da Universidade Estadual de Nova Iorque em Cortland, USA), a microescala nos cursos de laboratórios de química orgânica com 60 alunos produz cerca de 1 L de resíduo tóxico por semestre. Em contraste, Zipp afirma que um curso de laboratório de química orgânica tradicional deve gerar cerca de 1 L por aluno por semestre³⁸.

Uma outra vantagem da utilização de experimentos em microescala é a redução da exposição dos estudantes a reagentes tóxicos, uma vez que as quantidades manipuladas são um centésimo ou um milésimo das quantidades utilizadas nos cursos tradicionais. A microescala também reduz o risco de acidentes de grandes proporções. Além disso, como as quantidades utilizadas são reduzidas, os professores podem expandir suas possibilidades de usos de reagentes para outros que são mais caros ou tóxicos, o que é particularmente interessante para laboratórios de química inorgânica, onde em “macroescala” geralmente utiliza-se somente crômio e cobalto por serem mais baratos³⁷.

McGough³⁹ reportou que na conversão de um curso prático de graduação de química orgânica para microescala, a quantidade total de resíduo removido do laboratório em microescala foi de 1 gal* de líquido e 1 gal* de sólido, enquanto para o mesmo curso em “macroescala” do semestre anterior havia-se coletado 7 gal* de líquido e 3 gal* de sólido. Esta autora também observou que a maior conscientização e conhecimento dos alunos resultou em menor ocorrência de derramamentos de reagentes e menor quebra de materiais, já que necessita-se de maior cuidado para manipulações em microescala³⁹.

Adicionalmente ao benefício econômico da aquisição de menores quantidades de reagentes, menor custo de disposição e das vantagens do ponto de vista ambiental e de segurança da adoção da microescala, alguns professores de química observaram um inesperado ganho pedagógico. Os estudantes ganham maior segurança para trabalhar com pequenas quantidades, desenvolvem uma técnica de trabalho mais cuidadosa e, como o tempo de reação é normalmente

* 1 gal = 1 galão americano = 3,785 L

reduzido, podem realizar uma maior variedade de ensaios. No entanto, uma das maiores vantagens da adoção da microescala é a criação de um ambiente propício para a proliferação de uma consciência ética e ecológica nos estudantes, visto que a prática tem mostrado que é muito mais fácil formar pessoas com um posicionamento ambientalmente correto do que tentar mudar a forma de pensar e agir dos profissionais graduados^{16, 37}.

Mesmo com todas estas vantagens, não se espera que a “revolução da microescala” atinja todos os cursos práticos de química, já que alguns experimentos requerem equipamentos de tamanho padrão, enquanto outros não usam reagentes caros ou produzem resíduos inócuos e a redução de custo da adoção de microescala seria mínima³⁷.

Apesar de o custo inicial da conversão para a microescala ser alto, dependendo do tipo de vidraria utilizada e de outros equipamentos selecionados, muitas intuições entendem que o dinheiro economizado na disposição final, na compra de reagentes e na renovação de seus sistemas de exaustão justifica este investimento inicial³⁷. Segundo Zipp³⁸ 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. Para evitar este investimento inicial, algumas universidades adotaram uma redução para escala “semi-micro”, a qual envolve quantidades da ordem de 0,5 a 1 g, e o uso de vidraria de tamanho convencional³⁷.

Uma outra possibilidade para a redução dos resíduos gerados em laboratórios de ensino é a utilização de ensaios em série, conforme já foi proposto por Schneidfer e Wiskamp¹, onde o material gerado num ensaio inicial seria utilizado como matéria-prima do ensaio seguinte, de tal forma que, além da prevenção da geração de resíduos, tem-se também uma redução nos custos. Em um dos exemplos citados por Schneidfer e Wiskamp¹ utiliza-se a química do cobre. No início do ciclo, sulfato de cobre II é convertido ao complexo azul escuro de cobre tetramina, usando-se amônia. Este complexo reage então com oxalato de potássio, de maneira a gerar o quelato azul turquesa de oxalato-cuprato de potássio, o qual pode ser isolado por cristalização. Posteriormente, este composto

é pirolisado a óxido de cobre e de potássio a 800 K. Dissolvendo-se o resíduo da pirólise em ácido clorídrico, obtém-se uma solução de cloreto de cobre II da qual pode-se precipitar cobre elementar através do uso de ferro metálico. A água-mãe contendo ferro é utilizada na preparação de triacetilacetato de ferro III que é normalmente utilizado como matéria-prima para a preparação de ferroceno, o clássico exemplo de composto organometálico "sandwich", em cursos de química inorgânica avançada.

A utilização de experimentos em série também foi reportada por Szafran e colaboradores⁴⁰ em um experimento que estudava as transformações químicas do cobre. Neste ensaio, utilizava-se como matéria-prima 100 mg de fio de cobre e, através de cinco etapas de reações envolvendo oxido-redução com precipitação e mudança de cor, o cobre sólido era recuperado na última etapa reacional.

Em laboratórios de Química Orgânica, o emprego de reações em série também é bastante simples quando se trabalha com projetos de síntese, tal como o da síntese de sulfametoxazol⁴¹ obtido a partir da acetanilida, o qual foi utilizado na disciplina de Química Orgânica Experimental (QO 622) do Instituto de Química da UNICAMP no 2º semestre de 1999.

Amaral e colaboradores²¹ também relataram a utilização de produtos de experimentos como matérias-primas para outros ensaios não só dentro de uma mesma disciplina, mas envolvendo a colaboração de todos os departamentos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Além da redução do volume e da utilização de ensaios em série, a minimização do volume ou do potencial tóxico do resíduo gerado pode ser alcançada de maneira alternativa, através da substituição de ensaios nas disciplinas experimentais. Desta forma, os ensaios mais críticos em termos de geração de resíduos podem ser alterados de maneira que o novo experimento utilize os princípios que se deseja trabalhar, mas empregue reagentes de menor toxicidade.

No entanto, mesmo após a minimização dos resíduos de laboratórios através de técnicas como: planejamento cuidadoso, alteração de experimentos, neutralização e redução de volume, o problema de tratamento e disposição final

ainda persiste. Conseqüentemente, deve-se assegurar que os resíduos não sejam liberados de forma a contaminar o meio ambiente e utilizar-se a oportunidade de tratamento para transmitir aos alunos noções de segurança, química e cidadania²⁴.

Nash e colaboradores⁴² relataram uma experiência bastante criativa visando a redução do volume de resíduo gerado em laboratórios de graduação, a qual envolve o tratamento do resíduo gerado em um experimento de determinação espectrofotométrica de cobre como parte integrante do ensaio. Esta determinação produz cerca de 150 mL de resíduo contendo cobre e zinco a pH 9 por grupo de 2 alunos. O tratamento envolve a precipitação com sulfeto de sódio, o ajuste de pH, a floculação com um polímero orgânico, a filtração e a coleta do sólido em um recipiente adequado para futura disposição final. Os autores afirmam que a tentativa de redução de volume de resíduo tóxico resultou em uma experiência pedagogicamente única para seus alunos. Os estudantes entenderam e aceitaram a responsabilidade de redução do impacto ambiental associado com o resíduo químico gerado em cursos práticos e pareceram genuinamente satisfeitos com o cumprimento da tarefa. O comentário de um estudante transcrito a seguir reflete as idéias expressas em muitos dos relatórios deste ensaio: “Em outros experimentos, nós simplesmente descartamos os nossos resíduos em frascos fornecidos para tal propósito sem pensar no seu destino.... Nós aprendemos que os princípios de química, quando aplicados sabiamente, podem ser de grande valor na solução de problemas do mundo real”⁴².

Herrera-Melián e colaboradores⁴³ relataram o uso de resíduos aquosos contendo p-nitrofenol gerado em um experimento de espectrofotometria como reagente para a realização de um ensaio de degradação fotocatalítica usando luz solar.

Zimmer⁴⁴ reportou que no Departamento de Ciências Naturais da Arkansas Technical University, os cursos experimentais de Química Geral e Introdução à Química foram reformulados no período de 1996 a 1997 e desenvolvidos considerando-se primeiramente a disposição dos resíduos gerados. Caso o

resíduo produzido em um experimento não pudesse ser facilmente tratado, o ensaio era modificado de forma a atingir-se este propósito.

Adams⁴⁵ também reportou o uso de tratamento de resíduos como tema central para o desenvolvimento de um curso introdutório de química para alunos de economia do Babson College. Este autor observou que muitos alunos se interessam em aprender química quando a mesma é apresentada num contexto significativo como o de tratamento de resíduos. Esta observação é procedente, uma vez que as linhas mais modernas de educação^{46,47} enfatizam a importância da contextualização no processo de aprendizagem. Segundo Santos e Schnetzler⁴⁸, a função do ensino de química deve ser a de desenvolver a capacidade de tomada de decisão, o que implica a necessidade de vinculação do conteúdo trabalhado com o contexto social em que o aluno está inserido.

As diversas alternativas de minimização de resíduos anteriormente mencionadas foram utilizadas no desenvolvimento do estudo da viabilidade de alteração dos ensaios mais críticos em termos do resíduo gerado. Desta forma, em alguns ensaios propôs-se a redução de escala, em outros a substituição dos reagentes utilizados por outros de menor potencial tóxico ou a inclusão do tratamento de resíduo como parte integrante do experimento a ser realizado pelos estudantes. Estas alterações serão descritas em maior detalhamento a seguir.

Conforme anteriormente citado, as disciplinas experimentais de Química Analítica mostraram-se mais críticas em termos de quantidade e toxicidade do resíduo gerado e, portanto, o estudo de alterações de experimentos foi centrado nestes cursos. As principais alterações realizadas nas disciplinas experimentais de Química Analítica desde o seu monitoramento inicial no 2º semestre de 97 até o final no 2º semestre de 2000 foram:

1. Redução de escala na realização dos experimentos de volumetria nos quais a pipeta volumétrica de 25 mL foi substituída por pipeta volumétrica de 15 ou 10 mL e a bureta de 50 mL por bureta de 25 ou 10 mL (E3 a E7);
2. Substituição do ensaio de precipitação a partir de uma solução homogênea de chumbo por precipitação a partir de uma solução homogênea de cálcio (E2);

3. Inclusão do tratamento de resíduo na determinação argentométrica pelo método de Mohr (E4);
4. Alteração do ensaio de determinação de ferro por volumetria de óxido-redução (E6) onde se passou a utilizar Zn^0 ao invés de $SnCl_2/HgCl_2$ para a redução de $Fe(III)$ a $Fe(II)$;
5. Substituição do uso do complexo de cromo com difenilcarbazida pelo de ferro com tiocianato na determinação espectrofotométrica (E9) e redução do volume das soluções preparadas de 100 para 25 mL ;
6. Estudo da viabilidade da substituição do ensaio de Determinação Espectrofotométrica Simultânea de $Cr(III)$ e $Co(II)$ pela Determinação Espectrofotométrica Simultânea de cafeína e ácido acetilsalicílico.

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Redução de Escala

A avaliação da alteração do erro relativo na mudança de escala dos ensaios de volumetria foi feita utilizando a titulação de cloreto com nitrato de prata pelo Método de Mohr. No entanto, a grande maioria dos ensaios de volumetria e espectrofotometria que sofreram redução de escala foi testada na escala original e na reduzida para ajustar-se os parâmetros necessários e avaliar-se a alteração na precisão e/ou exatidão dos métodos.

• Reagentes

- Ácido Clorídrico P.A. , Vetec
- Cloreto de Sódio P.A., Nuclear
- Nitrato de Prata P.A., Cennabras
- Cromato de Potássio P.A., Synth

- Procedimento⁴⁹

A amostra a ser determinada (NaCl 0,08 a 0,12 mol L^{-1}) foi diluída num balão volumétrico de 50 ou 100 mL. Pipetaram-se alíquotas de 10 e 25 mL desta amostra para um erlenmeyer de 125 ou 250 mL. Adicionaram-se 10 ou 25 mL de água destilada, 1 mL de solução do indicador e titulou-se lentamente com a solução de AgNO_3 (0,1000 mol L^{-1}), até que a primeira mudança de cor persistiu na suspensão por 20-30 segundos.

O indicador usado foi uma solução de 5% de cromato de potássio em água (1,0 mL). O ponto final da titulação foi detectado pelo aparecimento do precipitado de cromato de prata, avermelhado. A análise foi feita 10 vezes usando-se pipeta volumétrica de 10 mL e bureta de 25 mL e 10 vezes usando-se pipeta volumétrica de 25 mL e bureta de 50 mL.

3.2.2 Análise gravimétrica por precipitação a partir de uma solução homogênea: Determinação de cálcio

- Reagentes

- Ácido Clorídrico P.A. , Vetec
- Carbonato de Amônio P.A., Vetec
- Cloreto de Amônio P.A., Ecibra
- Nitrato de Cálcio P.A., Merck
- Oxalato de Amônio P.A., Cinética Química
- Uréia P.A., Nuclear

- Procedimento⁵⁰⁻⁵²

Uma solução estoque contendo cerca de 0,7 mol. L^{-1} de cálcio foi preparada usando-se nitrato de cálcio. Pipetou-se de 23 a 25 mL desta solução para um balão de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Homogeneizou-se e pipetaram-se duas alíquotas de 25,00 mL, colocando-as em béqueres de 600 mL. Diluíram-se as amostras a 300 mL com água destilada. Adicionaram-se 2 mL de ácido clorídrico concentrado e 6,0 g de cloreto de amônio. Numa proveta de

100 mL colocaram-se 80 mL de solução 5% de oxalato de amônio e 3,0 mL de ácido clorídrico concentrado. Dividiu-se esta solução em duas porções idênticas, acrescentando-se uma a cada béquer de 600 mL contendo a solução de cálcio. Adicionaram-se 30 mL de solução de uréia $0,5 \text{ g.mL}^{-1}$ a cada béquer de 600 mL. Adicionaram-se 3-4 gotas de solução de indicador vermelho de metila a cada amostra. Cobriram-se os béqueres com vidros de relógio e levou-se a aquecimento até próximo ao ponto de ebulição ($95-98^{\circ}\text{C}$) em placa de aquecimento, sem agitação, até que o indicador mudou de cor para alaranjado ou amarelo. Observou-se a gradual formação e crescimento do precipitado. Removeram-se os béqueres da placa de aquecimento e adicionaram-se, sob agitação, 60 mL de solução 5% de oxalato de amônio. Voltou-se a cobrir os béqueres, deixando-os em repouso por pelo menos uma noite.

Filtrou-se o precipitado em papel de filtro, lavando-o por cerca de 10 vezes com porções de 10 mL de solução 0,1 % de oxalato de amônio. Lavou-se o precipitado com mais 6 mL de solução saturada de carbonato de amônio. Cuidadosamente, removeu-se o papel de filtro do funil, colocando-o no cadinho previamente aferido. Secaram-se os cadinhos em estufa a 110°C por 1 h. Fez-se a calcinação em mufla a $450-500^{\circ}\text{C}$ até peso constante (cerca de 5 h). Deixou-se resfriar em dessecador e pesou-se. Calculou-se o teor de cálcio na amostra original.

Observação: O procedimento originalmente utilizado na precipitação de cromato de chumbo a partir de uma solução homogênea, testado em paralelo com o alternativo descrito acima, encontra-se detalhado na referência 49.

3.2.3 Tratamento do Resíduo contendo íons Prata e Crômio

- Equipamentos

- Espectrometro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS) em Forno de Grafite, Perkin-Elmer modelo AAnalyst 600

- Espectrometro de Absorção Atômica em Chama (FAAS), Perkin-Elmer modelo AAnalyst 300

- Lâmpadas de cátodo oco de prata e cromo, Perkin-Elmer
- Lâmpada de arco de deutério para correção de fundo, Perkin-Elmer
- Tubo de Grafite com plataforma integrada, Perkin-Elmer

- Reagentes

- Ácido Clorídrico P.A. , Vetec
- Dicromato de Potássio P.A., Merck
- Hidróxido de Sódio P.A., Vetec
- Nitrato de Prata P.A., Merck
- Peróxido de Hidrogênio P.A., Dinâmica
- Tiosulfato de Sódio P.A., Dinâmica

- Procedimento^{53,54}

As amostras tituladas e o nitrato de prata residual da bureta foram misturados em um béquer de 500 mL. Esta suspensão contém as seguintes espécies que necessitam de tratamento antes do descarte em pia: AgCl e Ag₂CrO₄ precipitados, íons Ag⁺ e CrO₄²⁻ em solução.

A suspensão foi inicialmente acidificada com HCl 1:1 (v:v) até pH 2 e filtrada através de filtro de passagem rápida e funil de haste curta. O papel de filtro contendo os sais de prata foi removido e descartado em frasco apropriado para estudo posterior das possibilidades de recuperação.

Como os sais de íons CrO₄²⁻ são muito solúveis, o cromo deve ser reduzido a Cr³⁺ para remoção por precipitação com hidróxido de sódio. Adicionaram-se cerca de 30 mL de solução de Na₂S₂O₃ 0,1 mol L⁻¹ ao filtrado e agitou-se por cerca de 5 minutos. A solução deve mudar de cor passando de amarela a verde. Caso não se verifique a alteração de cor, deve-se adicionar mais solução de Na₂S₂O₃ até que a alteração de cor seja observada (todo o Cr⁶⁺ do CrO₄²⁻ seja reduzido a Cr³⁺). Adicionou-se, então, solução de NaOH 1 mol L⁻¹ (cerca de 30 mL), gota a gota num período de 10 minutos, até que o pH da solução fosse 8 (testar com papel de pH) e deixou-se sob agitação por mais 30 minutos. O pH não deve ultrapassar 10 porque a pH superiores a este valor o cromo forma complexos

solúveis. A suspensão foi deixada em repouso por pelo menos uma hora para que sofresse a decantação.

O sólido decantado foi descartado em recipiente adequado para destinação final. O líquido foi testado para a verificação da presença de Cr^{3+} residual em solução. Colocou-se cerca de 5 mL de filtrado em um tubo de ensaio e gotejou-se 1 mL de solução de H_2O_2 3%, aquecendo-se à ebulição por aproximadamente dois minutos (até cessar o desprendimento de oxigênio). Caso ainda haja íons crômio, a solução torna-se amarela devido à formação de CrO_4^{2-} e deve ser depositada em recipiente adequado para tratamento posterior. Caso não se observe a presença residual de crômio (a solução não fica amarela), o resíduo pode ser descartado em pia, sob fluxo de água corrente.

O resíduo tratado também foi analisado por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) para verificar se as concentrações de prata e crômio encontravam-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA Nº20/1986⁵⁵, artigo 21 (teor máximo de prata $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, de crômio (III) $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e de crômio (VI) $0,5 \text{ mg L}^{-1}$). Os parâmetros operacionais utilizados para a determinação por FAAS foram: fenda $0,7 \text{ nm}$; vazão de ar 10 mL min^{-1} , vazão de acetileno $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ para a prata e $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ para o crômio e comprimento de onda $328,1 \text{ nm}$ para a prata e $357,9 \text{ nm}$ para o crômio. As curvas de calibração foram preparadas usando nitrato de prata e dicromato de potássio nas seguintes faixas de concentração: $0,1$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para a prata e $0,5$ a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o crômio. Determinaram-se os limites de quantificação e de detecção para ambos os metais.

Para os resíduos cuja concentração de prata e/ou crômio estavam abaixo dos limites de quantificação do FAAS a determinação destes metais foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS) em Forno de Grafite. Os parâmetros operacionais utilizados para a determinação por ETAAS foram: comprimento de onda $328,1 \text{ nm}$ para a prata e $357,9 \text{ nm}$ para o crômio, fenda: $0,7 \text{ nm}$ e corrente da lâmpada: 10 mA para a prata e 25 mA para o crômio. As curvas de calibração foram preparadas usando nitrato de prata e dicromato de potássio nas seguintes faixas de concentração: $0,01$ a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$

para a prata e 0,01 a 0,3 mg L⁻¹ para o crômio. Determinaram-se os limites de quantificação e de detecção para ambos os metais.

3.2.4 Determinação de Ferro em Minério

- Reagentes

- Ácido Clorídrico P.A. , Vetec
- Ácido Fosfórico P.A., Cinética Química
- Ácido Sulfúrico P.A., Vetec
- Óxido de Ferro III monohidratado P.A., Riedel de Haën
- Permanganato de de Potássio P.A., Nuclear
- Sílica Gel 60, Fluka
- Sulfato de Manganês P.A., Vetec
- Zinco metálico em pó P.A., Nuclear

- Procedimento^{56,57}

1. Abertura da amostra de minério de ferro:

Pesaram-se três alíquotas de 0,2500 g de amostras contendo misturas de óxido de ferro e sílica gel (teor de ferro 50-55 %) em balança analítica, transferindo-as para três erlenmeyers de 250 mL. Adicionaram-se cerca de 10 mL de HCl concentrado em cada erlenmeyer. Fez-se o aquecimento cuidadosamente até que todo minério fosse dissolvido, adicionando-se HCl concentrado de tal forma que o volume de solução fosse mantido em 10 mL.

2. Titulação de ferro com dicromato de potássio

Adicionaram-se lentamente cerca de 10 mL de água destilada e 10 mL de ácido clorídrico concentrado em cada erlenmeyer. Lentamente adicionou-se 1,5 g de zinco metálico em pó, de tal maneira que não houvesse muita efervescência. Sob agitação, a solução foi aquecida até o início da ebulição e mantida sob aquecimento até que todo zinco fosse dissolvido. Caso não ocorresse a dissolução completa do zinco, adicionavam-se mais 5 mL de ácido clorídrico concentrado e aquecia-se novamente.

Resfriou-se solução contendo Fe (II) e adicionaram-se 90 mL de água destilada e 8 mL da solução de Zimmermann/Reinhardt (79g MnSO₄, 200 mL H₃PO₄, 100 mL H₂SO₄ diluídos a 1L). Titulou-se com uma solução padrão de dicromato de potássio 0,02 mol L⁻¹.

Observação: O procedimento original utilizando HgCl₂/ SnCl₂ testado juntamente com o alternativo descrito acima encontra-se detalhado na referência 49. Cabe mencionar que em QA 313 este experimento foi realizado utilizando-se dicromato de potássio por opção dos docentes, pois a titulação permanganométrica já havia sido utilizada para a determinação de água oxigenada. No entanto, o mais recomendado é a utilização de permanganato de potássio nesta titulação, devido à alta toxicidade dos íons crômio VI.

3.2.5 Determinação Espectrofotométrica de Ferro usando Tiocianato

- Equipamentos

- Espectrofotômetro UV/Visível, Hitachi U-2000

- Reagentes

- Ácido Nítrico P.A., Synth
- Tiocianato de Potássio P.A., Cromato Produtos Químicos
- Nitrato de Ferro III P.A., Vetec

- Procedimento⁵⁸

A partir de uma solução estoque de 10 mg L⁻¹ de Fe(III) prepararam-se, por diluição em balões volumétricos, 10 mL de soluções contendo as seguintes concentrações finais de Fe(III): 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg L⁻¹. Em cada um dos balões, adicionou-se 1 mL de HNO₃ 1,2 mol L⁻¹, 1 mL da solução de tiocianato de potássio 1 mol L⁻¹ e o volume adequado da solução 10 mg L⁻¹ de Fe(III) para originar a solução padrão, completando-se o volume do balão volumétrico com água destilada. Obtiveram-se os valores de absorvância de cada solução a 480nm, utilizando como "branco" uma solução contendo todos os reagentes adicionados nas mesmas concentrações, menos o Fe(III).

Adicionaram-se 1,0 mL de HNO_3 1,2 mol L^{-1} e 1,0 mL da solução de tiocianato de potássio 1 mol L^{-1} no balão de 10 mL, onde encontrava-se a amostra desconhecida (concentração de Fe(III) na faixa de 1,0 a 5,0 mg L^{-1}) e completou-se o volume com água destilada. Procedeu-se a leitura do valor de absorvância desta solução. Com o auxílio da curva analítica, obteve-se o valor da concentração de ferro nesta amostra.

Observação: O procedimento originalmente utilizado usava a complexação de cromo com difenilcarbazida para esta determinação espectrofotométrica.

3.2.6 Determinação Espectrofotométrica Simultânea de Ácido Acetilsalicílico e Cafeína

- Equipamentos

- Espectrofotômetro UV/Visível, Hitachi U-2000

- Reagentes

- Ácido Clorídrico P.A., Vetec
- Ácido Acetilsalicílico P.A., Carlo Erba
- Cafeína P.A., Carlo Erba

- Procedimento^{59,60}

Obtiveram-se os espectros da cafeína (12,0 mg L^{-1}), do ácido acetilsalicílico (12,0 mg L^{-1}) e de uma mistura de ambos (8,0 mg L^{-1} de cada) em HCl 0,125 mol L^{-1} na região de 200 a 330 nm. Determinaram-se os máximos de absorção para cafeína (273 nm) e para o ácido acetilsalicílico (236 nm). Prepararam-se as curvas de calibração para cafeína na faixa de 7,0 a 16,0 mg L^{-1} e para o ácido acetilsalicílico na faixa de 4,0 a 16,0 mg L^{-1} , nos dois comprimentos de onda selecionados. Determinaram-se, em triplicata, o teor de cafeína e ácido acetilsalicílico nas amostras contendo ambos nas faixas de concentrações das curvas de calibração.

3.3 Resultados e Discussão

Para o caso específico da disciplina de QA 313 - Química III (Química Analítica Quantitativa Experimental para o curso de Engenharia Química), os resultados antes e após as alterações de experimentos são apresentados na Tabela 3.1, sendo que os ensaios realizados foram:

- E1. Determinação gravimétrica de níquel com dimetilglioxima;
- E2. Determinação gravimétrica de cálcio por precipitação a partir de uma solução homogênea (Determinação gravimétrica de chumbo em 1997);
- E3. Volumetria ácido-base com HCl e CH₃COOH e determinação de CH₃COOH em vinagre;
- E4. Determinação argentométrica pelo método Mohr e tratamento do resíduo (sem tratamento de resíduo em 1997);
- E5. Determinação de água oxigenada por titulação permanganométrica;
- E6. Determinação de ferro em minério por titulação com dicromato;
- E7. Determinação de cálcio por titulação com EDTA;
- E8. Titulação ácido-base potenciométrica;
- E9. Determinação espectrofotométrica de ferro com tiocianato (Determinação espectrofotométrica de Cr (VI) com difenilcarbazida em 1997);
- E10. Determinação espectrofotométrica simultânea de Cr (III) e Co (II);
- E11. Cromatografia em papel.

Apesar das alterações comentadas objetivarem a redução do potencial tóxico e da quantidade de resíduo gerada, a observação da Tabela 3.1 mostra que a quantidade total de resíduo a ser tratado por aluno praticamente não sofreu nenhuma alteração, passando de 2776 para 2780 g/aluno. Na realidade, a constatação da redução do potencial tóxico pode ser feita observando-se os tipos de resíduos gerados nos ensaios E2, E4 e E6. No ensaio E4 os resíduos não foram descartados diretamente na pia após o tratamento pelos alunos, pois se desejava analisá-los antes do descarte (vide item 3.3.4 Tratamento de resíduos de íons prata e crômio).

Tabela 3.1: Tipo e quantidade de resíduo gerado nos ensaios de QA 313 em 1997 e em 2000.

Ensaio*	Tipo de resíduo	1º Sem/1997 28 alunos		2º Sem/2000 55 alunos	
		Massa (g)	Total (g/aluno)	Massa (g)	Total (g/aluno)
E1	Resíduo contendo Ni ²⁺ e dimetilgloxima	7200	507	12046	494
	Resíduo contendo Ni ²⁺	1300		-	
	Resíduo de dimetilgloxima	695		13942	
	Resíduo contendo HCl, pH 1	5000		-	
	Resíduo sólido do complexo de níquel	-		1176	
E2	PbCrO ₄ sólido	7,2	430	-	1024
	Resíduo contendo Cr(III)	685		-	
	Resíduo contendo Cr(VI)	490		-	
	Resíduo contendo Cr(VI), Cr (III) e Pb(II).	10456		-	
	Resíduo contendo HCl, pH 1	408		-	
	Resíduo de nitrato de cálcio	-		3118	
	Resíduo de carbonato de cálcio	-		38,7	
Resíduo contendo excesso de (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	-	53170			
E3	Resíduo de HCl, pH 2 a 3	420	133	5626	577
	Resíduo de NaOH, pH 9 a 11	3200		18206	
	Resíduo de ácido acético, pH 4	110		7930	
E4	Resíduo contendo Ag ⁺ e CrO ₄ ²⁻ / Cr ³⁺	7800	283	17844	377
	Resíduo contendo Cr ³⁺	135		-	
	Resíduo contendo Ag ⁺	-		2624	
	AgCl + papel de filtro (sólido)	-		123,4	
	Fé(OH) ₃ + Cr(OH) ₃ + papel de filtro (sol.)	-		166	
E5	Resíduo contendo KMnO ₄ e/ou MnO ₂	11000	393	25078	456
E6	Resíduo contendo Cr ³⁺ , Hg ²⁺ e Sn ²⁺	8000	382	-	322
	Resíduo de SnCl ₂	500		-	
	Resíduo contendo SnCl ₂ e HgCl ₂	1000		-	
	Resíduo de K ₂ Cr ₂ O ₇	1200		-	
	Resíduo com CrO ₄ ²⁻ e/ou Cr ³⁺ e Zn ²⁺	-		15852	
	Resíduo em suspensão contendo minério de ferro e HCl	-		1872	
E7	Resíduo de EDTA	-	-	5950	318
	Resíduo contendo cálcio	-		2338	
	Resíduo da titulação com EDTA	-		9180	
E8	Resíduo de HCl	850	136	-	269
	Resíduo de NaOH	2850		-	
	Resíduo de tampão fosfato	100		-	
	Resíduo contendo NaCl, NaOH e biftalato de potássio em água, pH 9	-		14796	
E9	Resíduo de CrO ₄ ²⁻ e difenilcarbazida	2200	81	-	70
	Resíduo de difenilcarbazida em acetona	70		-	
	Resíduo contendo ferro complexado com tiocianato	-		3848	
E10	Resíduo contendo Cr ³⁺ e Co ²⁺	8775	382	-	-
	Resíduo contendo Cr ³⁺	210		-	
	Resíduo contendo Co ²⁺	1700		-	
E11	Resíduo aquoso contendo NaOH, HCl e metanol	5750	182	2756	50
Total de todos os resíduos que necessitam tratamento		78381	2776	165450	3008
Valor corrigido p/ resíduos que necessitam tratamento, considerando-se 28 alunos e alteração do E5		78381	2776	77840	2780

* Observação: Os títulos dos ensaios relativos aos números encontram-se listados na página anterior.

Com relação à redução da quantidade de resíduo esperada, acredita-se que vários fatores estejam envolvidos. Primeiramente, quando se fez o monitoramento inicial, a preocupação com o descarte apropriado dos resíduos não era tão pronunciada e, portanto, parte dos resíduos era descartada na pia, não tendo sido coletada e, conseqüentemente, contabilizada em sua totalidade. Por outro lado, algumas das alterações realizadas (E2 e E4), apesar de reduzirem o potencial tóxico do resíduo, aumentaram a sua quantidade. Finalmente, a redução de escala nos experimentos de volumetria resultou numa diminuição média de 36% no resíduo gerado, apesar do fato que em alguns experimentos esta redução não poder ser observada devido ao aumento do número de titulações realizadas. A redução de escala em experimentos de volumetria também foi aplicada às disciplinas de Química Analítica Quantitativa QA 213 e QA 216 em 2000 e em QA 281 em 1999, obtendo-se resultados semelhantes aos obtidos para QA 313. A Tabela 3.2 mostra uma comparação das quantidades de resíduos produzida em alguns experimentos de volumetria realizados em diversas disciplinas experimentais em escala convencional e em escala reduzida.

Tabela 3.2: Tipo e quantidade de resíduo gerado nos ensaios de volumetria com e sem redução de escala.

Ensaio de Volumetria	Tipo de resíduo	Resíduo / aluno (g)	
		Escala convencional Pipeta 25 mL	Escala reduzida Pipeta 10 mL
Det. H ₂ O ₂ com KMnO ₄	KMnO ₄	393	288 e 220
Det. Cl ₂ com K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	-	231
Det. Ferro c/ K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	419 e 382	218 e 322
Det. cálcio c/ EDTA	Ca ²⁺ e EDTA	-	318
Det. cobre- iodometria	CuSCN	457	-
Valor médio	-	413	266

Deve-se ressaltar que na Tabela 3.1 os únicos ensaios em que uma comparação da redução de escala em volumetria pode ser feita diretamente são o E5 e o E6, uma vez que no E3 sabe-se que em 1997 houve descarte de material que não foi monitorado e no E4 realizou-se o tratamento de resíduo que resultou

em aumento do volume. Quanto ao ensaio E5, o aumento do resíduo gerado deve-se ao fato de que além de realizarem a titulação de uma amostra como em 1997, os alunos também padronizaram a solução de permanganato usada como titulante, o que não havia sido feito em 1997. Desta forma, para comparar-se os resíduos gerados no ensaio E5 em 1997 e em 2000, o valor de 2000 deve ser a metade do valor mostrado na Tabela 3.1, isto é, 228 g/aluno, o que mostra uma redução de 42%. No ensaio E6 a alteração de escala resultou numa redução de 16% na quantidade de resíduo gerada.

Fazendo-se as correções para a equiparação do número de titulações no ensaio E5, a quantidade total de resíduo gerada em 2000 é reduzida para 2780 g/aluno, ou seja, a quantidade de resíduo gerada por aluno permaneceu praticamente inalterada. Estes valores mostram que o maior impacto das alterações realizadas é observado na redução da toxicidade do resíduo gerado e não na sua quantidade.

A Tabela 3.3 mostra que os custos envolvidos na aquisição de reagentes para a realização dos ensaios e para o tratamento dos resíduos gerados nos ensaios E5 e E6 na escala original foram de R\$ 0,35 e R\$ 15,87, respectivamente. Após a alteração desses ensaios os custos foram reduzidos para R\$ 0,23 para o ensaio E5 e R\$ 8,13 para o E6. Desta forma, as alterações sugeridas propiciaram uma redução de custo da ordem de 34 a 49 %. A redução de custos é outra vantagem da redução de escala que se soma à minimização do resíduo gerado e a diminuição do tempo necessário para a realização do ensaio. Tudo isso permite hoje a padronização de soluções titulantes, a realização de ensaios em triplicata ao invés de duplicata e/ou a titulação de uma maior variedade de amostras.

Cabe mencionar que na Tabela 3.3 os preços dos reagentes foram obtidos através do menor valor cotado dentre 3 empresas fornecedoras de reagentes de laboratórios para o IQ. Os preços são apresentados em reais e para conversão em dólares deve-se utilizar a taxa US\$ 1,00 = R\$ 2,5411 vigente para o dólar comercial na data da cotação (21/11/2001).

Tabela 3.3: Comparação dos custos de ensaios de volumetria usando-se escala normal e reduzida.

Ensaio	Reagentes	Custo em R\$ por kg	QA313/1997 Quantidade (g/aluno)	QA313/1997 Custo/aluno (R\$)	QA313/2000 Quantidade (g/aluno)	QA313/2000 Custo/aluno (R\$)
E5 - Det. de H ₂ O ₂ usando KMnO ₄	CaC ₂ O ₄	43,04	1,8	0,08	0,9	0,04
	H ₂ O ₂ (20%)	1,46	34,4	0,05	17,2	0,03
	H ₂ SO ₄	4,07	41,1	0,17	25,3	0,10
	KMnO ₄	49,30	0,9	0,04	1,0	0,05
	NaHSO ₃	9,40	0,9	0,01	0,9	0,01
Custo por aluno	-	-	-	0,35	-	0,23
E6 - Det. de Fe ³⁺ usando K ₂ Cr ₂ O ₇	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	1625,10	4,4	7,15	2,2	3,58
	FeCl ₃	32,00	-	-	0,3	0,01
	HCl	4,99	133,0	0,66	133,0	0,66
	HgCl ₂	233,40	1,9	0,44	-	-
	H ₃ PO ₄	12,21	18,1	0,22	18,5	0,23
	H ₂ SO ₄	4,07	6,6	0,03	6,7	0,03
	K ₂ Cr ₂ O ₇	78,00	0,6	0,05	0,9	0,07
	Na ₂ S	460,00	0,63	0,29	-	-
	NaOH comerc.	11,54	24,4	0,28	30,0	0,35
	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	9,40	9,8	0,09	4,4	0,04
	Sílica gel	349,52	18,2	6,36	9,1	3,18
	SnCl ₂	136,10	2,7	0,37	-	-
	Zn	20,20	-	-	3,1	0,06
Custo por aluno	-	-	-	15,87	-	8,13

Das demais alterações de experimentos testadas, seis merecem ser mencionadas, a saber: o estudo da alteração da precisão e exatidão nas determinações volumétricas com redução de escala, a substituição do sal utilizado no ensaio de determinação gravimétrica a partir de uma solução homogênea implementada nos cursos de Química Analítica Quantitativa Experimental, a inclusão do tratamento de resíduo na Determinação Argentométrica de Cloretos pelo método de Mohr, a substituição da mistura de cloreto de mercúrio e de estanho por zinco metálico na determinação de ferro em minério, a substituição da mistura Cr(III)/Co(II) na determinação espectrofotométrica simultânea por ácido acetilsalicílico e cafeína, a qual ainda não foi implementada em nenhuma disciplina, e, finalmente, o projeto no qual os alunos trataram todos os resíduos por eles gerados em QG 109 (Química Geral Experimental).

3.3.1 Redução de escala em ensaios de volumetria

A quantidade de resíduo gerada no ensaio de determinação argentométrica encontra-se sumarizada na Tabela 3.4. Cabe ressaltar que em QA 216 (Química Analítica Quantitativa para o curso diurno de Química), o volume gerado é mais elevado por tratar-se de uma aula prática mais longa onde se realizam as titulações empregando-se os diversos métodos existentes (*Mohr, Volhard, Fajans*).

Tabela 3.4: Tipo e volume de resíduo gerado no experimento de determinação argentométrica de cloreto.

Resíduo/ Disciplina	Resíduo contendo Cr (mL)	Resíduo contendo Ag e Cr (mL)	Resíduo contendo dextrina ou dicloro- fluoresceína (mL)	Resíduo contendo SCN ⁻ (mL)	Resíduo contendo SCN ⁻ , Ag (mL)	Total de resíduo contendo Ag (mL/aluno)
QA 216	83	-	536	6000	45500	773
QA 313	135	7800	-	-	-	279
Média	-	-	-	-	-	526

Para a determinação de cloretos pelo método de Mohr utiliza-se uma solução padrão de nitrato de prata como titulante e solução de cromato de potássio como indicador⁴⁹. Testou-se a redução de escala deste experimento como alternativa para a minimização do volume de resíduo de prata gerado. Desta forma, ao invés de utilizar-se pipeta volumétrica de 25 mL e bureta de 50 mL, usou-se pipeta volumétrica de 10 mL e bureta de 25 mL.

Primeiramente fizeram-se as calibrações das pipetas de 25 e 10 mL, analisando-se as respectivas estimativas dos desvios médios relativos. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.5. Para a verificação da necessidade ou não de rejeição de algum dos resultados obtidos aplicou-se o teste Q^{49} , observando-se que os resultados das 6 pesagens de água deveriam ser

considerados. A Tabela 3.5 mostra que não há uma diferença significativa nas estimativas dos desvios médios relativos que justifique a não utilização das pipetas de 10 mL.

Tabela 3.5: Calibração das pipetas de 25 e 10 mL.

Pipetas (mL)	Massa (g, a 29°C)	Volume (mL)	Volume médio (mL)	Estimativa do desvio médio relativo (%)
10	9,7918	9,832	9,83	0,12
	9,7780	9,819		
	9,8022	9,842		
	9,8069	9,847		
	9,7762	9,816		
	9,7745	9,814		
25	24,7948	24,896	24,92	0,05
	24,8180	24,919		
	24,8028	24,904		
	24,8266	24,928		
	24,8223	24,923		
	24,8399	24,941		

Posteriormente, procedeu-se a determinação de cloreto pelo método de Mohr, em triplicata (conforme feito pelos alunos), usando-se as três combinações de bureta/pipeta:

- a. bureta 25 mL / pipeta 10 mL;
- b. bureta 50 mL / pipeta 10 mL;
- c. bureta 50 mL / pipeta 25 mL.

Os resultados obtidos (Tabela 3.6), permitem concluir que não há diferenças significativas na exatidão e precisão dos três sistemas. No entanto, como o uso da combinação bureta 50 mL / pipeta 10 mL, quando não houvesse disponibilidade de buretas de 25 mL em quantidade suficiente, não seria muito

didático, optou-se pela repetição do experimento com os demais sistemas em 10 replicatas para a obtenção dos valores de estimativa do desvio padrão relativo e do erro relativo. Estes resultados são apresentados na Tabela 3.7. A concentração da solução padrão de nitrato de prata obtida por padronização, em triplicata, com cloreto de sódio seco a 550°C por 2 horas era 0,0972 mol L⁻¹ e a concentração real da amostra de cloreto de sódio era 0,1014 mol L⁻¹.

Tabela 3.6: Estimativa do desvio médio relativo e erro relativo na determinação de cloretos usando-se pipetas de 25 e 10 mL e buretas de 25 e 50 mL.

Pipeta (mL)	Bureta (mL)	Volume de solução de AgNO₃ (mL)	Concentração média (mol l⁻¹)	Erro relativo (%)	Estimativa do desvio médio relativo (%)
9,83	25	10,25 10,25 10,30	0,1015	0,10	0,49
9,83	50	10,35 10,25 10,30	0,1018	0,39	0,43
24,92	50	25,90 26,00 25,95	0,1012	0,20	0,40

Conforme pode ser observado na Tabela 3.7, a exatidão e precisão das determinações feitas com a bureta de 25 mL e a pipeta de 10 mL são adequadas para que a redução de escala seja empregada.

Com relação ao volume de resíduo contendo Ag⁺ e CrO₄²⁻ gerado na determinação em triplicata com pipeta de 10 e 25 mL, obteve-se 248 e 326 g/aluno, respectivamente. Estes valores apontam para uma redução de 24% no volume de resíduo a ser tratado e de 60% na quantidade de prata utilizada.

Tabela 3.7: Estimativa do desvio padrão relativo e erro relativo na determinação de cloretos usando-se pipetas de 25 e 10 mL e buretas de 25 e 50mL.

Pipeta (mL)	Bureta (mL)	Volume de solução de AgNO₃ (mL)	Concentração média (mol/L)	Erro relativo (%)	Estimativa do desvio padrão relativo (%)
9,83	25	10,25 10,25 10,30 10,30 10,25 10,30 10,25 10,30 10,30 10,30	0,1016	+0,20	0,21
24,92	50	25,90 26,00 25,95 25,90 25,90 25,95 25,90 25,90 25,90 25,95 25,95	0,1011	-0,30	0,14

3.3.2 Determinação gravimétrica a partir de uma solução homogênea

Este é um experimento bastante crítico, pois além de gerar resíduo de composição tóxica (sais de crômio e chumbo), o volume gerado por aluno é bastante elevado, conforme pode ser observado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Tipo e volume de resíduo gerado no experimento de determinação gravimétrica de chumbo por precipitação em solução homogênea com cromato.

Resíduo/ Disciplina	PbCrO₄ sólido (g)	Cr (III) (mL)	Cr (VI) (mL)	Pb (II) (mL)	Pb + Cr (mL)	Total (mL /aluno)
QA 313	7,2	685	490	-	10456	415
QA 216	14,6	1650	-	1340	17500	347
QA 213	-	2500	-	1500	17800*	346
Média	-	-	-	-	-	370

* Teor médio: Pb 405 µg/g, Cr 48 µg/g, PbCrO₄ (em suspensão) 519 µg/g, determinados por fluorescência em Raio X

O resíduo deste ensaio tem o complicador adicional de envolver várias etapas de tratamento para que a disposição final possa ser feita de maneira adequada, a saber:

- a) Redução do Cr (VI) à Cr (III) com Na₂S₂O₃ em pH ácido;
- b) Precipitação do Cr (III) com NaOH;
- c) Filtração;
- d) Precipitação do Pb com Na₂SiO₃;
- e) Filtração.

Desta forma, optou-se pela alteração deste ensaio por outro que envolvesse o mesmo princípio, ou seja, a precipitação em solução homogênea, mas com a utilização de reagentes inócuos. As possibilidades descritas na literatura^{50-53,61} envolvem a precipitação a partir de uma solução homogênea de níquel com dimetilglioxima, de cálcio com oxalato e de bário com sulfato. Dentre estas três possibilidades a precipitação de cálcio com oxalato é a única que não requer o uso de um metal tóxico e, portanto, foi selecionada como alternativa mais viável. No entanto, a precipitação do CaC₂O₄ apresenta algumas desvantagens com relação à precipitação do PbCrO₄, a saber: o ensaio é mais longo e trabalhoso, necessita-se de um repouso mínimo de 3 h para a precipitação quantitativa e o precipitado filtrado necessita de calcinação a 500 °C por 5 h para conversão a CaCO₃ (não higroscópico) antes da pesagem.

No primeiro semestre de 1998 o experimento de precipitação a partir de solução homogênea de oxalato de cálcio foi implementado no curso de QA 313,

não sendo observadas grandes dificuldades para a realização do mesmo. Apesar do erro relativo obtido pelos alunos (faixa de - 13,6 a + 0,9 %) não ser muito maior do que o inicialmente observado (6%) quando o ensaio estava sendo testado, detectou-se a necessidade de alteração do sal de cálcio de partida para que se pudesse ter uma maior concentração inicial de cálcio e, conseqüentemente, uma maior quantidade de precipitado. Optou-se, então, pelo uso de nitrato de cálcio, ao invés de cloreto de cálcio.

O experimento com sal de partida alterado foi então realizado na disciplina de QA 313 no 2º semestre de 1998, sendo que o erro relativo obtido pelos alunos situou-se na faixa de - 9,0 a + 4,1 %.

O tipo e a quantidade de resíduo gerado por este experimento em QA 313 encontram-se relacionados na Tabela 3.9, na qual se observa que apesar do aumento da quantidade de resíduo de 370 para 471g/aluno, quando comparado ao ensaio usando cromato de chumbo, há uma significativa redução do potencial tóxico do mesmo que pode ser tratado por uma simples oxidação com ácido sulfúrico⁵⁴, permanganato de potássio ou ácido nítrico⁶².

Tabela 3.9: Tipo e volume de resíduo gerado no experimento de determinação gravimétrica de cálcio por precipitação em solução homogênea com oxalato.

Resíduo/ Disciplina	CaCO ₃ sólido (g)	Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ (g)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (g)	CaNO ₃ (g)	Total (g/aluno em 1 determinação)
QA 313 1ºS/98	2,2	19750	490	-	482
QA 313 2ºS/98	-	15300	-	-	437
QA 313 1ºS/00 (duplicata)	38,7	53170	-	3118	988
Média	-	-	-	-	471

3.3.3 Tratamento de Resíduos contendo íons prata e cromo

Os resíduos contendo íons prata e cromo resultantes da determinação argentométrica de cloretos pelo método de Mohr receberam dois tipos de tratamento (com e sem floculante - FeCl_3), para avaliar-se o mais eficiente na remoção dos referidos metais. Após o tratamento, os líquidos residuais foram analisados pelas técnicas de Absorção Atômica em Chama (FAAS) para as amostras com teores acima de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo e prata, respectivamente, e de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS) para as amostras com teores menores. Utilizando-se a Absorção Atômica em Chama, os limites de quantificação e detecção para o cromo foram de $0,3$ e $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (determinado para 43 amostras), respectivamente, e para a prata foram de $0,10$ e $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ (determinado para 49 amostras), respectivamente.

O procedimento utilizado para o tratamento destes resíduos consiste basicamente na precipitação da prata por adição de HCl concentrado, seguida de filtração do AgCl. Posteriormente, o CrO_4^{2-} é reduzido a Cr^{3+} , empregando-se solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, o pH é ajustado a 10 com NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e o precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é filtrado. No tratamento com floculante, adiciona-se a solução de FeCl_3 (25 g L^{-1}) antes do ajuste de pH.

As determinações das concentrações de íons prata e cromo só foram realizadas após o tratamento com ácido clorídrico concentrado, uma vez que antes disso havia a presença de cloreto de prata em suspensão. Desta forma, a concentração média de prata encontrada após o tratamento com ácido clorídrico concentrado foi de $0,5 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para 15 amostras analisadas e a concentração de cromo foi de $150 \pm 11 \text{ mg L}^{-1}$ para 35 amostras analisadas. Convém mencionar que nesta etapa a proporção de ácido clorídrico utilizada foi otimizada, sendo idêntica para ambos os tratamentos.

No entanto, quando se iniciou a análise em triplicata das amostras tratadas pelos dois procedimentos mencionados, observou-se que os tratamentos não eram reprodutíveis, conforme pode ser comprovado pelos resultados de estimativa do desvio médio (RSD) apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Determinação dos teores de íons crômio e prata por FAAS nos resíduos tratados.

Espécie analisada	Tratamento sem FeCl ₃			Tratamento com FeCl ₃		
	valores medidos (mg.L ⁻¹)	valor médio (mg.L ⁻¹)	RSD (%)	Valores medidos (mg.L ⁻¹)	valor médio (mg.L ⁻¹)	RSD (%)
Prata	1,9 3,3 2,8	2,7	27%	0,35 0,06 0,22	0,2	69%
Crômio	1,7 3,4 3,7	2,9	37%	1,7 1,0 0,1	0,9	89%

Após a realização de um levantamento bibliográfico⁶³⁻⁶⁷, evidenciou-se que vários fatores influenciavam na eficiência do tratamento de resíduos provenientes de cortumes, nos quais o crômio é uma das espécies mais críticas presentes. Os fatores mais freqüentemente citados eram: pH, tipo de floculante e base (NaOH, CaO, MgO) e suas respectivas dosagens, velocidade de adição da base, tempo e velocidade de agitação e tempo de decantação. Desta forma, optou-se pela investigação das principais variáveis que influenciavam no tratamento dos resíduos de laboratório, usando FeCl₃ como floculante, através de um planejamento fatorial de experimentos. No entanto, antes da realização destes ensaios, a quantidade de HCl adicionada e o tempo de decantação do precipitado de AgCl foram otimizados para que houvesse uma remoção mais eficiente da prata nesta etapa do tratamento.

O planejamento envolveu um fatorial de 2⁴, ou seja, um total de 16 experimentos sem replicatas. As variáveis estudadas e seus respectivos limites foram:

1. pH: 8 e 12;
2. velocidade de agitação (apontada pelo agitador magnético): média e rápida;
3. tempo de adição da solução de NaOH: 3 e 10 minutos;
4. tempo de agitação: 30 e 60 minutos.

Nas determinações finais de prata, nem os parâmetros isoladamente, nem uma combinação dos mesmos, mostraram um efeito significativo nas concentrações de íons prata que, com exceção de um experimento, ficaram todas

abaixo do teor máximo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ estabelecido pela legislação federal CONAMA N^o 20 / 1986⁵⁵. A não ocorrência de um efeito significativo para a prata já era esperada, uma vez que a maior parte deste metal já havia sido removida previamente e a pequena quantidade residual é que sofre o efeito da co-precipitação.

Nas concentrações finais de crômio, as variáveis que apresentaram maior efeito foram o pH (efeito 2,4), o tempo de agitação (efeito 1,8), o tempo de adição do NaOH (efeito 1,9) e uma combinação destes fatores dois a dois ou a três. Estes resultados podem ser observados na Figura 3.1 que mostra o efeito de cada parâmetro estudado na remoção da prata e do crômio.

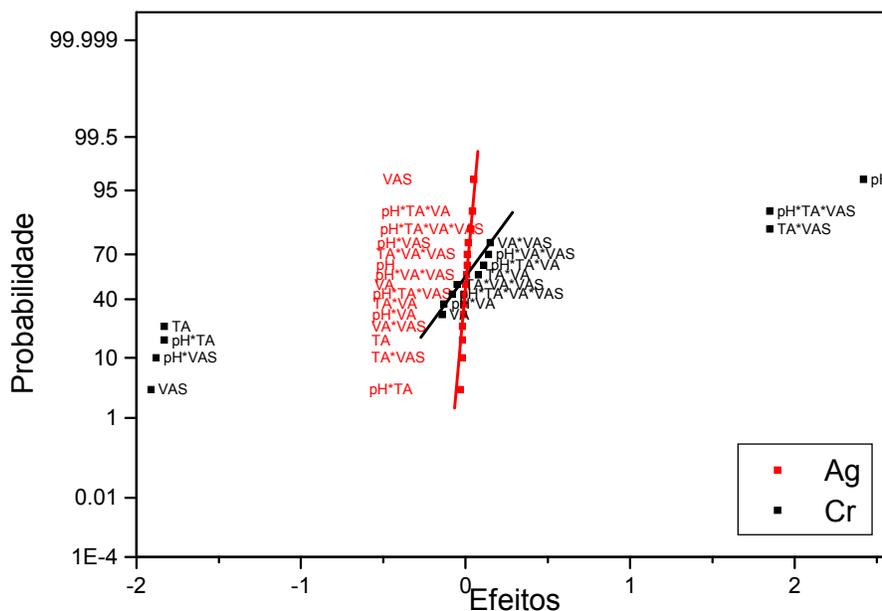


Figura 3.1: Efeito de cada parâmetro estudado no experimento fatorial na remoção de íons prata e crômio, onde: TA= tempo de agitação, VA= velocidade de agitação, VAS= tempo de adição do hidróxido de sódio.

Com relação à influência do pH, um comportamento bastante interessante foi observado, no qual todas as amostras tratadas no limite inferior de pH apresentaram uma concentração final de crômio menor que $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, inferior ao teor máximo de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para crômio III e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para crômio VI,

segundo a legislação federal CONAMA Nº 20 / 1986⁵⁵. Este comportamento pode ser melhor observado na Figura 3.2.

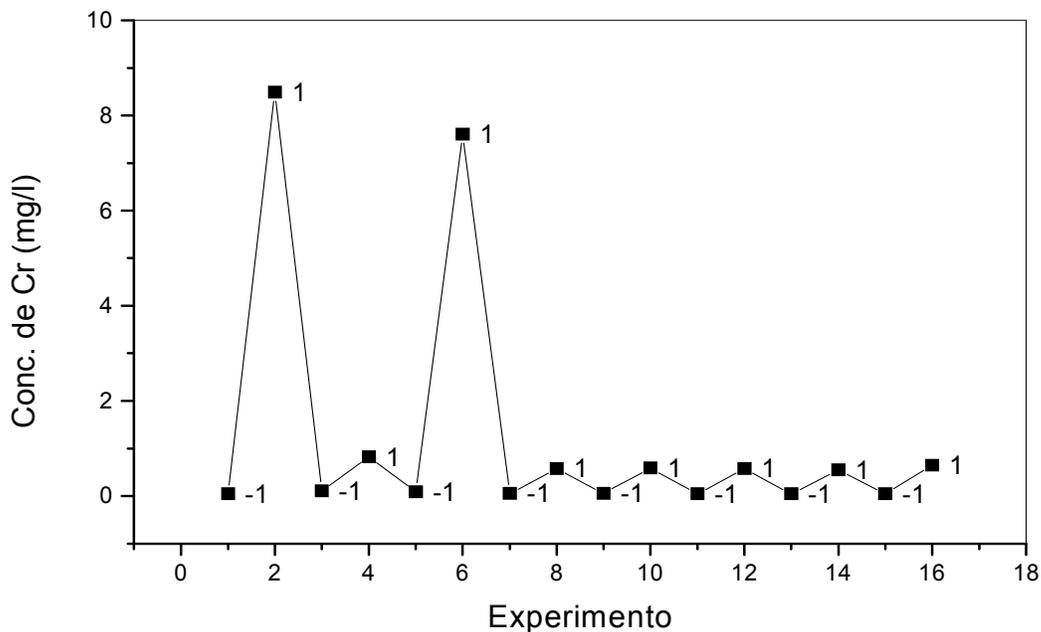


Figura 3.2: Concentração de crômio em função do experimento fatorial, o valor -1 indica o limite inferior de pH (pH = 8) e o 1 o limite superior (pH = 12).

Após a otimização dos parâmetros, o pH selecionado foi 8, o tempo de adição do NaOH foi 10 minutos e o tempo de agitação foi 60 minutos. Utilizando-se estes parâmetros, os procedimentos com e sem agente floculante foram comparados para os experimentos realizados em triplicatas pela doutoranda. Determinaram-se também os resultados obtidos por 10 alunos de graduação que realizaram o tratamento usando FeCl_3 e foram selecionados aleatoriamente numa das disciplinas de Química Analítica Experimental. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.11, sendo que os resultados inferiores a $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ de prata e a $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ de crômio foram obtidos por Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica e os superiores por Absorção Atômica em Chama.

Tabela 3.11: Teores de prata e cromo (total) após o tratamento dos resíduos da titulação de cloreto pelo método de Mohr.

Amostra	Tratamento sem FeCl ₃		Tratamento com FeCl ₃	
	Prata (mg.L ⁻¹)	Crômio Total (mg.L ⁻¹)	Prata (mg.L ⁻¹)	Crômio Total (mg.L ⁻¹)
Doutoranda	0,017 0,017 0,016 média 0,017 ± 0,001 (RSD 5,9%)	0,877 0,800 0,753 média 0,81 ± 0,05 (RSD 6,2%)	0,037 0,037 0,032 média 0,035 ± 0,002 (RSD 5,7%)	0,155 0,159 0,217 média 0,18 ± 0,03 (RSD 15%)
Aluno 1	-	-	0,74	< limite detecção
Aluno 2	-	-	0,18	0,02
Aluno 3	-	-	0,36	0,02
Aluno 4	-	-	0,12	0,05
Aluno 5	-	-	1,99	0,03
Aluno 6	-	-	0,82	0,03
Aluno 7	-	-	0,35	0,08
Aluno 8	-	-	0,03	0,05
Aluno 9	-	-	0,04	0,04
Aluno 10	-	-	0,04	0,08
Média dos 10 alunos	-	-	0,47 ± 0,61 (RSD 130%)	0,04 ± 0,03 (RSD 66%)
Bombona de descarte dos 87 alunos de QA 216 – I	-	-	1,05	0,11
Bombona de descarte dos 87 alunos de QA 216 – II	-	-	0,14	0,05
Média das bombonas	-	-	0,60 ± 0,46 (RSD 77%)	0,08 ± 0,03 (RSD 38%)

Conforme pode ser observado na Tabela 3.11, os resultados obtidos pela doutoranda mostraram que o tratamento com FeCl₃ era mais eficiente na remoção do cromo. Conseqüentemente, o mesmo foi selecionado para realização pelos alunos.

Com relação aos resultados obtidos pelos alunos, pode-se dizer que o tratamento foi adequado para a remoção do cromo, mas não para a remoção da prata. Acredita-se que este resultado seja devido ao fato que, para a precipitação e filtração eficientes do AgCl, é desejável que se tenha um tempo de decantação maior, conforme observado pela doutoranda em seus experimentos. Os alunos não dispõem deste tempo durante uma aula experimental. Desta forma, acredita-se que o procedimento proposto aos alunos não seja o ideal, mas o exequível, sendo que este tratamento foi introduzido em todas as disciplinas experimentais de Química Analítica Quantitativa do IQ da UNICAMP.

3.3.4 Determinação de Ferro em minério

No ensaio de determinação de ferro em minério por volumetria de óxido-redução, além da redução de escala, alterou-se também o procedimento original de forma a substituir o uso de cloretos de estanho e mercúrio⁴⁹ por zinco metálico⁵⁶. Testes em triplicata mostraram que este procedimento era tão exato (erros relativos de -1,8% e -0,5%, para os métodos com mercúrio e zinco, respectivamente) e preciso (estimativas de desvio médio relativo de 0,9% e 0,7%, para os métodos com mercúrio e zinco, respectivamente) quanto o que utilizava mercúrio. Além disto, o novo procedimento reduziu a quantidade e o potencial tóxico do resíduo gerado, conforme pode ser observado na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Resíduo gerado na determinação de ferro em minério por volumetria de óxido-redução.

Resíduo/ Disciplina	Solução de KMnO ₄ (g)	Mn ²⁺ , Hg ²⁺ , Sn ²⁺ (g)	CrO ₄ ²⁻ , Cr ³⁺ , Hg ²⁺ , Sn ²⁺ (g)	CrO ₄ ²⁻ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ (g)	Total (g/aluno)
QA 216 2ºS/1997	6848	17900	-	-	419
QA 313 2ºS/1997	-	-	10700	-	382
QA 281 1ºS/1999	-	-	-	5669	218
QA 313 2ºS/2000	-	-	-	17724	322

3.3.5 Determinação Espectrofotométrica Simultânea de Ácido Acetilsalicílico e Cafeína

Com relação à determinação espectrofotométrica simultânea, testou-se a substituição do uso de Cr(III) e Co(II) pela mistura de cafeína e ácido acetilsalicílico, uma vez que desejava-se reduzir ao mínimo o emprego de metais de alta toxicidade cuja disposição final é bastante problemática. Os espectros da cafeína ($12,6 \text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,125 \text{ mol L}^{-1}$) e do ácido acetilsalicílico ($12,0 \text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,125 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos são apresentados nas Figura 3.3 e 3.4. A Figura 3.5 mostra o espectro de uma mistura contendo ambos (cafeína $7,8 \text{ mg L}^{-1}$ e ác. acetilsalicílico $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,125 \text{ mol L}^{-1}$) na região de 200 a 330 nm. Selecionaram-se os comprimentos de onda próximos às absorvâncias máximas (273nm para a cafeína e 236 nm para o ác. acetilsalicílico) para a preparação das curvas de calibração.

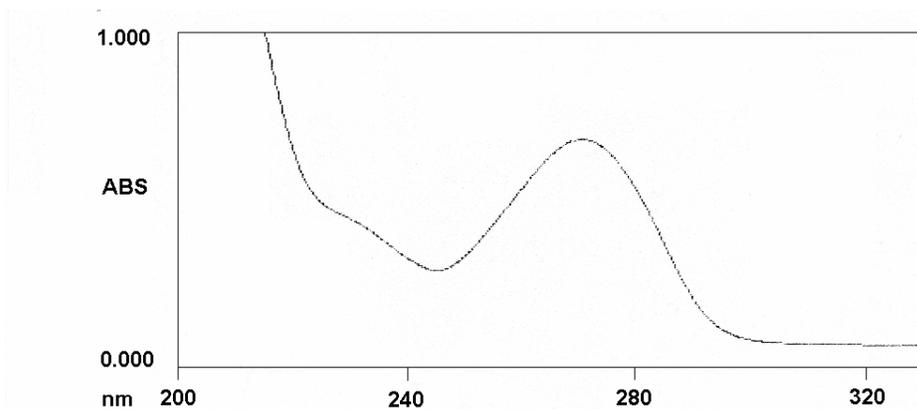


Figura 3.3: Espectro de ultravioleta da cafeína($12,6 \text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,125 \text{ mol L}^{-1}$).

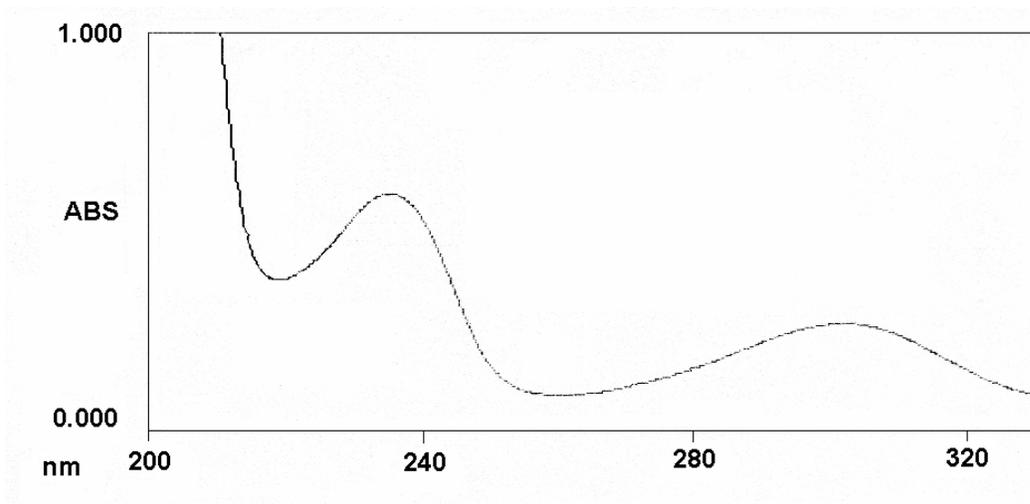


Figura 3.4: Espectro de ultravioleta do ácido acetilsalicílico ($12,0 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,125 \text{ mol L}^{-1}$)

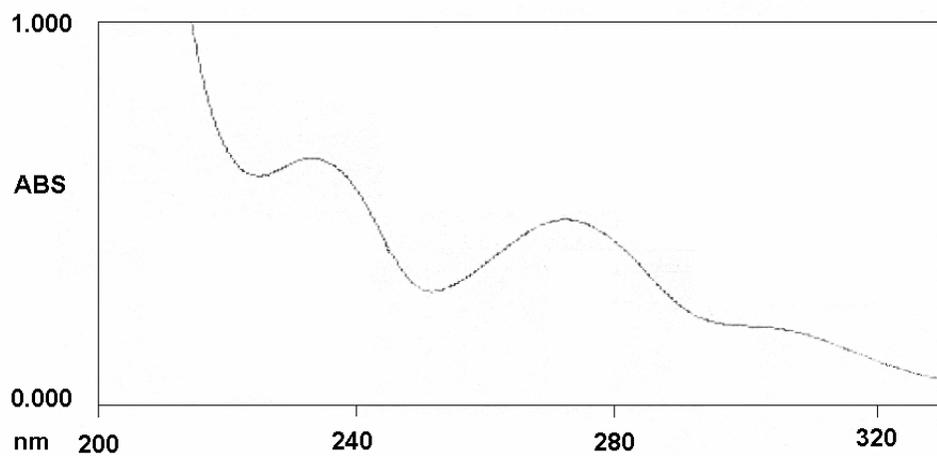


Figura 3.5: Espectro de ultravioleta de uma mistura contendo cafeína $7,8 \text{ mg L}^{-1}$ e ácido acetilsalicílico $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,125 \text{ mol L}^{-1}$.

Posteriormente, obtiveram-se as curvas de calibração usando-se soluções de cafeína com concentrações na faixa de 7,0 a 16,0 mg L⁻¹ em HCl 0,125 mol L⁻¹ e ácido acetilsalicílico na faixa de 4,0 a 16,0 mg L⁻¹ (Figura 3.6 e 3.7). Amostras sintéticas de cafeína e ácido acetilsalicílico foram determinadas e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.13.

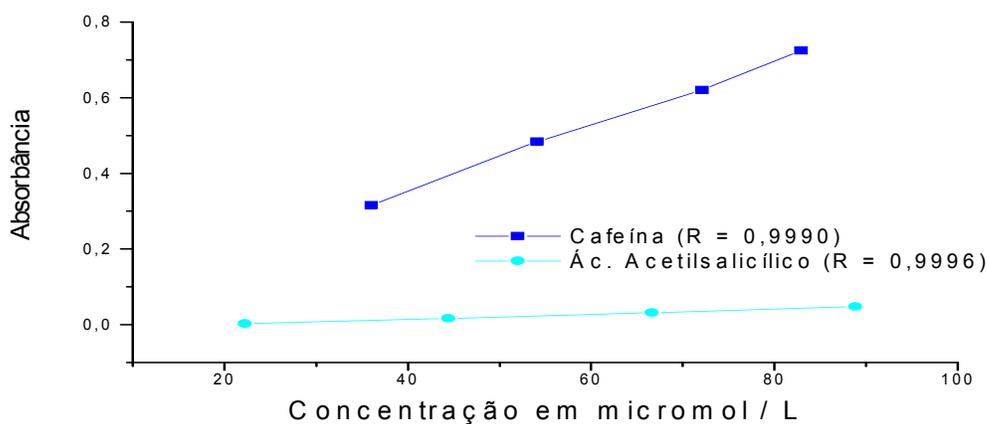


Figura 3.6: Curvas de calibração da cafeína e do ácido acetilsalicílico a 273 nm.

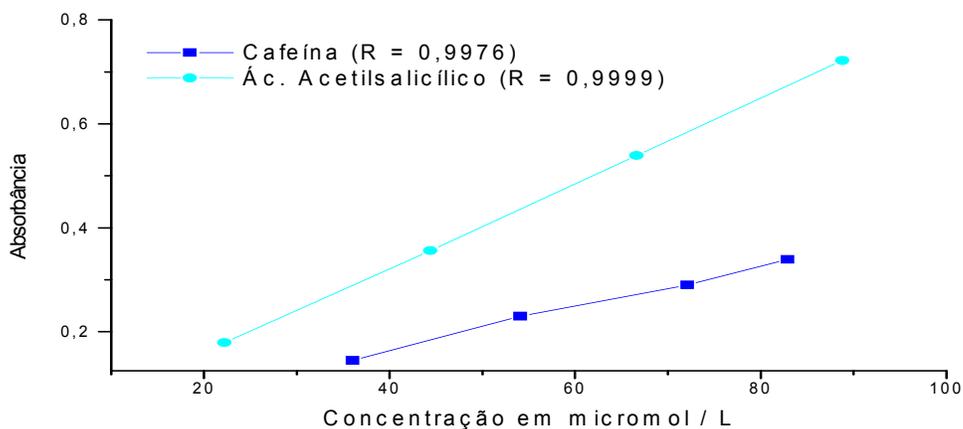


Figura 3.7: Curvas de calibração da cafeína e do ácido acetilsalicílico a 236 nm.

Tabela 3.13: Resultados obtidos nas determinações de amostras sintéticas de cafeína e ácido acetilsalicílico

Amostra	Componente	Concentração Real (mg L ⁻¹)	Concentração Determinada (mg L ⁻¹)	Erro Relativo (%)
I	Cafeína	7,0	7,06 ± 0,01	0,9
	Ác.acetilsalicílico	4,8	4,68 ± 0,01	2,5
II	Cafeína	14,0	14,28 ± 0,01	2,0
	Ác.acetilsalicílico	6,0	5,99 ± 0,01	0,2
III	Cafeína	10,5	10,64 ± 0,01	1,3
	Ác.acetilsalicílico	12,0	11,96 ± 0,01	0,3

Os resultados mostraram que tanto a cafeína como o ácido acetilsalicílico obedecem à Lei de Beer nas faixas de concentração utilizadas. Os erros relativos para as determinações de triplicatas de amostras sintéticas desconhecidas foram inferiores a 2,5%. Cabe ressaltar que se testou a aplicação desta determinação em amostras de bebidas energéticas e em formulações de medicamentos, mas a presença de corantes nas bebidas e outros princípios ativos que absorviam no ultra-violeta nos medicamentos resultou em erros positivos. Conseqüentemente, optou-se pelo uso de amostras sintéticas para esta determinação. No entanto, o mesmo pode ser aplicado em amostras reais de medicamentos que só contenham a cafeína e o ácido acetilsalicílico como, por exemplo, a Cafeaspirina de Bayer®. No caso do uso de amostras reais de medicamentos, necessita-se inicialmente fazer-se a adequação da concentração àquela usada nas curvas, uma vez que no medicamento a concentração é normalmente muito mais elevada.

3.3.6 QG 109 - Química Geral Experimental

Os ensaios realizados nesta disciplina durante o primeiro monitoramento em 1998 e após as alterações no primeiro e segundo semestres de 2000 encontram-se relacionados a seguir:

E1. Observação de um fenômeno. Reação Relógio (2000);

- E2. Determinação da massa molar de um metal (2000);
- E3. Prep. de trioxalato ferriato de potássio (Prep.de tiosulfato de sódio em 1998);
- E4. Actinometria (2000);
- E5. A constante de dissociação ácida de vermelho de metila (2000);
- E6. Relação de cores dos complexos com o valor de 10 Dq (2000);
- E7. Solubilidade e purificação por recristalização (2000);
- E8. Aplicação de cromatografia na separação de corantes (2000);
- E9. Condutividade de soluções eletrolíticas (2000);
- E10. Destilação fracionada (só no 1ºS/2000);
- E11. Degradação da vitamina C (só no 1ºS/2000);
- E12. A cor da chama na presença de íons metálicos (só no 2ºS/2000);
- E13. Tratamento de resíduos (só no 2ºS/2000).
- E14. Preparo de soluções e titulação ácido/base (1998);
- E15. Determinação da fórmula de um complexo (1998);
- E16. Propriedades físicas de sólidos cristalinos e não-cristalinos (1998);
- E17. Síntese do ácido acetilsalicílico (1998);
- E18. Espectrofotometria de ferro com o-fenantrolina (1998);
- E19. Saponificação: preparação de sabão (1998);
- E20. Propriedades físicas de líquidos e sólidos (1998).

A Tabela 3.14 mostra os resultados obtidos durante o monitoramento de QG 109 no primeiro semestre de 1998, quando havia 35 alunos matriculados, e os obtidos no primeiro e segundo semestre de 2000, quando havia 88 e 54 alunos matriculados, respectivamente.

Conforme pode ser observado na Tabela 3.14, a reformulação pela qual passou esta disciplina reduziu substancialmente a quantidade de resíduo gerada por aluno (redução de 59%). Além disto, o projeto envolvendo o tratamento de todos os resíduos gerados pelos próprios alunos no segundo semestre de 2000, produziu resultados ainda melhores. Cabe ressaltar que a quantidade de resíduo gerada por aluno no segundo semestre de 2000 foi calculada levando-se em consideração somente os resíduos que não foram tratados ao final da aula em que foram produzidos, mas sim na aula específica de tratamento de resíduos.

Tabela 3.14: Tipo e quantidade de resíduo gerado nos ensaios de QG 109 em 1998 e 2000.

Ensaio*	Tipo de resíduo	1ºS / 1998		1ºS / 2000		2ºS / 2000	
		Massa (g)	Total (g/aluno)	Massa (g)	Total (g/aluno)	Massa (g)	Total (g/aluno)
E1	Resíduo contendo KIO ₃ e Na ₂ SO ₃	-	-	3288	37	tratado	-
E2	Resíduo contendo HCl, MgCl e vermelho de metila, pH 1	1939	55	6190	70	tratado	-
E3	Resíduo contendo etanol Resíduo contendo Fe ³⁺ e C ₂ O ₄ ²⁻ Resíduo contendo CrO ₄ ²⁻ Resíduo contendo enxofre Na ₂ S ₂ O ₃ sólido	- - 2400 754 479	104	1412 descarte - - -	> 16	219 2337 - - -	47
E4	Resíduo ácido, pH 1 Resíduo c/ complexo de Fe e ortofenantrolina	-	-	5500	63	- 3436	64
E5	Resíduo com HCl, NaOOCCH ₃ Resíduo contendo vermelho de metila em etanol/água	-	-	5526 431	68	7149 -	132
E6	Resíduo contendo Cu ²⁺ Resíduo c/ Cu ²⁺ e etilenodiamina Resíduo contendo Co ²⁺	-	-	475 75 590	13	296 89 567	18
E7	Resíduo de etanol Resíduo contendo Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ Resíduo c/ Fe ²⁺ , SCN ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ Resíduo de Ca C ₂ O ₄	-	-	1383 501 - -	21	2538 - 45 43	49
E8	Resíduo de etanol/água, OH ⁻ e H ⁺	-	-	2500	28	2391	44
E9	Resíduo c/ KCl e ác. Acético	-	-	descarte em pia	-	descarte em pia	-
E10	Resíduo de acetona e n-hexano	-	-	1402	16	-	-
E11	Resíduo c/ ác. oxálico e ascórbico	-	-	10892	124	-	-
E12	Resíduo contendo Ba ²⁺ Resíduo contendo Sr ²⁺ Resíduo c/ Ba ²⁺ , Sr ²⁺ e CH ₃ OH	-	-	-	-	97 100 10	4
E13							
E14	CuSO ₄ sólido Resíduo contendo NaOH, pH 12 Resíduo contendo HCl, pH 1	0,36 4400 2410	195	-	-	-	-
E15	Resíduo c/ Ag ⁺ e NH ₄ OH, pH12 Resíduo de KBr sólido Resíduo contendo NH ₄ OH, pH 12	11800 681,4 3000	442	-	-	-	-
E16	Resíduo orgânico não identificado p-diclorobenzeno sólido Óleo de silicone Diclorometano p-xileno	615,1 9,6 111,1 109,1 53,2	26	-	-	-	-
E17	Resíduo contendo HCl, pH 1 Resíduo contendo Fe ³⁺	74,3 253,4	9,4	-	-	-	-
E18	Resíduo c/ Fe(II) e o-fenantrolina Resíduo não identificado, pH1 Resíduo contendo o-fenantrolina Resíduo contendo hidroxilamina Resíduo c/ azul de metileno	4912,9 510,4 1448,5 113,6 328,3	209	-	-	-	-
E19	Resíduo aquoso, pH1 Resíduo sólido contendo sabão Resíduo de CCl ₄	1175,4 301,6 272,1	50	-	-	-	-
E20	Resíduo de solvente orgânico Resíduo de acetona Resíduo de etanol Poliestireno contendo água	244,6 48 239 526,4	265	-	-	-	-
Total de todos os ensaios da disciplina		39210	1120	40165	456	19317	358

* Os ensaios E1 a E20 são os mesmos que encontram-se listados na página anterior.

Com relação ao ensaio final de tratamento de resíduos (E13), no qual os alunos foram divididos em grupos para tratar os diferentes tipos de resíduos acumulados ao longo do semestre, pode-se afirmar que a quase totalidade dos tratamentos foram realizados com sucesso. A Tabela 3.15 apresenta um sumário dos tipos de resíduo gerados em QG 109 no segundo semestre de 2000 e do tratamento que foi realizado pelos alunos. Os tratamentos que necessitaram uma manipulação mais demorada foram deixados para a última aula do curso (E13), enquanto os mais rápidos foram realizados ao final do experimento no qual foram gerados. O Anexo II apresenta uma cópia da apostila que foi preparada para orientar os alunos na realização dos tratamentos de resíduos de maneira apropriada.

O etanol destilado foi utilizado como etanol comercial para limpeza. O fosfato de cobre, o hidróxido de cobalto e os sulfatos de bário e estrôncio foram filtrados e entregues à Comissão de Segurança para disposição final adequada (Aterro de produtos perigosos). Os resíduos de neutralização de ácido com base e oxidante com redutor foram descartados em pia, sob fluxo de água corrente. A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e do $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a CO_2 com permanganato não foi realizada com sucesso pelos alunos. Desta forma, devido à grande quantidade de permanganato necessária para a oxidação completa do oxalato, este resíduo teve que ser tratado novamente. Quando o tratamento foi realizado novamente, como a adição de permanganato já havia sido iniciada, optou-se por terminar o tratamento com este reagente. No entanto, acredita-se que o tratamento por decomposição fotoquímica na presença de ácido nítrico⁶² poderia ser mais adequado para este tipo de resíduo.

Tabela 3.15: Tratamento dos resíduos gerados nos ensaios de QG 109 no segundo semestre / 2000.

Ensaio	Tipo de resíduo	Tratamento
E1	Resíduo contendo KIO_3 e Na_2SO_3	Redução do KIO_3 com Na_2SO_3 e neutralização com NaHCO_3
E2	Resíduo contendo HCl , MgCl e vermelho de metila, pH 1	Neutralização com NaHCO_3
E3	Resíduo contendo etanol Resíduo contendo Fe^{3+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Etanol: destilação $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: oxidação c/ KMnO_4 e H_2SO_4 Aula de tratamento de resíduo (E13)
E4	Resíduo ácido, pH 1 Resíduo c/ complexo Fe/ortofenantrolina	Ácido: neutralização com NaHCO_3 Fe/ortofenant.: concentrar p/ incinerar Aula de tratamento de resíduo (E13)
E5	Resíduo com HCl , NaOOCCH_3 e vermelho de metila, pH 6	Descarte em pia sob fluxo de água corrente
E6	Resíduo contendo Cu^{2+} Resíduo com Cu^{2+} e etilenodiamina Resíduo contendo Co^{2+}	Cu^{2+} : pH3 e precipitação c/ Na_2HPO_4 Aula de tratamento de resíduo (E13) Co^{2+} : precipitação com NaOH
E7	Resíduo de etanol Resíduo contendo Fe^{2+} , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ Resíduo de $\text{Ca C}_2\text{O}_4$	Etanol: destilação; SCN^- : HNO_3 e aquecimento; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: oxidação c/ KMnO_4 e H_2SO_4 Aula de tratamento de resíduo (E13)
E8	Resíduo com etanol/água, NaOH e HCl	Destilação Aula de tratamento de resíduo (E13)
E9	Resíduo contendo KCl e ác. acético	Neutralização com NaHCO_3
E12	Resíduo contendo Ba^{2+} Resíduo contendo Sr^{2+} Resíduo contendo Ba^{2+} , Sr^{2+} e CH_3OH	Precipitação com Na_2SO_4 Aula de tratamento de resíduo (E13)

3.4 Conclusão

Pode-se afirmar que a alteração dos compostos utilizados em algumas práticas e a inclusão do tratamento de resíduos pelos próprios alunos em um dos ensaios resultaram não só na redução do volume e potencial tóxico do resíduo gerado, mas também em uma maior sensibilização dos alunos com relação ao descarte apropriado de compostos tóxicos. O projeto no qual os próprios alunos trataram todos os resíduos por eles gerados na disciplina de QG 109 (Química Geral Experimental), mostrou a viabilidade da aplicação de projetos similares em outras disciplinas, pois permitiu a transmissão de noções básicas de tratamento de resíduos, reduziu a quantidade de resíduo a ser tratada pelos técnicos e a possibilidade de ocorrência de acidentes durante a estocagem do mesmo.

A redução de escala nos ensaios de volumetria propiciou uma redução média de 36% na quantidade de resíduo gerada e também houve uma redução significativa do tempo envolvido na análise, o que permitiu a realização de outros ensaios. Além disto, a economia na quantidade de reagentes empregados (redução de custo de 34 a 49%) e o ganho pedagógico com a realização de diferentes ensaios justificam plenamente o emprego da redução de escala. Desta forma, não foi necessário recorrer-se ao uso de microescala para estes ensaios, visto que, nesse caso, o investimento em material e a perda de precisão seriam maiores.

Capítulo 4

Decomposição de Acetonitrila empregando os Processos Oxidativos Avançados (POA)

4.1 Introdução

Os resíduos aquosos contendo acetonitrila são muitos tóxicos. No entanto, os efeitos tóxicos da acetonitrila não são observados instantaneamente, provavelmente devido à formação lenta de ânions cianeto no organismo. Os ânions cianeto ligam-se à hemoglobina e impedem a absorção de oxigênio pelo organismo, podendo levar à asfixia interna. Os sintomas iniciais de super-exposição à acetonitrila podem incluir irritação de nariz e garganta e vermelhidão da face. Exposições prolongadas a este composto podem afetar o estômago, os rins e o sistema nervoso central⁶⁸.

Os resíduos aquosos contendo acetonitrila mostraram-se bastante críticos no IQ da UNICAMP devido ao grande volume gerado. Atualmente, a Comissão de Segurança vem realizando o seu tratamento por hidrólise em meio alcalino³³ na Planta Piloto do IQ. Acredita-se que este também seja um resíduo problemático em outras Instituições de Ensino e Pesquisa que possuam equipamentos de cromatografia líquida nos quais misturas de acetonitrila e água são freqüentemente usadas como fase móvel em Cromatografia Líquida de fase reversa. Desta forma, este é um resíduo crítico não só por sua toxicidade, mas também pela freqüência e volume em que é gerado.

Visando reduzir a utilização de acetonitrila em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em fase reversa, Ichinoki e colaboradores⁶⁹ estudaram o uso de diversos álcoois alifáticos como fase móvel na separação de hidrocarbonetos poliaromáticos com coluna C18. Estes pesquisadores descobriram que, neste caso específico, a substituição pode ser feita com excelentes resultados. Gilomen e colaboradores⁷⁰ sugeriam a minimização do resíduo contendo acetonitrila por redução do diâmetro interno da coluna cromatográfica utilizada de 4.6 para 2 mm.

O uso de reciclo para misturas de acetonitrila/água usadas em CLAE por destilação não é indicado, uma vez que estes compostos formam uma mistura azeotrópica (PE 76°C) contendo 84% em volume de acetonitrila⁷¹. Apesar desta

mistura poder ser obtida com grau de pureza necessário para reutilização em CLAE, os custos envolvidos em tal purificação e a resistência ao seu reciclo não o recomendam. No entanto, já existem alguns equipamentos comerciais de CLAE que são fornecidos com um dispositivo que permite o reciclo automático da fase móvel usada.

As alternativas disponíveis para a disposição final de resíduos aquosos contendo acetonitrila são combustão, degradação biológica ou decomposição química. Apesar de a destruição de 99% da acetonitrila poder ser atingida por incineração a 1000°C⁷², a combustão necessita ser considerada cuidadosamente, uma vez que há possibilidade de formação de espécies tóxicas por combustão incompleta e muitas empresas que fazem incineração não têm autorização para incineração deste tipo de resíduo. Além disto, a composição deste resíduo contém uma grande proporção de água que elevará os custos de transporte e incineração.

Um processo biológico de degradação da acetonitrila a acetato de amônio foi desenvolvido por Nieder⁷³ e colaboradores. Estes pesquisadores utilizaram um concentrado seco contendo várias espécies de bactérias que possuem atividade em concentrações de acetonitrila menores que 15%, pH na faixa de 3 a 11 e temperaturas inferiores a 50°C. A biodegradação de acetonitrila por microorganismos mutantes também foi observada⁷². Todavia, a decomposição biológica em plantas de tratamento de água só pode ser realizada após a adaptação da flora microbiana⁷³.

Em 1995, Gilomen e colaboradores⁷⁰ reportaram um método de hidrólise alcalina para resíduos de acetonitrila em água, no qual a acetonitrila era diluída a concentrações inferiores a 10% e usava-se uma relação molar de 2,5 mol de hidróxido de sódio para 1,0 mol de acetonitrila.

Uma revisão na literatura mostrou que o estudo da aplicação de processos oxidativos avançados (POA) na degradação de acetonitrila era bastante reduzido, restringindo-se apenas à fotocatalise heterogênea⁷⁴⁻⁷⁶. Em 1996 Lichtin e Avudaithai⁷⁴ reportaram um estudo comparativo da degradação de acetonitrila na fase de vapor e em soluções aquosas usando POA. Neste estudo, os autores utilizaram fotocatalise heterogênea usando dióxido de titânio em reatores com

agitação e um fluxo contínuo de oxigênio. A irradiação foi feita com uma lâmpada fluorescente (360 nm, 6W).

Lichtin e Avudaithai⁷⁴ observaram que a velocidade de degradação da acetonitrila, assim como a de outros três compostos orgânicos estudados, era muito mais elevada na fase vapor que em solução aquosa. Neste trabalho foi identificada a formação de um intermediário por CG/MS com relação massa/elétron 52 que foi atribuído à espécie C₂N₂ (cianogênio), a qual era posteriormente degradada a CO₂ e HNO₃. Segundo os autores, a formação de cianogênio indica a geração de radicais CN• que se dimerizam. Desta forma, os autores propuseram que uma estequiometria plausível para a oxidação completa da acetonitrila seria:



Em um estudo prévio, Lichtin e colaboradores⁷⁵ haviam comparado o acompanhamento da remoção aparente de acetonitrila de soluções aquosas usando duas técnicas diferentes: a demanda química de oxigênio (DQO) e a determinação por cromatografia gasosa (CG) com detecção por condutividade térmica e fase estacionária Porapak Q (Supelco 80.100). Os autores observaram que a conversão medida em DQO era ligeiramente mais lenta que a remoção inicial medida através do uso de CG.

Em 1999, Zhuang e colaboradores⁷⁶ reportaram um estudo do mecanismo da foto-oxidação de acetonitrila sorvida em TiO₂ usando espectroscopia de transmissão na região do infra-vermelho. A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão com 350W de potência e com filtro a 350 ± 50 nm. A irradiação foi feita na acetonitrila pré-adsorvida em TiO₂, sob fluxo contínuo de oxigênio. Os autores observaram que a oxidação da acetonitrila não era um processo térmico a 305K, pois a mesma só ocorria sob irradiação. Concentrações crescentes de vapor d'água reduziram a velocidade de foto-oxidação e a presença de grupos hidroxilas na superfície do TiO₂ não era necessária para a foto-degradação da acetonitrila. Observou-se também que a

oxidação não ocorria na ausência de oxigênio gasoso, o que implica que o mesmo não funciona apenas como um receptor de elétrons.

Os resultados apresentados por Zhuang e colaboradores⁷⁶ não foram suficientes para que um mecanismo completo para a foto-oxidação da acetonitrila na superfície do TiO₂ fosse postulado. Os produtos identificados foram H₂O e CO₂ e um intermediário contendo grupos NCO ligados à superfície do TiO₂. No entanto, os autores não encontram qualquer produto final contendo nitrogênio. Este fato foi atribuído à possível formação de espécies contendo nitrogênio que não absorvem energia na região do infra-vermelho. Zhuang et al.⁷⁶ levantaram a possibilidade do intermediário cianogênio observado por Lichtin e Avudaitai⁷⁴ ser oxidado a espécies isocianato ligadas à superfície do TiO₂, nas condições empregadas, e, então, terem uma rota oxidativa diferente.

Diante da indisponibilidade de dados na literatura sobre a degradação de resíduos aquosos de acetonitrila usando processos alternativos, optou-se pela realização de um estudo da degradação destes resíduos usando-se POA. Neste trabalho optou-se por realizar um estudo da eficiência da aplicação de diversos POA na degradação da acetonitrila, visando a obtenção de um processo de baixo custo para o tratamento de resíduos contendo este composto. Desta forma, não foi objeto de estudo a investigação detalhada dos intermediários formados durante esta decomposição.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Equipamentos

O acompanhamento da degradação da acetonitrila foi realizado através da análise de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), determinada em um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC 5000.

A intensidade luminosa em 365 nm foi determinada utilizando-se um Radiômetro da Cole-Parmer Inst. Co. série 9811.

O reator químico utilizado foi montado usando-se um reator de aço inoxidável da Trojan com 6 cm de diâmetro, 94 cm de comprimento e 2,25 L de volume útil. A fonte luminosa de UV inserida no interior do reator foi uma lâmpada a vapor de mercúrio com 65 W de potência. Este reator encontrava-se conectado a um recipiente plástico de coleta e a uma bomba hidráulica WEG de 1 HP para a recirculação do líquido. O reator utilizado é mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1: Reator químico utilizado para degradação de acetonitrila

Para os testes de evaporação de acetonitrila durante exposição à luz solar, montou-se um sistema onde um kitassato de 125 mL, contendo o resíduo de acetonitrila, teve sua entrada superior vedada com uma rolha de borracha e a saída lateral foi conectada a entrada de outro kitassato de 250 mL, contendo água

deionizada, através do uso de uma mangueira de látex e uma pipeta Pasteur. Este sistema encontra-se esquematizado na Figura 4.2.



Figura 4.2: Sistema utilizado para estudo da perda de acetonitrila por evaporação.

A Figura 4.3 mostra o sistema montado para a decomposição da acetonitrila por fotólise sob irradiação de lâmpada de luz mista. A lâmpada utilizada era uma lâmpada Philips Powertone 250W/220V. Na montagem do sistema usou-se também um béquer de 5 L, uma placa de agitação e um anteparo metálico para a proteção contra a radiação. O sistema foi montado dentro de uma capela com exaustão.



Figura 4.3: Sistema utilizado para degradação de 1L de resíduo contendo 20% de acetonitrila sob irradiação de lâmpada de luz mista (vapor de mercúrio e filamento de tungstênio).

4.2.2. Reagentes

- Acetonitrila P.A., Vetec
- Ácido sulfúrico P.A. ACS, Nuclear
- Água deionizada obtida em um deionizador Milli-Q plus, Millipore
- Nitrato de ferro (III) nonahidratado P.A., Riedel de Häen
- Oxalato de potássio monohidratado P.A., Carlo Erba
- Peróxido de Hidrogênio 50%, Degussa
- Sulfato ferroso amoniacal dodecahidratado P.A., Carlo Erba
- Resíduo contendo acetonitrila coletado em um laboratório de cromatografia proveniente da análise de agroquímicos extraídos de urina por CLAE, usando uma mistura acetonitrila/água na proporção 40:60 como fase móvel.

4.2.3 Procedimentos

Nos experimentos de perda por evaporação utilizando-se o sistema esquematizado na Figura 4.2, empregou-se 50 mL de resíduo diluído 1:1 com água deionizada no kitassato de 125 mL e 150 mL de água deionizada previamente fervida para a eliminação do CO₂ no kitassato de 250 mL. O sistema foi exposto a luz solar por 2 horas.

No ensaio de perda por evaporação em estufa a 35-45°C, utilizou-se uma estufa sem circulação de ar e o resíduo foi diluído 1:1 com água deionizada (teor de acetonitrila de cerca de 20%).

Os ensaios de degradação da acetonitrila sob luz solar foram realizados em béquers de 500 mL utilizando-se 100 mL de resíduo de acetonitrila e 230 mL de peróxido de hidrogênio 50%, que foram adicionados de forma da seguinte forma: 50 mL inicialmente, 50 mL a cada hora por 2 horas e, finalmente, 80 mL após 3 horas. As proporções de reagentes utilizadas foram selecionadas de acordo com estudos prévios de Teixeira e colaboradores.⁷⁷ Os ensaios de controle foram realizados no escuro ou com a substituição do peróxido de hidrogênio por água

deionizada. As soluções eram agitadas manualmente a cada 15 minutos e as alíquotas de acompanhamento eram retiradas e analisadas a cada hora de exposição solar.

Nos ensaios utilizando-se o processo Foto-Fenton⁷⁷ ou a degradação com Ferrioxalato⁷⁸, o pH do resíduo era ajustado na faixa de 2-3, usando-se algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado, antes da adição dos demais reagentes. Para o processo Foto-Fenton utilizou-se cerca de 0,30 g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ para 100 mL de resíduo contendo 20% de acetonitrila. Para a degradação de 100 mL deste resíduo utilizando-se ferrioxalato usou-se cerca de 0,20 g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ preparados a partir da mistura de 30 mL de uma solução 1,5 mol/L de oxalato de potássio e 10 mL de uma solução 1,5 mol/L de nitrato de ferro(III), conforme descrito por Nogueira et al.⁷⁸

Para o ensaio em reator químico, utilizaram-se 2,5 kg de resíduo de CLAE contendo acetonitrila (proporção acetonitrila:água 40:60) e 2,5 kg de água deionizada. O acompanhamento foi feito por determinação do COD. No ensaio usando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, usaram-se as mesmas proporções de água e resíduo contendo acetonitrila e acrescentou-se 500 mL de solução de H_2O_2 50%.

Na degradação da acetonitrila por fotólise sob irradiação com lâmpada de luz mista, empregaram-se 500 mL de resíduo de CLAE contendo acetonitrila (proporção acetonitrila:água 40:60) diluídos com 500 mL de água deionizada. O acompanhamento da degradação também foi feito por determinação do COD e por testes qualitativos para a verificação da presença de cianeto¹⁶.

4.3 Resultados e Discussão

Inicialmente coletou-se o resíduo contendo acetonitrila em um laboratório de pesquisa na área de cromatografia do Instituto de Química da UNICAMP. Este resíduo era proveniente da análise de agroquímicos extraídos de urina por CLAE, a qual usava uma mistura acetonitrila/água 40:60 como fase móvel. O espectro de absorção deste resíduo na região do ultravioleta foi comparado ao de uma amostra de acetonitrila de grau espectroscópico (Figura 4.4).

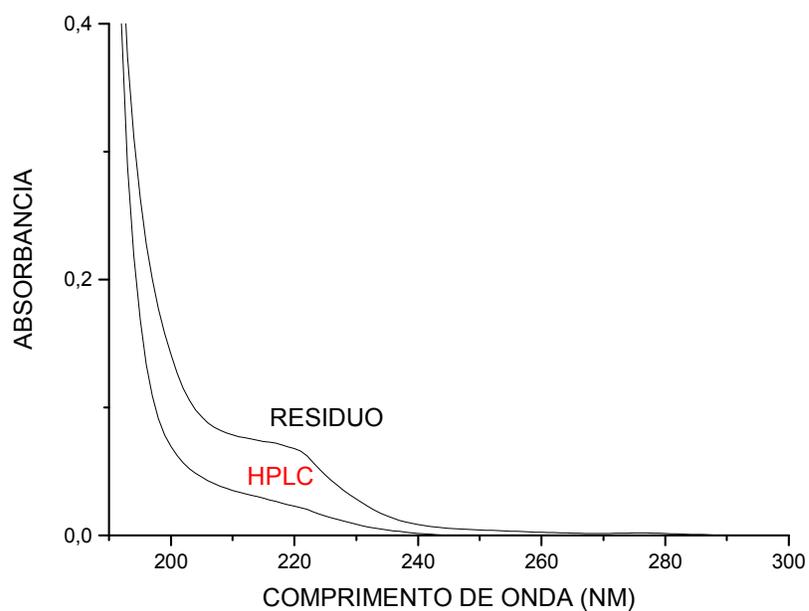


Figura 4.4: Espectro de UV da acetonitrila de grau espectroscópico (HPLC) e do resíduo contendo acetonitrila.

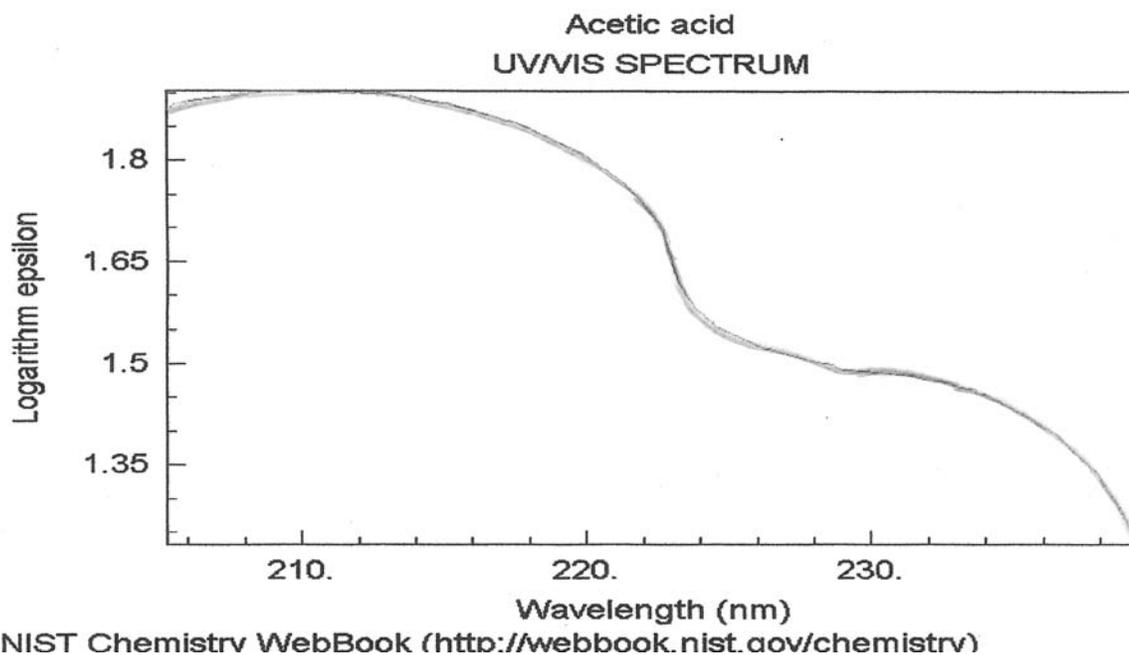


Figura 4.5: Espectro de UV do ácido acético.⁷⁹

Conforme pode-se observar na Figura 4.4, a acetonitrila de grau espectroscópico não apresenta nenhum pico de absorção na região de 200 a 300 nm. No entanto, o resíduo aquoso de acetonitrila apresenta um pico de absorção a 220 nm. Esta absorção também está presente no espectro de ultra-violeta do ácido acético, o que sugere que uma pequena porção da acetonitrila possa ter sido hidrolisada a ácido acético durante a estocagem do resíduo.

A determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) na amostra de resíduo foi feita em triplicata obtendo-se um valor inicial de 205 ± 6 g/L. Este resultado é bastante próximo ao calculado (214 g/L) para uma mistura contendo acetonitrila/água na proporção 40:60. O pH inicial deste resíduo, medido com papel indicador, foi de pH foi 6,0.

Como a mistura acetonitrila/água forma um azeótropo contendo 84% em volume de acetonitrila com baixo ponto de ebulição (76°C)⁷¹, inicialmente realizaram-se alguns ensaios visando observar se haveria perda significativa de acetonitrila por evaporação durante a exposição à luz solar. O primeiro ensaio usou o sistema mostrado na Figura 4.2 e objetivava a coleta da acetonitrila evaporada em um outro recipiente contendo água deionizada. Posteriormente, a água deionizada foi analisada para determinação da alteração de seu valor de COD. Este ensaio foi realizado duas vezes e os resultados de COD inicial e final no resíduo e na água deionizada encontram-se sumarizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados das análises de COD no início e no final dos ensaios de perda de acetonitrila por evaporação, os quais foram realizados durante 2h de exposição da mistura à luz solar.

Amostra	Ensaio	COD inicial (mg/L)	COD final (mg/L)
Água deionizada	1	1,0	1,3
Resíduo com acetonitrila	1	93300	87100
Água deionizada	2	1,0	5,1
Resíduo com acetonitrila	2	93300	77500

Conforme pode ser observado na Tabela 4.1, após 2 horas de exposição à luz solar, observou-se uma decomposição e/ou evaporação de 6,6 e 17,0 % da acetonitrila nos ensaios 1 e 2, respectivamente. No entanto, a variação do COD da água deionizada foi bastante reduzida. Estes resultados indicaram uma possível perda de matéria orgânica por mineralização a CO_2 , uma vez que a redução do COD do resíduo não foi acompanhada por um aumento proporcional do COD da solução de coleta. Porém, como poderia ter ocorrido perda da acetonitrila evaporada, realizou-se um novo ensaio no qual a perda por evaporação em estufa a $35\text{-}45^\circ\text{C}$ foi comparada à fotólise solar e à decomposição no escuro a temperatura ambiente. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.6.

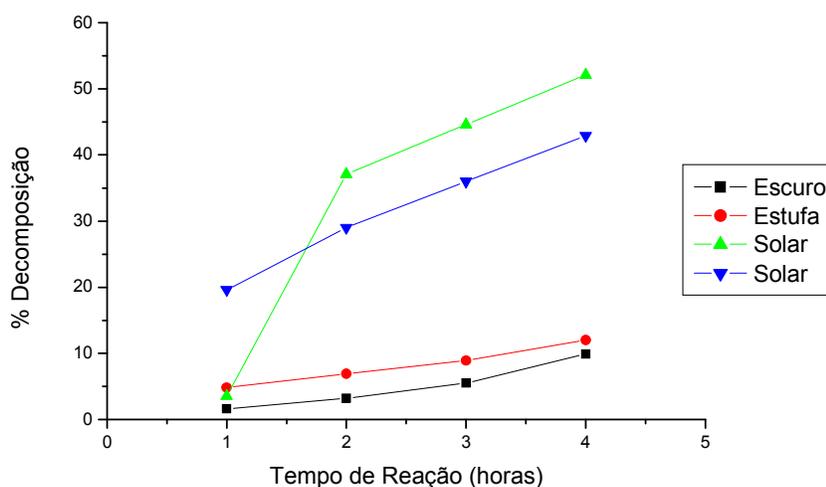


Figura 4.6: Comparação das perdas por evaporação/decomposição de acetonitrila estocada a temperatura ambiente no escuro, em estufa a $35\text{-}45^\circ\text{C}$ e exposta à luz solar em função do tempo de reação.

Conforme pode ser observado na Figura 4.6, tanto no ensaio de controle no escuro, como na simulação do aquecimento produzido pela luz solar em estufa ($35\text{-}45^\circ\text{C}$), a perda/decomposição de matéria orgânica foi inferior a 12% em 4 horas. Todavia, nos ensaios de fotólise solar, observaram-se perdas de 43 a 52%

de matéria orgânica após 4 horas de exposição à luz. Zhuan et al.⁷⁶ também verificaram que a oxidação da acetonitrila a 32°C não era um processo térmico, já que o mesmo não ocorria na ausência de uma fonte de irradiação. Desta forma, pode-se deduzir que durante a fotólise há perdas por mineralização da acetonitrila, apesar da ocorrência simultânea do processo físico de evaporação. Cabe mencionar que, por serem dependentes da intensidade da luz solar, os resultados de fotólise variam de um ensaio para outro. Nos dois ensaios de fotólise solar representados na Figura 4.6, por exemplo, a intensidade da radiação solar variou de 1,1 a 2,0 mW/cm², a 365 nm.

No levantamento bibliográfico sobre os Processos Oxidativos Avançados (POA) aplicados à degradação da acetonitrila, o único processo reportado encontrado foi a fotocatalise heterogênea empregando-se dióxido de titânio como catalisador e uma fonte de luz UV⁷⁴⁻⁷⁶. Como o uso de TiO₂ eleva o custo dos POA e tem a desvantagem de gerar um resíduo contendo titânio, optou-se por uma avaliação das demais alternativas de sistemas oxidantes.

Desta forma, devido à toxicidade da acetonitrila (LD₅₀^α oral para ratos 3,8 g/kg; US TLV(TWA)^β 67mg/m³)⁸⁰, a sua perda parcial por evaporação e o desconhecimento dos intermediários formados durante a sua decomposição, a degradação de grandes volumes de resíduos contendo acetonitrila em recipientes abertos expostos ao sol não é recomendada. Portanto, os ensaios de exposição à luz solar foram realizados em pequena escala com o intuito de escolher-se o melhor processo para ser testado em um sistema mais seguro.

Na Figura 4.7 encontram-se representados os resultados obtidos para os processos de fotólise solar, oxidação com peróxido de oxigênio na presença e na ausência de luz solar e os processos Fenton e Foto-Fenton⁷⁷ realizados simultaneamente para que se tivesse a mesma intensidade de radiação solar. Conforme pode-se observar, os processos na ausência de radiação solar foram muito menos eficientes na decomposição de acetonitrila. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos por Zhuan et al.⁷⁶, nos quais a acetonitrila só era

^α LD₅₀ = dose letal para 50% das cobaias testadas.

^β TLV(TWA)=nível de concentração a que um trabalhador pode ser exposto durante 8h/dia ou 40h/semana.

oxidada por fotocatalise heterogênea na presença de uma fonte de radiação. Dos processos assistidos por radiação solar, o Foto-Fenton apresentou uma degradação ligeiramente superior ao H₂O₂/luz solar que, por sua vez, foi superior à fotólise.

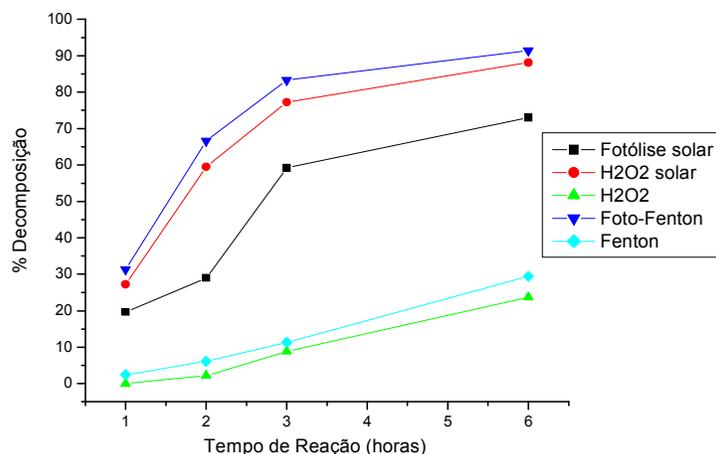


Figura 4.7: Comparação dos processos de fotólise solar, oxidação com peróxido de oxigênio na presença e na ausência de luz solar e dos processos Fenton e Foto-Fenton para a degradação de acetonitrila. A relação molar de H₂O₂:COD usada para os ensaios com H₂O₂ foi de 6:1.

Realizaram-se novos ensaios, nos quais os processos foto-assistidos⁷⁷ foram acompanhados por um período mais longo e acrescentou-se o processo utilizando ferrioxalato de potássio⁷⁸. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 4.8. Nesta figura, pode-se notar que nas primeiras horas de exposição à luz solar existem algumas diferenças nas velocidades de degradação dos 4 processos analisados. No entanto, ao final de 11 horas de exposição à luz, não existe diferença significativa entre os processos, sendo que a porcentagem de decomposição situa-se na faixa de 87,3 (H₂O₂) a 94,1% (ferrioxalato). Após 27h de reação, a redução do COD era igual ou superior a 99% para todos os processos foto-assistidos.

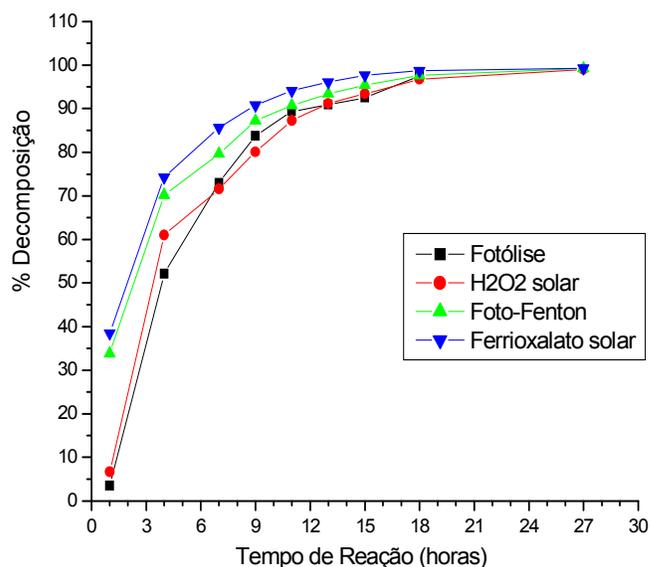


Figura 4.8: Comparação da porcentagem de decomposição dos processos oxidativos foto-assistidos para a degradação de acetona nitrila em função do tempo de exposição à luz solar. A relação molar de H_2O_2 :COD usada para o ensaio H_2O_2 solar foi de 6:1.

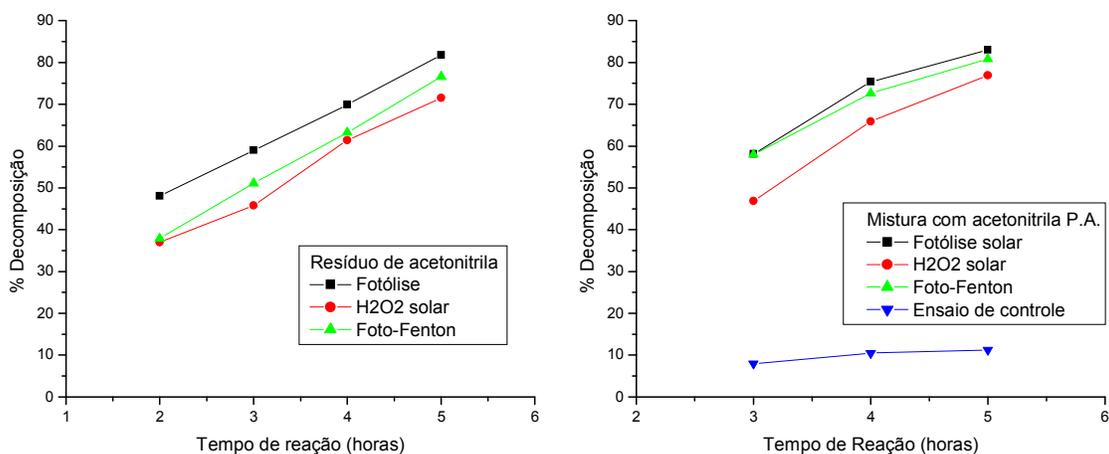


Figura 4.9: Comparação da decomposição de resíduo contendo acetona nitrila e de mistura com acetona nitrila P.A. Nestes ensaios houve redução da relação molar de peróxido de hidrogênio usada para H_2O_2 :COD 2:1.

A relação molar entre o peróxido de hidrogênio e o carbono orgânico dissolvido ($H_2O_2:COD$ 6:1)⁷⁷ foi selecionada de acordo com experiências anteriores de Teixeira et al.⁷⁷, para outros compostos orgânicos. Como esta quantidade de peróxido de hidrogênio era muito alta, fez-se um novo estudo no qual reduziu-se em 66,6% a quantidade de peróxido usada ($H_2O_2:COD$ 2:1). Este ensaio foi realizado para o resíduo contendo acetonitrila e também para uma mistura contendo acetonitrila P.A. e água deionizada na proporção 40:60, para verificar se ambos apresentavam o mesmo comportamento durante o processo de oxidação. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 4.9.

Conforme pode ser notado na Figura 4.9, a degradação do resíduo de acetonitrila foi bastante similar ao da mistura contendo acetonitrila P.A. Ao final de 5 horas de reação a porcentagem de redução de COD nos diversos ensaios representados na Figura 4.9 variou entre 71,5 e 83,0%. Conseqüentemente, pode-se dizer que:

1. A presença de uma pequena quantidade dos agroquímicos que foram analisados por CLAE não interferiu na degradação da acetonitrila;
2. A degradação da acetonitrila é reprodutível, mas a velocidade de oxidação é dependente da intensidade de radiação solar;
3. As pequenas diferenças entre os diversos processos testados tendem a diminuir com o aumento do tempo de exposição à luz solar.

Desta forma, optou-se pelo estudo da degradação do resíduo de acetonitrila em reator utilizando-se apenas a fotólise, uma vez que este seria um processo mais seguro e empregaria apenas energia elétrica.

O reator fotoquímico empregado nos ensaios de degradação do resíduo contendo acetonitrila encontra-se representado na Figura 4.1. O ensaio de fotólise no reator foi realizado usando-se o resíduo diluído 1:1 com água destilada, de tal forma que a proporção final de acetonitrila na mistura era de cerca de 20% em volume. Este ensaio foi feito em duplicata. No entanto, de maneira contrária ao que foi observado nos ensaios de fotólise solar, após 1,5 h de exposição à radiação UV, não se observou mais a redução do valor de COD, o que seria um

indicativo da continuidade da foto-degradação.

Optou-se, então, pela realização da decomposição da acetonitrila no reator fotocatalítico usando-se peróxido de hidrogênio e luz UV, uma vez que este seria o segundo processo mais barato. Neste ensaio também se empregou o resíduo diluído 1:1 com água destilada, ou seja, contendo cerca de 20% em volume de acetonitrila. A proporção de H_2O_2 :COD utilizada foi de 1:1, pois a adição de uma proporção de 4:1 resultou em inibição do processo de degradação, uma vez que quando usado em excesso o peróxido de hidrogênio funciona como um receptor de elétrons⁷⁷. Os resultados de degradação da acetonitrila em reator fotoquímico (H_2O_2 :COD 1:1) e sob radiação solar (H_2O_2 :COD 6:1 e 2:1) encontram-se representados na Figura 4.10.

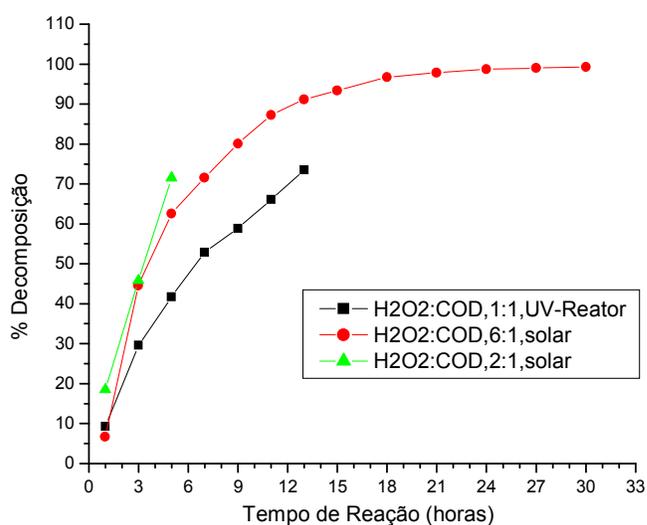
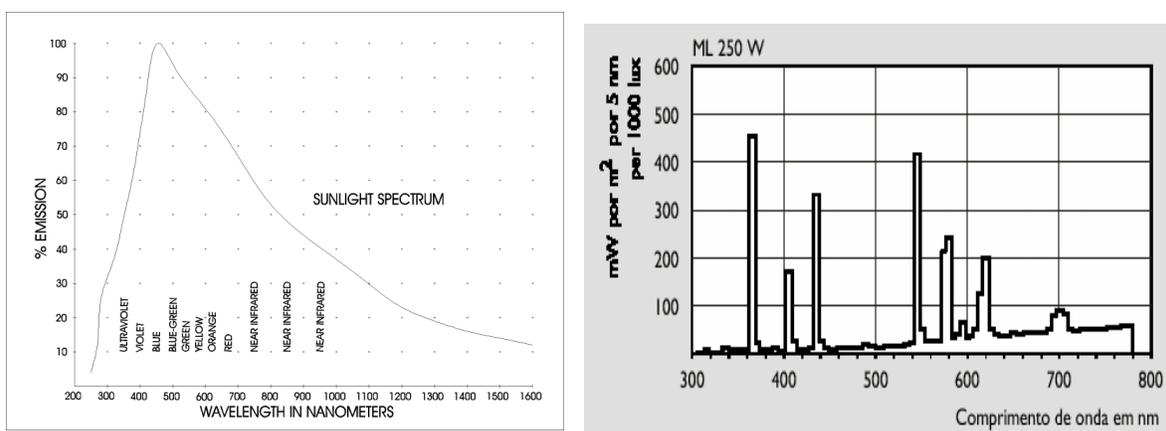


Figura 4.10: Degradação de acetonitrila com H_2O_2 /UV em reator fotoquímico e com H_2O_2 /solar com o uso de diferentes proporções H_2O_2 /COD.

Devido à necessidade do uso de diferentes proporções H_2O_2 /COD durante a degradação sob luz solar e UV, as velocidades de degradação não podem ser comparadas. No entanto, pode-se observar que ambos os processos foram eficientes na decomposição da acetonitrila. No caso do uso do método H_2O_2 /solar, uma proporção H_2O_2 /COD de 2:1 resultou em uma decomposição similar a da proporção 6:1. No processo usando luz solar, observou-se a degradação de 99,3

% de um resíduo de acetonitrila com COD inicial de 131.300 mg/L em 30 horas.

A degradação da acetonitrila usando H_2O_2/UV em reator fotoquímico tem um perfil exponencial. Extrapolando-se a curva obtida ($\%dec=2,31+ 9,19t-0,30t^2$) para tempos de reação mais elevados pode-se prever que, nas condições usadas, a degradação total da acetonitrila seria atingida em cerca de 40 horas. Ao final da degradação em reator fotoquímico, observou-se que o pH da solução caiu de 6 para 2. Tal fato é indicativo da formação de espécies ácidas como produtos e/ou intermediários da mineralização, tal como o ácido nítrico proposto por Lichtin e Avudaithai⁷⁴.



(a)

(b)

Figura 4.11: Espectros de emissão (a) da luz solar⁸¹ e (b) de uma lâmpada de luz mista (filamento de tungstênio e vapor de mercúrio)⁸².

Visando a obtenção de um procedimento para o tratamento de resíduo de acetonitrila mais barato e que pudesse ser mais amplamente utilizado, montou-se o sistema mostrado na Figura 4.3. Neste sistema, empregou-se uma lâmpada de luz mista (vapor de mercúrio e filamento de tungstênio) 250W/220V, usada na iluminação pública urbana, como fonte de radiação. Os espectros de emissão desta lâmpada e da radiação solar podem ser observados na Figura 4.11. Por motivos de segurança, também se empregou um anteparo metálico como forma de minimizar as perdas de luz para o ambiente. O resíduo de acetonitrila foi diluído

com água a uma concentração de cerca de 20% de acetonitrila em volume e a decomposição foi acompanhada pelo decréscimo do COD. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 4.12.

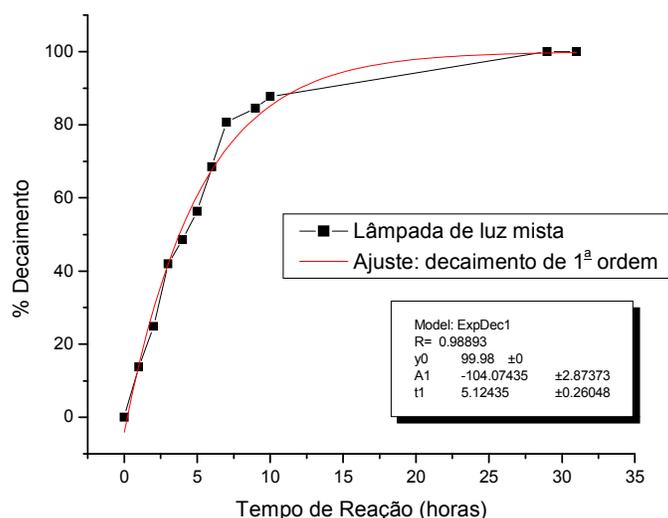


Figura 4.12: Decomposição do resíduo contendo 20% de acetonitrila em volume usando uma lâmpada de luz mista (vapor de mercúrio e filamento de tungstênio) 250W/220V como fonte de radiação.

Conforme pode-se observar na Figura 4.12, após cerca de 30 horas de irradiação com lâmpada de luz mista, a decomposição da acetonitrila foi de 99,98%. Neste ensaio, o COD passou de 87.300 para 18,4 mg/L, mostrando que o procedimento proposto é eficiente na degradação da acetonitrila. Durante a exposição à luz não se observou aquecimento significativo da amostra e o pH do resíduo permaneceu inalterado (pH de 6 a 7). Desta forma, o comportamento da degradação sob lâmpada mista foi bastante similar ao da fotólise solar. No entanto, esta degradação não foi reproduzida quando utilizou-se o reator com lâmpada de mercúrio.

Cabe mencionar que devido ao fato de não se ter estudado os intermediários formados, o uso da lâmpada é mais recomendável, pois desta forma a decomposição é realizada com maior segurança em uma capela e não em

um sistema aberto ao ar. Deve-se ressaltar que a decomposição de resíduos de acetonitrila deve ser feita até que a mineralização total seja atingida para que não se corra o risco de ter a presença residual de intermediários de alta toxicidade. A formação de íons cianeto durante a decomposição foi testada qualitativamente pela reação com ácido barbitúrico/ piridina em presença de cloramina-T¹⁶. No entanto, não se observou a formação destas espécies.

4.4 Conclusão

De acordo com o que foi exposto pode-se dizer que resíduos contendo cerca de 20% em volume de acetonitrila podem ser facilmente mineralizados utilizando-se qualquer um dos processos fotocatalíticos estudados, a saber: fotólise, H_2O_2 /luz solar, Foto-Fenton e ferrixalato/ luz solar. Apesar de ter-se iniciado os estudos de degradação da acetonitrila visando a utilização de POA, concluiu-se que a decomposição deste composto pode ser feita através de fotólise, que é, sem dúvida alguma, o processo mais vantajoso economicamente. Apesar de alguns processos fotocatalíticos estudados apresentarem uma porcentagem de decaimento maior nas primeiras horas de reação, esta diferença vai sendo reduzida ao longo do tempo de exposição à luz. Os processos na ausência de luz são muito lentos.

Como não se realizou um estudo dos intermediários formados durante esta degradação e os trabalhos de degradação por fotocatalise heterogênea⁷⁴⁻⁷⁶ apontam para a formação de radicais CN^* durante o processo, o uso dos processos com radiação solar requer uma análise mais criteriosa. Esta análise deve envolver a identificação dos produtos e/ou intermediários da oxidação, o acompanhamento da concentração de acetonitrila no ambiente e a ocorrência de 100% de degradação do COD, visto que existe a possibilidade de formação de intermediários de maior toxicidade que a própria acetonitrila.

Desta forma, acredita-se que a decomposição por fotólise com lâmpada de luz mista seja mais recomendável, pois, apesar de ter-se um sistema aberto com possibilidade de perdas de substrato e intermediários por volatilização, este sistema pode ser montado dentro de uma capela com ventilação adequada, de forma a permitir que a mineralização seja realizada em condições mais seguras.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Os resultados dos inventários preliminares nos Laboratórios de Ensino mostraram que um aluno do curso diurno de Química do IQ da UNICAMP ao se graduar gerava aproximadamente 12 kg de resíduo químico e confirmaram a suposição inicial de que as disciplinas experimentais de Química Analítica eram mais críticas em termos de volume e potencial tóxico do resíduo gerado. Desta maneira, as alterações de ensaios foram direcionadas para estas disciplinas.

No inventário em Laboratórios de Pesquisa do IQ/UNICAMP, obteve-se um valor médio por aluno de pós-graduação de 488 g de resíduo ao mês. De acordo com os dados obtidos, os resíduos orgânicos gerados em maior quantidade são misturas de hexano/acetato de etila e acetonitrila/água, sendo que as primeiras são tratadas por incineração e as últimas por hidrólise. Constatou-se que os resíduos para os quais tem-se encontrando a maior dificuldade para viabilização de uma disposição final adequada são os resíduos de metais pesados.

A alteração dos compostos utilizados em algumas práticas e a inclusão do tratamento de resíduos pelos próprios alunos resultou não só na redução do volume e potencial tóxico do resíduo gerado, mas também em uma maior sensibilização dos alunos com relação ao descarte apropriado de compostos tóxicos. O projeto no qual os próprios alunos trataram todos os resíduos por eles gerados na disciplina de QG 109 (Química Geral Experimental) mostrou a viabilidade da aplicação de projetos similares em outras disciplinas, pois permitiu a transmissão de noções básicas de tratamento de resíduos e reduziu a quantidade de resíduo a ser tratada pelos técnicos e a possibilidade de ocorrência de acidentes durante a estocagem do mesmo.

A redução de escala nos ensaios de volumetria propiciou uma redução média de 36% na quantidade de resíduo gerada e também houve uma redução significativa do tempo envolvido na análise, o que permitiu a realização de outros

ensaios. Além disto, a economia na quantidade de reagentes empregados (redução de custo de 34 a 49%) e o ganho pedagógico com a realização de diferentes ensaios justificam plenamente o emprego da redução de escala. Desta forma, não foi necessário recorrer-se ao uso de microescala para estes ensaios, visto que, nesse caso, o investimento em material e a perda de precisão seriam maiores.

O levantamento dos custos envolvidos na aquisição de reagentes em uma disciplina de Química Analítica Quantitativa que sofreu várias alterações de ensaios visando a redução do volume e toxicidade do resíduo gerado mostrou que, além dos benefícios ao ambiente e à formação dos estudantes, as alterações propostas reduziram em cerca de 59% os gastos com reagentes.

Devido ao fato de os resíduos contendo misturas de acetonitrila/água também serem problemáticos em Instituições de Ensino e Pesquisa que possuem equipamentos de cromatografia líquida, optou-se pela realização de um estudo das alternativas para o tratamento dos mesmos utilizando-se os Processos Oxidativos Avançados.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que resíduos aquosos contendo cerca de 20% em volume de acetonitrila podem ser facilmente mineralizados através de qualquer um dos processos fotoquímicos estudados, a saber: fotólise, H_2O_2 / luz solar, Foto-Fenton e ferrioxalato / luz solar. No entanto, a decomposição por fotólise com lâmpada de luz mista em capela é mais recomendada por aliar as vantagens de custo e segurança. Cabe ressaltar que ainda há a necessidade de um estudo mais detalhado deste processo de decomposição de forma a assegurar-se que não haja a formação de intermediários voláteis de alta toxicidade.

Diante do exposto, pode-se afirmar que os objetivos do projeto inicial foram atingidos e serviram como catalisador de várias outras iniciativas de

gerenciamento de resíduos não só dentro do próprio IQ e da UNICAMP, como também em outras instituições. No entanto, ainda há muito a ser feito não somente nos Laboratórios de Ensino do IQ, mas principalmente nos de Pesquisa e em outras Unidades da UNICAMP. Vale lembrar que o gerenciamento de resíduo necessita ser um processo contínuo no qual sempre há margens para melhorias e que o engajamento de toda a comunidade envolvida é de importância vital para o sucesso do mesmo. Nesse sentido cabe mencionar que as alterações de ensaios implementadas só não foram mais abrangentes devido ao imenso trabalho que necessitava ser feito com a comunidade antes das alterações, sendo este um dos maiores desafios enfrentados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. Schneider, J.; Wiskamp, V., "Environmental Protection in Practical Chemistry Courses", J. Chem. Educ. **1994**, 71, 587.
2. Ashbrook, P.C.; Reinhardt, P.A., "Hazardous Waste in Academia", Environ. Sci. Technol. **1985**, 19, 1150.
3. Gannaway, S.P., "Chemical Handling and Waste Disposal Issues at Liberal Arts Colleges", J. Chem. Educ. **1990**, 67, A183.
4. Sanders, H.J., "Hazardous Wastes in Academic Labs", Chem. Eng. News **1986**, 64, 21.
5. Pitt, M.J.; Pitt, E., Handbook of Laboratory Waste Disposal, Wiley: New York, **1985**, 254.
6. Drasar, P., "Green Chemistry – Dream or Reality (Minimum Impact Chemistry)", Chem. Listy **1991**, 85, 1144.
7. Collins, T.J., "Introducing Green Chemistry in Teaching and Research", J. Chem. Educ. **1995**, 72, 96.
8. Singh, M.M.; Szafran, Z.; Pike, R.M., "Microscale Chemistry and Green Chemistry: Complementary Pedagogies", J. Chem. Educ. **1999**, 76, 1684.
9. Cann, M.C., "Bringing State-of-the-Art, Applied, Novel Green Chemistry to the Classroom by Employing the Presidential Green Chemistry Challenge Awards", J. Chem. Educ. **1999**, 76, 1639.
10. Stringer, J., "Green Chemistry – EPA launches challenge", Chem. Week **1995**, 157, 31.
11. Anastas, P.T.; Warner, J.C., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, **1998**.
12. Green Chemistry Institute: <http://www.lanl.gov/greenchemistry>, consulta realizada em 10/09/2001.
13. EPA's Green Chemistry Program: <http://www.epa.gov/greenchemistry>, consulta realizada em 10/09/2001.
14. Hjeresen, D.L.; Schutt, D.L.; Boese, J.M., "Green chemistry and Education", J. Chem. Educ. **2000**, 77, 1543.
15. Dominguez, G.S. in CRC: Hazardous Waste Management, G.S. Dominguez & K.G. Bartlett (ed.), CRC Press: Boca Raton, Florida, **1987**.

16. Jardim, W.F., "Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de Ensino e Pesquisa", *Química Nova* **1998**, 21, 671.
17. Relatório Preliminar sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos, página da Internet: http://www.movimentodoscataadores.org.br/box_2/instrumentos-juridicos/PROJETO%20DE%20LEI%20199107_Residuos%20Solidos.rtf, acessada em 18/09/2008.
18. Menezes, N.; Viveiros, M.; *Folha de São Paulo*, São Paulo, **2000** (22/03/2000); caderno 3; p. 12.
19. Nakanishi, J.; Korenaga, T.; In *Hazardous Waste Control in Research and Education*, Korenaga, T.; Tsukube, H.; Shinoda, S.; Nakamura, I. ed., Lewis Publishers: Boca Raton, Flórida, **1994**, p. 34.
20. *Waste Disposal in Academic Institutions*, Editor James A. Kaufman, Lewis Publishers: Chelsea, **1990**.
21. Amaral, S.T.; Machado, P.F.L.; Peralba, M.C.R.; Camara, M.R., Santos, T.; Berzele, A.L.; Falcão, H.L.; Martinelli, M.; Gonçalves, R.S.; Oliveira, E. R., Brasil, J.L.; Araújo, M.A.; 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", *Química Nova* **2001**, 24, 419.
22. Cunha, C.; "O Programa de Gerenciamento dos Resíduos Laboratorias do Depto de Química Da UFPR", *Química Nova* **2001** , 24, 424.
23. Pacheco, E.B.; Hemais, C.A., "Gerenciamento de Resíduos Líquidos de Laboratório: a Experiência do IMA/UFRJ", *Química Industrial* **2000**, 716, 26.
24. Allen, R.O.; "Waste disposal in the Laboratory: Teaching Responsibility and Safety", *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, A81.
25. Hipps, P.P.; Hickock, R.J.; Dixon, M., "Development and Operation of a Hazardous Waste Disposal Program at a USA Private, Urban, Academic and Research Institution" in *Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment*, Richard Abbov Ed., **1988**, 435.
26. Fischer, K.E.; Clarke, A.N., "Good Management Practices for Hazardous Wastes Generated in Laboratories" in *Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment*, Richard Abbov Ed., **1988**, 141.
27. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas: <http://www.iqm.unicamp.br/profs/livr2000>, consulta realizada em 25/10/2001.
28. Informações coletadas nas Secretarias de Graduação e Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em Novembro/ **2001**.

29. Relatório da CAPES sobre a Avaliação do Programa de Pós-Graduação do Inst. Química da Universidade Estadual de Campinas no triênio 1998-2000.
30. Backus, B.D.; "Implementation of Waste Minimization Strategies" In *Pollution Prevention and Waste Minimization in Laboratories*, Reinhardt, P.A.; Leonard, K.L.; Ashbrook, P.C ed., Lewis Publishers: Boca Raton, Flórida, **1996**, 405.
31. Task Force on Laboratory Waste Management, Department of Government Relations and Science Policy, American Chemical Society, *Less is Better – Laboratory Chemical Management For Waste Reduction*, Washington, **1993**.
32. Charbonneau, R.; "Planning and Development of a Model Waste Minimization Program" In *Pollution Prevention and Waste Minimization in Laboratories*, Reinhardt, P.A.; Leonard, K.L.; Ashbrook, P.C ed., Lewis Publishers: Boca Raton, Flórida, **1996**, 69.
33. Ferreira, E.F.; Silva, M.A.V.; Coelho, F., *Livro de Resumos do I Encontro Nacional de Segurança em Química*, Campinas, SP **2000**, 22.
34. Informação obtida em conversa com a Dra. Mary Santiago durante visita ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista em Araraquara, **2000**.
35. Informação obtida durante visita ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2000**.
36. Hatfield, T.H.and Ott, D.H., "Measuring Source Reduction of Laboratory Hazardous Wastes", *J. Environmenal Health* **1993**, 56, 7.
37. Andrews, R., "Microscale: A Wee Revolution in College Chemistry Labs", *The Scientist* **1990**, November 26, 24.
38. Zipp, A.P., "Introduction to the Microscale Laboratory", *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 956.
39. McGough, M.C., "Organic Laboratory Experiments: Micro vs. Conventional", *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 92.
40. Szafran, Z.; Pike, R.M.; Foster, J.C., *Microscale General Chemistry Laboratory with Selected Macroscale Experiments*, John Wiley & Sons: New York **1993**, 399.
41. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz Jr., G.S.; *Introduction to Organic Laboratory Techniques a Contemporary Approach*, Saunders College Publishing: Bellingham, Washington, **1982**, 310.
42. Nash, J.J.; Meyer, J.A.R.; Nurrenbern, S.C., "Waste Treatment in the Undergraduate Laboratory: Let the Student Do It", *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 1183.

43. Herrera-Melián, J.A.; Doña-Rodríguez, J.M.; Rendón, E.T., Vila, A.S.; Quetglas, M.B.; Azcárate, A.A.; Pariente, L.P., “Solar Photocatalytic Destruction of p-Nitrophenol: A Pedagogical Use of Lab Wastes”, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 775.
44. Zimmer, S.W., “Chemical Waste Management for the Conditionally Exempt Small Quantity Generator”, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 808.
45. Adams, D.L., “Issues-Directed Chemistry: Teaching Chemical Reactions Using Waste Treatment”, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1088.
46. Buffa, E.; Arroyo, M.; Nosella, P., *Educação e cidadania: Quem educa o cidadão?*; Cortez e autores Associados: São Paulo, **1987**.
47. Chassot, A.I., *Catalisando transformações na Educação*, Editora Unijuí: Ijuí, **1993**.
48. Santos, W.L.P.; Schnetzler, R.P., “Função Social: O que significa ensino de química para formar o cidadão”, *Química Nova* **1996**, *4*, 28.
49. Baccan, N.; de Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora da UNICAMP: Campinas, 2ª edição, **1995**.
50. Gordon, L.; Salutsky, M.L.; Willard, H.H., *Precipitation from Homogeneous Solution*, Wiley: New York, **1959**, 51.
51. Fierman, N.H., *Standard Methods of Chemical Analysis*, N.H. Fierman and F. J. Welcher (ed.): New York, **1962**, 146 e 262.
52. Harris, D.C.; *Exploring Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Company: New York, **1997**, 389.
53. Armour, Margaret-Ann; *Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide*, CRC Press: Boca Raton, Florida, **1996**.
54. Baccan, N.; Aleixo, M.A.; Stein, E.; Godinho, O.E.S.; *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*, Editora da UNICAMP: Campinas, 6ª edição, **1995**.
55. *Legislação Federal CONAMA 20 de 30/07/1986*, Brasil, Conselho Nacional do Meio Ambiente.
56. Lichtig, J. Rocha, M.; Táboas, R.G.Z.; Röpke, S., “Determinação Permanganométrica de Íons Fe^{3+} com o uso de Zinco Metálico como Redutor - Uma Contribuição ao Ensino de Química Analítica”, *Química Nova* **1998**, *21*, 659.

57. Byars, J.; McCreary, T.W., "A More Environmentally Acceptable Determination of Iron in an Ore", *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 935.
58. Vogel, A.I., *A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis: Including Elementary Instrumental Analysis*, Longman: London, **1961**.
59. Apostila da disciplina de Química Analítica Experimental da Universidade de Canterbury, Canadá, **1996**.
60. McDevitt, V.L., Rodríguez, A.; Williams, K.R.; "Analysis of Soft Drinks: UV Spectrophotometry, Liquid Chromatography, and Capillary Electrophoresis", *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 625.
61. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing: USA, **1996**, 91.
62. Kim, E.H.; Chung, D.Y.; Kwon, S.W.; Yoo, J.H., "Photochemical decomposition of oxalate precipitates in nitric acid medium", *Korean J. of Chem. Eng.* **1999** 16, 351.
63. Landgrave, J., "A Pilot-Plant for Removing Chromium from Residual Water of Tanneries", *Environmental Health Perspectives* **1995**, 103, 63.
64. Tunay, O.; Orhon, D.; Kabdasli, I., "Pretreatment Requirements for Leather Tanning Industry Wastewaters", *Water Science and Technology* **1994**, 29, 121.
65. Patterson, J.W.; Gasca, E.; Wang, Y., "Optimization for Reduction/Precipitation Treatment of Hexavalent Chromium", *Water Science and Technology* **1994**, 29, 275.
66. Almeida, M.A.F.; Boaventura, R.A.R., "Chromium Precipitation from Tanning Spent Liquors Using Industrial Alkaline Residues: A Comparative Study", *Waste Management* **1997**, 17, 201.
67. Rossini, M.; Garrido, J.G.; Galluzzo, M., "Optimization of the Coagulation-Flocculation Treatment: Influence of Rapid Mix Parameters", *Water Research* **1999**, 33, 1817.
68. Material Safety Data Sheet, Acetonitrile, <http://www.jtbaker.com/msds/a0518.htm>, consulta realizada em 02/10/2001.
69. Ichinoki, S.; Yamazaki, M.; Ogawa, E.; Kashihara, M.; Ishizaki, J., "Aliphatic Alcohols as Components of the Mobile Phase for Reversed-Phase HPLC", *Bunseki Kagaku* **1998**, 47, 591.
70. Gilomen, K.; Stauffer, H.P.; Meyer, V.R., "Detoxification of Acetonitrile - Water Wastes from Liquid Chromatography", *Chromatografia* **1995**, 41, 488.

71. The Merck Index, Merck & Co. Inc.: Rahway, New York 12th ed., **1996**.
72. Verschueren, K. (ed.), Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold: New York, 3rd ed., **1996**, 117.
73. Nieder, M.; Sunarko, B.; Meyer, O., "Degradation of Vinyl-Acetate by Soil, Sewage, Sludge, and the Newly Isolated Aerobic Bacterium V2", Appl. Environmental Microbiol. **1990**, *56*, 3023.
74. Lichtin, N.N.; Avudaithai, M.; "TiO₂-Photocatalyzed Oxidative Degradation of CH₃CN, CH₃COH, C₂HCl₃ and CH₂Cl₂ Supplied as Vapors and in Aqueous Solution under Similar Conditions", Environ. Sci. Technol. **1996**, *30*, 2014.
75. Lichtin, N.N.; Avudaithai, M; Berman, E. Proceedings of the 185th National Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, CA; Rose, T.L.; Rudd, E.; Murphy, O.; Conway, B.E., Eds.; Electrochemical Society: San Francisco, **1994**, 320.
76. Zhuang, J.; Rusu, C.N.; Yates Jr., J.T., "Adsorption and Photooxidation of CH₃CN in TiO₂", J. Phys. Chem. B **1999**, *103*, 6957.
77. Teixeira, C.P.A.B., Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, "Destrução de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea", Universidade Estadual de Campinas, **1997**.
78. Nogueira, R.F.P.; Alberici, R.M.; Mendes, M.A.; Jardim, W.F.; Eberlin, M.N., "Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: On-Line and Real-Time Monitoring via Membrane Introduction Mass Spectrometry", Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, *38*, 1754.
79. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=C64197&Index=0&Type=UVVis&Large=on>, consulta realizada em 02/10/2001.
80. Richardson, M.L.; Gangolli, S. (ed); The Dictionary of substances and their effects, Royal Society of Chemistry: Chippenham, **1995**, vol. 1, 52.
81. Johnson, D.A.; Handbook of Optical Through the Air Communications, <http://www.imagineeringezine.com/ttaoc/theory-lt.html>, consulta realizada em 01/10/2001.
82. Homepage da Philips <http://www.luz.philips.com.br>, consulta realizada em 01/10/2001.

Anexo I

Disciplinas Experimentais Oferecidas pelo IQ/ UNICAMP

Disciplinas Lecionadas - 1º Semestre Graduação

QA-111 - Química Analítica I

Ementa: Equilíbrios iônicos, ácido-base, de íons complexos e de óxido-redução. Solubilidade e produto de solubilidade. Aplicação destes conceitos à análise química, principalmente na verificação da sensibilidade e seletividade das reações analíticas, na separação e classificação de cátions e ânions. Técnicas de análise qualitativa envolvendo a separação e reconhecimento de cátions e ânions.

QA-281 - Química Analítica Clássica Experimental

Ementa: Técnicas de análise qualitativa envolvendo a separação e reconhecimento de cátions e ânions. Análise quantitativa. Gravimetria. Volumetria.

QA-313 - Química III (Engenharia Química)

Ementa: Erros e tratamento dos dados analíticos. Gravimetria. Volumetria. Cromatografia. Fundamentos dos métodos de análise instrumental.

QA-581 – Métodos em Química Analítica Instrumental

Ementa: Laboratório. Espectrofotometria. Absorção e emissão atômica. Cromatografia. Fluorescência de Raios X. Potenciometria. Determinações Eletrolíticas, Condutométricas, Polarográficas, Amperométricas e por injeção em Fluxo.

QF-053 – Laboratório de Química Aplicada

Ementa: Experimentos em Química Aplicada, incluindo algumas operações unitárias relevantes na Indústria Química. Utilização da Planta Piloto do IQ para a ilustração dos conceitos.

QF-732 - Físico-Química Experimental II

Ementa: Estudo de sistemas químicos por métodos eletroquímicos e cinéticos. Espectroscopia molecular.

QF-952 - Físico-Química Experimental

Ementa: Estudo de sistemas químicos por métodos eletroquímicos, cinéticos e termodinâmicos.

QG-102 - Química Experimental I

Ementa: Experiências ilustrando o método científico, os conceitos de peso equivalente e de ligação química, óxido-redução, equilíbrio químico, pH, produto de solubilidade, preparação e purificação de substâncias.

QG-107 – Química I (Biologia)

Ementa: Fórmulas e equações químicas; estequiometria. Noções de físico-química: termoquímica, equilíbrios químicos e células eletroquímicas. Ligação química. Ácidos e bases. Termodinâmica de sistemas biológicos. Funções de química orgânica. Experiências ilustrando o método científico. Conceitos de peso equivalente e ligação química, óxido-redução, equilíbrio químico, pH, produto de solubilidade, preparação e purificação de substâncias.

QG-109 - Química Geral Experimental

Ementa: Experiências que ilustram conceitos básicos em química.

QG-564 - Química Orgânica e Inorgânica Experimental

Ementa: Abordagem integrada de técnicas de laboratório utilizadas em síntese, purificação e caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos. Obtenção e reatividade de halogênios, reações de adição eletrofílica, substituição nucleofílica, preparação de compostos organometálicos alcalinos ou alcalinos-terrosos, catálise por transferência de fase, preparação de compostos carbonílicos e sua complexação com metais de transição, reações de cicloadição e de compostos aromáticos.

QG-760 – Projetos de Ensino em Química

Ementa: Elaboração de projetos experimentais relacionados a ensino em Química.

QG-860 – Projeto de Pesquisa em Química

Ementa: Desenvolvimento de projetos científicos sob a supervisão de membros do corpo docente do IQ, através de iniciação científica ou estágios de pesquisa em indústria, Lei nº 6484 de 7/12/77, cuja carga horária, duração e jornada não poderão ser inferiores a um semestre letivo. Os alunos que não estiverem ligados a estágio ou projeto de iniciação científica poderão desenvolver projeto de um “banco de projetos” avaliado pela CG. A convalidação dos créditos das atividades desenvolvidas pra esta disciplina será feita de acordo com resolução da Congregação do IQ.

QG-862 - Projetos de Química Aplicada e Industrial

Ementa: Elaboração de projetos relacionados com a análise, produção, transformação e aplicação de substâncias químicas.

QI-542 - Química Inorgânica Experimental II

Ementa: Síntese de compostos inorgânicos e organometálicos. Caracterização por métodos físicos. Reatividade de complexos. Introdução às espectroscopias eletrônica e infravermelha de complexos.

QO-327 - Química Orgânica II (Engenharia Química)

Ementa: Técnicas de laboratório em química orgânica. Diferenciações entre hidrocarbonetos. Obtenção de alceno, haleto de alquila e éster. Condensação aldólica. Polímeros. Introdução à cromatografia e à espectroscopia de absorção.

QO-620 - Química Orgânica Experimental II

Ementa: Análise qualitativa de compostos orgânicos utilizando métodos químicos e físicos. Projetos de síntese orgânica e de produtos naturais.

Disciplinas Lecionadas - 2º Semestre Graduação

QA-213 - Química II (Engenharia de Alimentos)

Ementa: Introdução à análise qualitativa. Fenômenos de equilíbrio. Técnicas gerais de análise qualitativa. Separação e classificação de cátions e ânions. Introdução à análise quantitativa. Amostragem. Tratamento dos dados analíticos. Técnicas gerais de análise quantitativa. Volumetria.

QA-216 - Química Analítica II

Ementa: Análise quantitativa. Erros e tratamento de dados analíticos. Natureza física dos precipitados. Gravimetria. Volumetria de neutralização, de precipitação, de óxido-redução e de complexometria. Noções básicas de espectrofotometria e potenciometria.

QA-313 - Química III (Engenharia Química)

Ementa: Erros e tratamento dos dados analíticos. Gravimetria. Volumetria. Cromatografia. Fundamentos dos métodos de análise instrumental.

QA-415 - Química Analítica Instrumental Experimental

Ementa: Laboratório. Espectrofotometria. Absorção e emissão atômica. Cromatografia. Fluorescência de Raios-X. Potenciometria. Determinações eletrolíticas. Condutometria. Polarografia. Determinações amperométricas. Análise por injeção em Fluxo.

QF-632 - Físico-Química Experimental I

Ementa: Técnicas fundamentais usadas em físico-química. Determinação de constantes físicas e de grandezas termodinâmicas.

QG-102 - Química Experimental I

Ementa: Experiências ilustrando o método científico, os conceitos de peso equivalente e de ligação química, óxido-redução, equilíbrio químico, pH, produto de solubilidade, preparação e purificação de substâncias.

QG-109 – Química Geral Experimental

Ementa: Experiências que ilustram conceitos básicos em química.

QG-650 – Laboratório de Síntese Orgânica e Inorgânica

Ementa: Abordagem integrada de técnicas de laboratório utilizadas em síntese. Purificação e caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos.

QG-760 - Projetos de Ensino em Química

Ementa: Elaboração de projetos experimentais relacionados ao ensino em Química.

QG-860 – Projetos de Pesquisa em Química

Ementa: Desenvolvimento de projetos científicos sob a supervisão de membros do corpo docente do IQ, através de iniciação científica ou estágios de pesquisa em indústria, Lei nº 6484 de 7/12/77, cuja carga horária, duração e jornada não poderão ser inferiores a um semestre letivo. Os alunos que não estiverem ligados a estágio ou projeto de iniciação científica poderão desenvolver projeto de um “banco de projetos” avaliado pela CG. A convalidação dos créditos das atividades desenvolvidas pra esta disciplina será feita de acordo com resolução da Congregação do IQ.

QG-862 - Projetos de Química Aplicada e Industrial

Ementa: Elaboração de projetos relacionados com a análise, produção, transformação e aplicação de substâncias químicas.

QI-241 - Química II (Engenharia de Alimentos)

Ementa: Estrutura atômica e molecular. Estudo, caracterização e propriedades dos principais elementos químicos e seus compostos. Periodicidade. Compostos de coordenação.

QI-244 - Química Inorgânica Experimental (Engenharia Química)

Ementa: Conceitos fundamentais envolvidos em reações químicas: reatividade de espécies envolvidas, equilíbrio, estequiometria, oxi-redução, rendimento de reação, cinética química e catálise. Produção de H₂ e reatividade de metais. Obtenção de sais de metais de transição a partir de reciclagem de latas. Preparação de complexos de metais de transição ilustrando a teoria do campo cristalino (efeito do ligante, número de coordenação e cor).

QO-422 - Química Orgânica II (Engenharia Química)

Ementa: Técnicas de laboratório em Química Orgânica. Diferenciações entre hidrocarbonetos. Obtenção de alceno, éter, haleto de alquila e éster. Condensação aldólica. Polímeros. Introdução à cromatografia e à espectroscopia de absorção.

QO-622 - Química Orgânica Experimental II

Ementa: Análise qualitativa de compostos orgânicos utilizando métodos químicos e físicos. Projetos de síntese orgânica e de produtos naturais.

Anexo II

**Apostila Fornecida aos Alunos de QG 109
Química Geral Experimental**

TRATAMENTO DE RESÍDUOS

**QG 109
Química Geral Experimental**

2^o Semestre / 2000

A geração de resíduos químicos em instituições de ensino e pesquisa no Brasil sempre foi um assunto muito pouco discutido. Na grande maioria das universidades (e em especial nos Institutos e departamentos de Química), a gestão dos resíduos gerados nas suas atividades rotineiras é inexistente, e devido à falta de um órgão fiscalizador, o descarte inadequado continua a ser praticado. No atual cenário, onde vários segmentos da sociedade vêm cada vez mais se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar esta medida cômoda de simplesmente ignorar sua posição de geradora de resíduos.¹

Desta forma, esta apostila visa mostrar algumas das alternativas disponíveis para a degradação ou passivação dos resíduos produzidos nas aulas experimentais de QG 109. Muitas outras alternativas são possíveis e a escolha mais adequada, muitas vezes, depende das características específicas de cada tipo de resíduo. No entanto, deve-se sempre ter em mente que as alternativas de minimização e segregação dos resíduos, além de reduzirem o custo do tratamento e disposição final, facilitam muito a degradação ou passivação dos mesmos.

Algumas regras gerais devem ser seguidas para facilitar a gestão de resíduos em laboratórios químicos, a saber:

- Planejamento Prévio e Segregação

Antes de iniciar-se um experimento, deve-se planejar o reciclo e a disposição final de cada resíduo gerado², de forma que estes possam ser segregados, coletados e identificados de maneira a facilitar o tratamento posterior.

- Reuso, Reciclo e Minimização de Escala

Especialmente para resíduos provenientes de laboratórios, sempre que possível deve-se pensar em alternativas para a disposição de resíduos que contemplem a redução de escala de forma a produzir a quantidade mínima necessária para o uso, a utilização do produto de uma reação como material de partida para uma próxima etapa, mesmo que esta envolva a ilustração de um método de disposição de resíduo ou o reciclo para o emprego em uma próxima vez que o mesmo experimento for realizado².

- Redução de volume

Quando um experimento resulta em um volume muito grande de resíduo contendo metal pesado tóxico em concentrações muito baixas pode-se fazer uma pré-concentração através da evaporação em prato de evaporação (ou em algum outro recipiente possuindo uma grande área superficial) colocado dentro de uma capela com exaustão ligada². Após esta pré-concentração, o resíduo pode ser mais facilmente tratado pelo método específico de tratamento.

- Disposição do resíduo logo após a coleta

Deve-se evitar o acúmulo de resíduos, dispondo-os tão logo o experimento tenha sido finalizado², pois o acúmulo de resíduo não identificado devidamente além de perigoso, pode dificultar a sua disposição final.

A resolução CONAMA 20 de 30.07.1986 (<http://www.mma.gov.br>) apresenta os limites de contaminantes permitidos em águas residuárias no Brasil

e pode ser usada como parâmetro norteador dos tipos de resíduos que necessitam de tratamento antes do descarte em corpos aquáticos que não possuem tratamento de esgotos.

Neutralização de Resíduos ácidos ou alcalinos

Valor admissível em efluentes³: pH entre 5 e 9.

Resíduos de ácidos diluídos, tais como: HCl, H₂SO₄, HNO₃ e CH₃COOH, podem ser neutralizados com NaOH, KOH ou outras bases diluídas. Caso as soluções de resíduos ácidos ou alcalinos a serem neutralizadas estejam muito concentradas, deve-se diluí-las a concentrações de aproximadamente 1 mol/L. A base deve ser adicionada lentamente ao ácido, sob agitação, de maneira que haja uma boa homogeneização. Caso necessário, pode-se adicionar gelo à solução para manter a temperatura abaixo de 40 °C. O pH da solução final deve ficar entre 6 e 8 para que se possa efetuar o descarte em pia².

Reciclo de Solventes

Quando uma quantidade considerável de solvente é utilizada em um experimento, pode ser economicamente viável a coleta do mesmo em um recipiente segregado dos demais resíduos do laboratório visando a sua destilação e reutilização quando o mesmo experimento for repetido. Alguns exemplos de solventes que podem ser facilmente reciclados são: diclorometano, álcoois e éter de petróleo. As destilações devem ser feitas em capelas e deve-se lembrar que álcoois e éter de petróleo são inflamáveis².

Tratamento de derramamentos²

Uma “mistura para derramamentos” bastante prática pode ser preparada misturando-se porções iguais de carbonato de sódio, bentonita de cálcio e areia. O carbonato de sódio tem a função de neutralizar ácidos, a bentonita promove a rápida absorção do líquido e a areia atua moderando a reação. Esta mistura deve estar disponível no laboratório para ser utilizada em caso de derramamentos de ácidos e seus derivados, produtos reativos ou solventes.

O líquido derramado deve ser coberto com a “mistura para derramamentos” e, após a sua absorção, deve-se coletá-lo em um recipiente plástico. Em uma capela, transfere-se lentamente a mistura para um recipiente contendo água gelada e deixa-se em repouso por 24 horas. Testa-se o pH da solução e neutraliza-se com carbonato de sódio, caso necessário. Decanta-se a solução e descarta-se o líquido e o resíduo sólido de maneira apropriada ao material que foi derramado. O carbonato de sódio pode ser substituído por carbonato de cálcio tanto na “mistura para derramamentos” como na neutralização da mistura aquosa².

Alternativas para a degradação ou passivação dos resíduos tóxicos gerados na disciplina QG 109

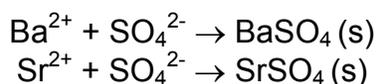
I. Metais

O método geralmente recomendado para a passivação de resíduos contendo metais pesados é a precipitação através da formação de sais insolúveis, sendo que os ânions mais comumente utilizados são o hidróxido e o sulfeto. No entanto, alguns sais de metasilicato e fosfato também são bastante insolúveis e esta propriedade pode ser utilizada para o remoção de metais pesados de suas soluções. Após a precipitação e decantação/filtração, o resíduo pode ser disposto em aterros apropriados ou ser encapsulado por cimentação ou vitrificação.

I.1. Bário e Estrôncio

Valor máximo admissível em efluentes³: 5,0 mg Ba/L, não especificado para o Sr.

Adiciona-se, sob agitação, uma solução 10% de sulfato de sódio à solução contendo o sal de bário. Deixa-se a solução em repouso por uma semana. Verifica-se se a precipitação foi quantitativa através da adição de algumas gotas de solução 10% de sulfato de sódio. Caso necessário, adiciona-se mais solução 10% de sulfato de sódio até que não ocorra mais precipitação. Filtra-se o sólido ou decanta-se o líquido. O líquido sobrenadante, após testado para verificação de precipitação quantitativa, é diluído em pelo menos 50 vezes o seu volume e pode ser descartado na pia⁵.



I.2 Ferro

Valor máximo admissível em efluentes³: 15 mg Fe solúvel/L

No tratamento de soluções contendo sais solúveis de ferro divalente, primeiramente deve-se oxidá-lo ao sal trivalente para, posteriormente, fazer-se a precipitação do hidróxido de ferro em pH ao redor de 10, uma vez que o produto de solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($2,79 \cdot 10^{-39}$) é bem menor que o do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($4,87 \cdot 10^{-17}$).

I.3. Cobalto

Valor máximo admissível em efluentes³: não especificado.

Soluções aquosas contendo sais solúveis de cobalto divalente podem ser tratadas fazendo-se a precipitação do cobalto na forma de hidróxido em pH ao redor de 10 ($\text{Co}(\text{OH})_2$ $K_{\text{sp}} = 5,92 \cdot 10^{-15}$) ou na forma de fosfato ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ $K_{\text{sp}} = 2,05 \cdot 10^{-35}$). Após a filtração, testa-se o líquido sobrenadante para verificar se a precipitação do cobalto foi quantitativa e, caso não se tenha a presença de outras espécies tóxicas, deve-se checar o pH do líquido antes do descarte em pia, sob fluxo de água corrente. O material sólido deve ser enviado para a disposição final apropriada.

I.4. Cobre

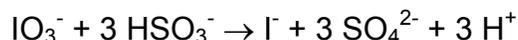
Valor máximo admissível em efluentes³: 1,0 mg Cu/L

Soluções aquosas contendo sais solúveis de cobre divalente podem ser tratadas fazendo-se a precipitação do cobre na forma de hidróxido em pH ao redor de 10 ou na forma de fosfato ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $K_{sp} = 1,40 \cdot 10^{-37}$). Após a filtração, testa-se o líquido sobrenadante para verificar se a precipitação do cobre foi quantitativa e, caso não se tenha a presença de outras espécies tóxicas, deve-se checar o pH do líquido antes do descarte em pia, sob fluxo de água corrente. O material sólido deve ser enviado para a disposição final apropriada.

II. Soluções contendo sais tóxicos ou reativos

II.1. Iodato de sódio

Adiciona-se lentamente, sob agitação e em capela, uma solução 10% em bissulfito de sódio recentemente preparada à solução contendo resíduo de iodato de sódio. Continua-se adicionando a solução de bissulfito de sódio até que a solução escura torne-se clara e, depois, amarelada, indicando excesso de bissulfito. Neutraliza-se a solução amarela através da adição lenta e sob agitação de carbonato de sódio. Descarta-se a solução reduzida e neutra em pia, sob o fluxo de água corrente².



II.2. Ácido oxálico e oxalatos

O ácido oxálico é decomposto a dióxido de carbono, monóxido de carbono e água por aquecimento em ácido sulfúrico concentrado.

Em uma capela, adiciona-se o ácido oxálico ao ácido sulfúrico concentrado em um balão de fundo redondo. Aquece-se a 80-100°C por 30 minutos usando-se uma manta de aquecimento. O ácido sulfúrico pode ser reutilizado, uma vez que o único produto não volátil da decomposição é uma pequena quantidade de água. Caso não se faça o reuso deste ácido, deixa-se esfriar a temperatura ambiente, adiciona-se, lentamente, o ácido à água fria ou a uma mistura água/gelo, neutraliza-se com carbonato de sódio e descarta-se em pia sob o fluxo de água corrente².

Sais de oxalato podem ser decompostos de maneira similar.

III. Solventes Orgânicos

III.1. Metanol e Etanol

Os resíduos contendo metanol e etanol devem ser destilados para reciclo. Alternativamente, as soluções contendo esse solventes podem ser incineradas.

Referências

1. Jardim, W.F., Química Nova 21 (1998) 671.
2. Armour, Margaret-Ann; *J. Chem. Educ.* **1988**, 65(3), A64.
3. Resolução CONAMA 20 de 30.07.1986.
4. Armour, Margaret-Ann; *Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide*