

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

RAFAEL DE SOUZA NASSUR

**Avaliação de alternativas para o tratamento de resíduos de cromo
provenientes de análises de DQO no Laboratório de Resíduos
Químicos (LRQ – USP São Carlos)**

São Carlos

2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

**Avaliação de alternativas para o tratamento de resíduos de cromo
provenientes de análises de DQO no Laboratório de Resíduos
Químicos (LRQ – USP São Carlos)**

Aluno: Rafael de Souza Nassur

Orientadora: Dra. Maria Cecília Henrique Tavares Cavalleiro

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo.

São Carlos, SP

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

D265a de Souza Nassur, Rafael
Avaliação de alternativas para o tratamento de
resíduos de cromo provenientes de análises de DQO no
Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ - USP) / Rafael
de Souza Nassur; orientadora Maria Cecília Henrique
Tavares Cavaleiro. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2016.

1. Resíduos químicos. 2. DQO. 3. Cromo. 4.
Precipitação química. 5. Eletrocoagulação. 6. Resinas
de troca iônica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Rafael de Souza Nassur**

Data da Defesa: 30/05/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Maria Cecília Henrique Tavares Cavaleiro (Orientador(a))

Aprovado

Valdir Schalch

APROVADO

Maria Angela Tallarico Adorno

APROVADO



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Neusa e Samir, por todo apoio nessa longa jornada de graduação, em especial durante a realização do Trabalho de Graduação e pelos incentivos e força, principalmente nos momentos mais difíceis.

À minha orientadora, Dra . Maria Cecília Henrique Tavares Cavaleiro, por seu suporte e excelente orientação, por abrir as portas do Laboratório de Resíduos Químicos para que a realização deste trabalho fosse possível e pelos ensinamentos, não somente acadêmicos, mas também de vida.

A todo o pessoal do LRQ, pelas conversas e sugestões que contribuíram imensamente para a realização deste trabalho, além dos momentos de descontração, os quais tornaram essa difícil fase um pouco mais fácil.

Aos meus colegas de casa, Henrique, Lucas e Mauro, pela amizade, companheirismo e por tornarem esse último semestre de graduação o melhor destes quase 6 anos.

Aos meus amigos de uma vida toda, Marcelo, José Pedro e Matheus, principalmente pelo apoio nos momentos mais difíceis destes últimos meses.

À toda minha família que, mesmo distante, teve sua contribuição neste momento, seja com uma sugestão, uma crítica, ou simplesmente com uma boa conversa.

À toda turma da 011 da Engenharia Ambiental, por terem contribuído para que estes anos de graduação se tornassem os melhores de minha vida, com muito crescimento profissional e, principalmente, pessoal.

RESUMO

A gestão de resíduos sólidos tem figurado como um tema constante em discussões acerca da preservação do meio ambiente, pela necessidade de se encontrar alternativas para a minimização da geração dos mesmos. Os resíduos químicos apresentam preocupação particularmente especial, em grande parte por serem considerados perigosos, ou seja, podem oferecer riscos à saúde humana e animal. Nesse cenário, a gestão desse tipo de resíduo nos laboratórios de ensino e pesquisa de universidades torna-se de suma importância uma vez que, apesar de tais laboratórios não apresentarem geração de resíduos de ordem industrial, tal geração não pode ser ignorada. Além disso, as universidades devem servir como exemplo para a comunidade, sendo assim necessária a busca constante por novas técnicas para aprimorar o tratamento e a gestão dos resíduos nas mesmas. Dentre os resíduos gerados pelas universidades, o cromo está entre os mais presentes, principalmente provindo das análises de demanda química de oxigênio (DQO). Tal metal, principalmente em seu estado de oxidação Cr^{6+} pode apresentar graves problemas, tornando necessário um tratamento e disposição adequados. Na Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, o tratamento se dá no Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ), onde o cromo proveniente das análises de DQO é tratado utilizando-se a precipitação química, que apesar de eficiente, é uma técnica que gera uma quantidade significativa de lodo. Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar as técnicas alternativas de tratamento de soluções contendo cromo presentes na literatura, verificando sua aplicabilidade, na teoria, no LRQ. As duas principais técnicas estudadas foram a eletrocoagulação e as resinas de troca iônica, para as quais foram avaliadas suas aplicabilidades em termos ambientais e econômicos. Para ambas as técnicas, chegou-se à conclusão que estas apresentam benefícios ambientais quando comparadas com o método atualmente utilizado, a precipitação química, por não apresentarem geração de lodo e possibilitarem a recuperação do cromo. Do ponto de vista econômico, apesar de o cálculo feito poder não demonstrar totalmente a realidade, a análise por ordem de grandeza mostra que a eletrocoagulação apresenta viabilidade de implementação, sendo até mais econômica que a precipitação química. Já as resinas de troca iônica apresentam custo de aquisição relativamente alto, tornando, a princípio, sua implementação inviável. Concluiu-se, portanto, com uma análise teórica, que o método de eletrocoagulação poderia ser implantado no LRQ, gerando ao mesmo tempo ganhos ambientais e econômicos. Porém, para que essa teoria se confirme, seria necessária uma análise prática para verificar a adaptação do método ao efluente tratado no laboratório. Em relação às resinas de troca iônica, devido ao custo mais elevado e aos benefícios similares à eletrocoagulação, conclui-se que tal método não apresentaria tantas vantagens em sua implementação.

Palavras-Chave: Resíduos químicos, DQO, cromo, precipitação química, eletrocoagulação, resinas de troca iônica.

ABSTRACT

The solid waste management has figured as a constant theme in discussions about the preservation of the environment, because the need to find alternatives for minimizing the generation of them. Chemical residues are particularly special concern, largely because they are considered dangerous, that is, may pose risks to human and animal health. In this scenario, the management of this type of residue in teaching and research laboratories of universities becomes extremely important since, although such laboratories do not present waste generation in industrial order, this generation can not be ignored. In addition, universities should serve as an example to the community, and thus required the constant search for new techniques to improve the treatment and management of waste in them. Among the waste generated by universities, chromium is one of the most presents, mainly stemming from the analysis of chemical oxygen demand (COD). This metal, mainly in its Cr^{6+} oxidation state can present serious problems, requiring adequate treatment and disposal. At the University of São Paulo, campus of São Carlos, the treatment takes place in the “Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ), where chrome of COD analysis is treated using chemical precipitation, which, although efficient, is a technique that generates a significant amount of sludge. In this context, the objective of this study was to investigate the alternative techniques for treatment of solutions containing chromium in the literature, checking their applicability, in theory, in the LRQ. The two main techniques studied were electrocoagulation and ion exchange resins, for which were evaluated their applicability in environmental and economic terms. For both techniques, came to the conclusion that they present environmental benefits when compared to the method currently used, chemical precipitation, because they do not present generation of sludge and enable the chrome recovery. From an economic point of view, although the calculation made can not fully demonstrate the reality, analysis by order of magnitude shows that electrocoagulation presents viability of implementation, and it can be even more economical than chemical precipitation. Ion exchange resins have relatively high cost of purchasing, making, in principle, its implementation unfeasible. It follows, therefore, with a theoretical analysis, that the electrocoagulation method could be implemented in the LRQ, generating at the same time economic and environmental gains. However, for this theory be confirmed, it would take a practical analysis to verify the adaptation of the method to the effluent treated in the laboratory. Regarding the ion exchange resins, due to higher cost and benefits similar to electrocoagulation, it is concluded that this method does not present many advantages in its implementation.

Keywords: chemical waste, COD, chrome, chemical precipitation, electrocoagulation, ion exchange resins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Porcentagem de resíduos gerados pelas unidades da USP em 3 anos	4
Figura 2 - Fontes de resíduos gerados em IES. Fonte: Souza (2005).....	7
Figura 3 - Reator monopolar	32
Figura 4 - Reator monopolar em série	32
Figura 5 - Reator monopolar em paralelo.....	33
Figura 6 - Formação de precipitado branco granuloso de cloreto de prata.	41
Figura 7 - Formação de precipitado preto de sulfeto de mercúrio II e mercúrio metálico.	41
Figura 8 – Precipitado esverdeado de Hidróxido de cromo III	42
Figura 9 - Fluxograma das etapas de tratamento de resíduo gerado na análise da demanda química de oxigênio.	43
Figura 10 - Exemplo de esquema para tratamento por eletrocoagulação em escala laboratorial (fonte: Benhadji et al., 2011 apud Mella, 2013).	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volume de resíduos de DQO gerado pelas unidades nos últimos 6 anos	4
Tabela 2 - Protocolo para caracterização preliminar de resíduos químicos desconhecidos (fonte: adaptado de Jardim, 1998).....	12
Tabela 3 – Boas práticas de gestão de resíduos químicos em IES do Brasil (Adaptado de Saramento et al., 2015).....	15
Tabela 4 - Comparação das diferentes metodologias de análise de DQO tendo em vista custo e geração de resíduos (Fonte: Adaptado de Schmitz, 2004)	20
Tabela 5 - Tempo e velocidade de reação de precipitação e decantação do hidróxido de cromo para diferentes agentes alcalinos. (Fonte: Adaptado de Claas e Maia, 1994)	30
Tabela 6 - Comparação entre os resultados obtidos e os permitidos pelo CONAMA nº 430/2011.	42
Tabela 7 - Tensões e tempos de tratamento ótimos para remoção de cromo	45
Tabela 8 - Valores de aquisição dos metais dos eletrodos e tarifa de energia elétrica local	46
Tabela 9 - Estimativa do custo total do tratamento para cada tipo de eletrodo	46
Tabela 10 - Custo de aquisição de resinas de troca iônica	47
Tabela 11 - Síntese das vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento abordados.....	49

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da preocupação acerca da conservação dos recursos naturais e da degradação causada pelo ser humano ao meio ambiente, a questão ambiental tem surgido como um tema de grandes discussões nos últimos anos.

Com o crescimento econômico e industrial e o aumento em larga escala da população, têm-se, conseqüentemente, aumentado a geração de resíduos, um dos aspectos que mais tem chamado a atenção em termos de meio ambiente. Tais resíduos podem apresentar graves danos ao meio ambiente, tanto pela sua quantidade, quanto pelo tipo de resíduo que é gerado, o que torna de fundamental importância a gestão adequada dos mesmos.

Dentro do contexto da gestão de resíduos, as universidades, apesar de não apresentarem a magnitude de uma grande indústria, podem causar diversos impactos ambientais significativos. Grandes universidades consomem quantidades consideráveis de recursos, como energia, água e substâncias químicas que, por sua vez, causam uma igualmente grande produção de resíduos sólidos e alguns resíduos perigosos, como é o caso dos resíduos químicos (ALBUQUERQUE et al, 2010).

Os resíduos químicos, segundo a norma ABNT NBR 16725/2011, citada por Comissão de resíduos (2016), são:

Substância, mistura ou material remanescente de atividades de origem industrial, serviços de saúde, agrícola e comercial, a ser destinado conforme legislação ambiental vigente, tais como utilização em outro processo, reprocessamento/recuperação, reciclagem, coprocessamento e destruição térmica.

Já de acordo com a RDC 306/2004, da ANVISA, são classificados como “Resíduos contendo substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade” (COMISSÃO DE RESÍDUOS, 2016).

Dentro do Campus de São Carlos da Universidade de São Paulo, o tratamento e descarte dos resíduos químicos é responsabilidade do Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ), que trata os resíduos gerados em diversos laboratórios do campus, de forma a torna-los não

agressivos ao meio ambiente e, em alguns casos, recuperar matérias-primas provenientes dos mesmos. A Figura 1 mostra os tipos de resíduos recebidos pelo LRQ – São Carlos, provenientes dos departamentos da USP, bem como a porcentagem com que cada departamento contribuiu, num intervalo de 3 anos.

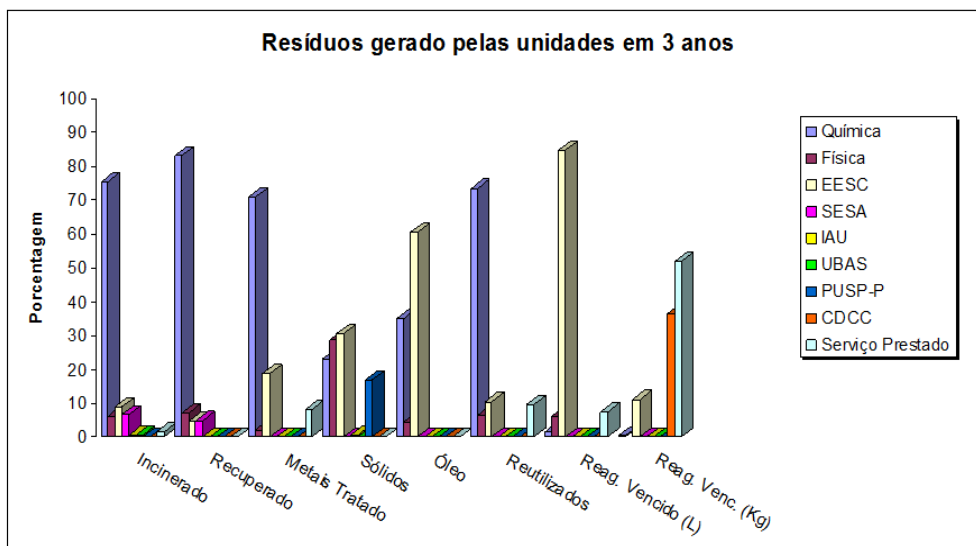


Figura 1 - Porcentagem de resíduos gerados pelas unidades da USP em 3 anos

Um dos principais resíduos tratados dentro do LRQ é o resíduo de solução de cromo, proveniente, principalmente, de análises de demanda química de oxigênio (DQO).

A Tabela 1 mostra a quantidade de resíduos provenientes de análises de DQO recebida pelo LRQ nos últimos anos, bem como a unidade geradora dos mesmos.

Tabela 1 - Volume de resíduos de DQO gerado pelas unidades nos últimos 6 anos

Ano	Volume de resíduos gerado pela EESC (L)	Volume de resíduos gerado pelo IQSC (L)	Porcentagem EESC (%)	Porcentagem IQSC (%)
2011	51,3	-	100	-
2012	20	1	95,238	4,762
2013	134	16	89,333	10,667
2014	143	2	98,621	1,379
2015	327	4	98,791	1,209

2016	18	-	100	-
------	----	---	-----	---

Como pode se observar na Tabela 1, em comparação com a Figura 1, apesar de, para a maioria dos resíduos tratados no LRQ, o IQSC ser o maior gerador, no caso específico dos resíduos provenientes de análise de DQO, a EESC é responsável pela maior fração.

Segundo Oliveira (2010), o cromo é um metal natural que pode ser encontrado em animais, plantas, rochas, solos, ar e até em gases vulcânicos. A sua presença no meio ambiente se dá em diversas formas, sendo que as mais comuns são: cromo (0), cromo (III) e cromo (VI). O cromo é considerado um resíduo potencialmente tóxico por causar danos ao ecossistema devido a sua liberação na atmosfera, solo e água durante a manufatura e eliminação de produtos e insumos e na queima de combustíveis fósseis. Alguns resíduos de cromo podem ser levados até os corpos d'água, onde pode ocorrer a aderência do cromo às partículas em suspensão que sedimentam, causando poluição da água e possível contaminação de peixes e seres humanos, através de sua ingestão.

A DQO, por sua vez, é um parâmetro altamente usado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuais e superficiais e é amplamente utilizada no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos (AQUINO et al, 2006). Em alguns estados, existem legislações que regulam as quantidades de DQO nos lançamentos em corpos d'água, apesar da resolução CONAMA 357/05 não estabelecer limites para o parâmetro DQO.

Ainda segundo Aquino et al. (2006), um aspecto importante referente à análise de DQO é que esta apresenta a geração de um efluente altamente ácido devido à presença de ácido sulfúrico, além de conter os metais pesados prata, cromo e mercúrio.

O mercúrio, por ser um metal pesado, possui efeito bioacumulativo (não é metabolizado pelo organismo), necessitando que haja um rigoroso controle no descarte de resíduos que contenham esse metal.

A prata e o cromo, assim como o mercúrio, descrito anteriormente, devem ser descartados adequadamente, pois, caso contrário, podem causar danos ambientais severos.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar as principais alternativas para o tratamento dos resíduos de soluções de cromo dentro do Laboratório de Resíduos Químicos da Universidade de São Paulo. Para isso, foi realizada uma extensa revisão bibliográfica acerca das metodologias de tratamento disponíveis, buscando aquelas que melhor poderiam se adaptar à realidade do laboratório.

2.1. Objetivos específicos

- i) Reunir informações sobre os principais métodos de tratamento de resíduos contendo cromo, sendo assim considerados a precipitação química, a eletrocoagulação e as resinas de troca iônica;
- ii) Avaliar a aplicabilidade destes métodos perante a realidade econômica da Universidade de São Paulo e do Laboratório de Resíduos Químicos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos em instituições de ensino superior (IES)

No que concerne a preocupação com a gestão de resíduos sólidos nas Instituições de Ensino Superior (IES) do Brasil, segundo Araújo (2002), esta começou a aumentar entre o fim da década de 80 e o começo da década de 90, inicialmente com investimentos em coleta seletiva e na sequência na gestão de resíduos químicos, de serviços de saúde e radioativos.

Ainda de acordo com Araújo (2002), uma das principais características dos resíduos das IES é a sua diversidade, podendo variar desde os resíduos comuns até os perigosos. Instituições de grande porte podem ter, inclusive, volume gerado de resíduos semelhante à de um município pequeno. A grande maioria desses resíduos tem origem nos laboratórios de ensino, durante as atividades didáticas, de pesquisa e de extensão. Para Souza (2005), os laboratórios das IES podem ser comparados às indústrias no meio urbano, no que tange a geração de resíduos.

Souza (2005) criou um diagrama para ilustrar a proveniência dos resíduos em uma IES, como pode-se observar na Figura 1.

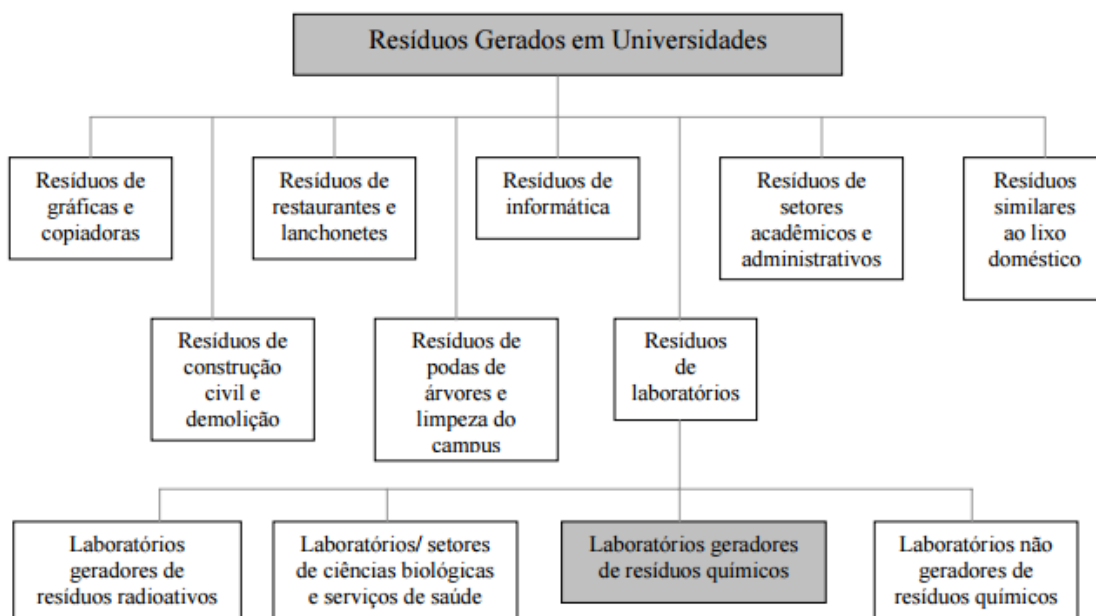


Figura 2 - Fontes de resíduos gerados em IES. Fonte: Souza (2005)

Ainda com base em Souza (2005), o autor discrimina a composição e a origem de cada tipo de resíduo apresentado na Figura 1:

- A composição básica dos resíduos de gráficas e copiadoras é de papel, restos de tinta de impressão e de equipamentos de impressão e copiadoras desativadas, quando existirem.
- A composição básica dos resíduos provenientes de restaurantes e lanchonetes é de restos de alimentos e papéis plásticos de embalagens.
- Os resíduos provenientes dos departamentos de informática apresentam composição básica de cartuchos de tinta já utilizados de impressoras e partes de microcomputadores descartadas. Tais resíduos são armazenados, na maioria das vezes, junto com os resíduos similares aos domiciliares ou em salas e compartimentos de despejo.
- Em relação aos setores acadêmicos e administrativos, os resíduos são provenientes principalmente de salas de aula, secretarias, gabinetes, bibliotecas e ateliês. A composição básica de tais resíduos é de papéis, restos de cartuchos de impressão, plásticos e materiais de escritório em geral.
- Compostos basicamente por resíduos orgânicos, como restos de comida, papéis, plásticos e por materiais como vidro e alguns metais inertes, os resíduos similares aos resíduos domésticos são aqueles gerados na universidade como um todo, os quais são despejados geralmente em lixeiras espalhadas pelo campus ou naquelas dentro dos edifícios.
- Os resíduos de construção civil e aqueles provenientes de demolições dentro da universidade apresentam exatamente a mesma composição dos resíduos de construção urbanos.
- Os resíduos de limpeza do campus e aqueles provenientes de podas de árvores apresentam exatamente a mesma composição dos resíduos de limpeza pública e de podas de árvores presentes nos resíduos urbanos.
- Os resíduos de laboratórios são provenientes dos laboratórios geradores de resíduos químicos, dos laboratórios de ciências biológicas e de saúde e dos laboratórios geradores de outros tipos de resíduos, como de solos, pavimentação, metais etc.
- Por fim, os resíduos radioativos são resíduos gerados através da utilização de radioisótopos, encontrados na maioria das vezes em laboratórios de biologia e de saúde, laboratórios geradores de resíduos químicos e laboratórios geradores de outros tipos de resíduos, como os laboratórios de materiais em geral.

Conforme Saqueto (2010), em termos de importância devido a periculosidade, os resíduos provenientes de laboratórios de ensino, pesquisa e extensão, especialmente os resíduos químicos, são os que apresentam maior significância.

3.2. Resíduos químicos laboratoriais

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos químicos são enquadrados como Classe I – perigosos, sendo necessário que sua coleta, segregação, manipulação, tratamento e disposição seja realizada em condições especiais. Os resíduos gerados em laboratórios de IES tem por característica apresentar baixo volume e grande diversidade de composições, sendo que existem basicamente dois tipos principais de resíduos gerados por essas instituições, de acordo com Jardim (1998): o ativo, que é gerado durante as atividades de rotina dos laboratórios da IES e o passivo, resultante de soluções, reações químicas e reagentes estocados sem rótulo de identificação e normalmente não caracterizado, o qual demanda uma destinação final adequada.

Segundo Ferreira (1996), os resíduos produzidos em laboratórios de IES apresentam grandes dificuldades no quesito gerenciamento, uma vez que a diversidade de atividades realizadas em laboratório aliada à grande variedade de produtos químicos utilizados torna particularmente complicada a sistematização de atividades visando essa gestão. O principal ator responsável pela gestão desses resíduos é o pesquisador responsável pelo laboratório gerador (FERREIRA, 1996).

O gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de IES no Brasil só começou a entrar em pauta em meados dos anos 1990, sendo que a inexistência de um órgão fiscalizador adequado foi a grande responsável por levar as IES a poluírem o meio ambiente, desperdiçarem material e apresentarem um mau gerenciamento dos produtos (AFONSO *et al.* 2003). Segundo Jardim (1998), para que um programa de gerenciamento de resíduos químicos seja implementado, este deve abranger os dois tipos de resíduos citados anteriormente, ou seja, o ativo e o passivo.

Ainda segundo Jardim (1998), o resíduo passivo inexistente na maioria das IES do Brasil, o que, por um lado, facilita a implementação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e, por outro, torna evidente a falta de conhecimento acerca da disposição final destes resíduos por parte das universidades. Nos últimos anos, porém, a maioria das IES têm tentado sistematizar o tratamento dos resíduos gerados em seus laboratórios, através de ações que visam

a elaboração de programas de gerenciamento de resíduos químicos que englobam desde as disciplinas que fazem uso de produtos químicos, até as atividades de pesquisa e extensão (SCHMITZ, 2004).

Continuando com Schmitz (2004), com relação às atitudes que podem ser adotadas pela IES, a primeira consiste em reduzir a geração de resíduos, através: da escolha e utilização, de maneira adequada, dos produtos de laboratório; do estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos, priorizando sempre as mais seguras e da elaboração de procedimentos de separação entre os resíduos comuns e aqueles caracterizados como perigosos.

Para atingir o objetivo citado acima, o sistema de gerenciamento de resíduos químicos a ser implementado deve possuir em seu escopo alguns itens essenciais, de modo a otimizar os recursos disponíveis e zelar pela saúde dos responsáveis pelo manuseio dos resíduos e do bem-estar do meio ambiente. Segundo Teixeira (1996), esses itens essenciais são:

- . Responsabilidade: os resíduos são de inteira responsabilidade da unidade geradora, não podendo esta repassar o gerenciamento dos mesmos para a IES, bem como para o sistema de limpeza urbana;
- . Envolvimento: o sistema de gerenciamento de resíduos aplicado no laboratório deve ser do conhecimento de todo o pessoal que trabalha no local, sendo que cada um deve estar ciente de suas responsabilidades e obrigações no que concerne aos riscos que a manipulação de substâncias químicas traz;
- . Abrangência: o planejamento deve englobar todo o ciclo de vida do resíduo, desde sua geração até a sua destinação final;
- . Conhecimento dos resíduos: deve haver um conhecimento preliminar de todos os materiais utilizados no laboratório, com o intuito de realizar um cadastramento dos resíduos, destacando suas características e peculiaridades, bem como elencando os riscos que estes apresentam à saúde humana e ao meio-ambiente. Deve-se conhecer, também, os procedimentos básicos de neutralização e descarte para os casos em que ocorram acidentes; e
- . Informação e educação: Deve ocorrer a orientação adequada para os funcionários do laboratório sobre como manusear de forma correta os resíduos com o intuito de minimizar os riscos no acondicionamento e estocagem dos resíduos. Tal etapa é de fundamental importância para que o programa de gerenciamento de resíduos tenha sucesso dentro do laboratório.

Para a elaboração de um programa de gerenciamento de resíduos, contudo, segundo Jardim (1998), é necessária uma mudança de atitude que nem sempre é assimilada de maneira rápida pelas pessoas responsáveis pelo laboratório, o que faz com que os resultados comecem

a aparecer apenas a médio e longo prazo. Jardim (1998) corrobora a afirmação de Teixeira (1996) ao salientar que, por ter uma atuação permanente dentro da unidade geradora de resíduo, o programa de gerenciamento deve ser muito bem discutido e absorvido por todo o pessoal responsável, para que o mesmo obtenha sucesso em seu objetivo. Tendo isso em mente, as premissas e condições essenciais para que um programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais seja implementado com sucesso, são, de acordo com Jardim (1998):

- . O apoio irrestrito da IES ao programa de gerenciamento de resíduos;
- . Na comparação entre o aspecto humano e o aspecto tecnológico do programa, priorizar sempre o humano;
- . Estabelecer e divulgar as metas que forem estipuladas durante o programa, no decorrer de todas as fases do mesmo; e
- . Promover a avaliação contínua das metas estipuladas e dos resultados obtidos com o programa de gerenciamento de resíduos.

Jardim (1998) afirma que, na hierarquização do programa de gerenciamento de resíduos, deve-se começar caracterizando o resíduo passivo presente no laboratório, priorizando a reciclagem e reuso de tais resíduos e estabelecendo a destinação final adequada para estes, a qual é, geralmente, a incineração. A caracterização do resíduo passivo deve respeitar um limite de tempo e esforços, uma vez que esta nem sempre é uma tarefa possível de ser realizada e pode acabar causando um desestímulo para os funcionários do laboratório já no início do programa de gerenciamento de resíduos. Apesar de dessa ressalva, Jardim (1998) afirma também que, dentre os resíduos passivos, pode-se encontrar frascos não rotulados que contenham reagentes ainda utilizáveis e de alto custo, o que justificaria o investimento de tempo na caracterização de tais resíduos, uma vez que estes podem ser caracterizados, muitas vezes, através de testes relativamente simples. Além disso, com o estabelecimento do programa de gerenciamento de resíduos, promovendo a rotulagem e identificação da grande maioria dos resíduos, tende-se a conseguir uma diminuição cada vez maior da quantidade de resíduos do tipo passivo, facilitando seu gerenciamento. A Tabela 2 identifica alguns testes de relativa simplicidade e comprovada eficácia na caracterização preliminar de resíduos do tipo passivo.

Tabela 2 - Protocolo para caracterização preliminar de resíduos químicos desconhecidos (fonte: adaptado de Jardim, 1998).

Teste a ser realizado	Procedimento a ser seguido
Reatividade com água	Adicionar uma gota de água e observar se há ocorrência de chama, geração de gás ou outro tipo de reação.
Presença de cianetos	Adicionar uma gota de cloroamina-T e uma gota de ácido barbitúrico/piridina em um volume de três gotas do resíduo. A presença de cianeto é confirmada pela cor vermelha.
pH	Utilizar papel indicador ou pHmetro
Resíduo oxidante	Utilizar sal de Mn (II). Se este, que possui cor rosa claro, se tornar escuro na presença do resíduo, significa que tal resíduo é oxidante.
Resíduo redutor	Umedecer um papel com 2,6-dicloro-indofenol ou azul de metileno e colocar o papel em contato com o resíduo. Caso este apresente descoloração, o resíduo é redutor.
Inflamabilidade	Introduzir um palito de cerâmica no resíduo, deixar o excesso escorrer e colocá-lo em contato com uma chama.
Presença de sulfetos	Embeber um papel acetato de chumbo e mergulhá-lo na amostra acidulada com HCl. Na presença de sulfetos, tal papel deverá enegrecer.
Presença de halogênios	Colocar um fio de cobre previamente limpo e aquecido dentro do resíduo. Levar o conjunto ao fogo e observar a coloração. Caso seja verde, existe a presença de halogênios.
Solubilidade em água	Realizar, primeiramente, ensaio de reatividade. Depois, o teste de solubilidade pode ser realizado sem maiores problemas.

Por ser gerado de maneira rotineira e constante, o resíduo ativo deve ser o principal foco do programa de gerenciamento de resíduos e, segundo Jardim (1998), a maneira mais eficiente de se abordar este tipo de resíduo é dividindo o programa de gerenciamento em duas fases, sendo a primeira com enfoque principal nos resíduos gerados nas atividades de ensino, uma vez que tais resíduos costumam ser de fácil caracterização e gerenciamento, e a segunda passando a abranger, além dos resíduos da primeira fase, aqueles gerados nos laboratórios de pesquisa, os quais apresentam quantidade e natureza variada (JARDIM, 1998).

Ainda segundo Jardim (1998), a hierarquia de atividades a serem realizadas num programa de gerenciamento de resíduos deve ser sempre a seguinte:

1. Prevenir a geração de resíduos, sendo estes perigosos ou não;
2. Buscar a minimização da quantidade de resíduos perigosos que não podem ter sua geração evitada;
3. Promover a separação e a concentração das correntes de resíduo para que a atividade gerenciadora dos mesmos seja mais viável economicamente;
4. Promover o reuso dos resíduos interna e externamente;
5. Promover a reciclagem de materiais e energia ligados ao resíduo;
6. Buscar deixar os resíduos gerados na forma onde o tratamento seja mais simples e
7. Promover o tratamento e a disposição dos resíduos de maneira segura.

De acordo com a hierarquização exposta acima, o programa de gerenciamento de resíduos deve ter como prioridade, a princípio, a prevenção da geração de resíduos, que pode ser obtida através da modificação de algum processo ou método analítico e da substituição de matérias-primas e/ou insumos. Esgotadas as hipóteses de não-geração de resíduos, a prioridade passa a ser a minimização dos resíduos gerados, reduzindo a geração destes com a adoção das melhores práticas operacionais de que se tem conhecimento, as quais incluem a continuidade na separação dos resíduos e a substituição dos produtos perigosos por aqueles de menor periculosidade e risco. Em segundo plano, a minimização da geração de resíduos também pode ser atingida buscando-se o reaproveitamento do resíduo por meio de reciclagem, recuperação e reutilização do mesmo. Não sendo possíveis a não-geração e a minimização do resíduo, o tratamento deste passa a ser a prioridade, sendo que a neutralização com ácido-base e a precipitação química dos metais são as práticas mais usuais adotadas nas IES. Finalmente, a disposição adequada deve ser o último fator a ser considerado dentro da hierarquização do gerenciamento dos resíduos, podendo essa ser feita em aterros sanitários ou em locais apropriados, previamente selecionados (BENDASSOLLI, 2006).

É importante destacar, de acordo com Schmitz (2004), que parte considerável dos resíduos gerados nas atividades provenientes de laboratórios de ensino e pesquisa de IES e que acabam sendo descartados de maneira inadequada podem ser considerados perigosos. Resíduos perigosos são os resíduos ou combinação de resíduos sólidos os quais, em virtude de seus aspectos, são passíveis de apresentar riscos à saúde pública, sendo responsáveis, direta ou indiretamente, pelo aumento de mortalidade ou incidência de doenças. Além disso, são

considerados perigosos os resíduos que, em decorrência de suas peculiaridades, possam trazer impactos negativos ao meio ambiente quando destinados de forma inadequada (VALLE, 1995).

Ainda segundo Valle (1995), os aspectos que fazem com que um resíduo possa ser considerado como perigoso são:

- . Corrosividade, que é a capacidade de uma substância, através de uma reação química, de danificar ou destruir outras substâncias ou superfícies com as quais esteja em contato, incluindo tecidos vivos, como a pele humana;

- . Reatividade, que consiste na tendência de uma substância em causar ou sofrer reações químicas;

- . Explosividade, que consiste na capacidade de uma substância apresentar reação química que cause explosões;

- . Toxicidade, que caracteriza a nocividade de uma substância perante um organismo vivo;

- . Inflamabilidade, que é caracterizada como a facilidade com que uma determinada substância entra em ignição, provocando fogo ou combustão;

- . Patogenicidade, que consiste na capacidade de uma substância em causar doenças em seres vivos suscetíveis a estas e

- . Radiatividade, que é definida como um fenômeno natural ou artificial, através do qual algumas substâncias apresentam a capacidade de emitir radiações, sendo assim chamadas de substâncias ou elementos radiativos ou radioativos.

De acordo com Schmitz (2004), considerando-se os resíduos perigosos em estado sólido ou líquido, são considerados potencialmente nocivos os seguintes poluentes químicos:

- . Metais pesados, que são encontrados de maneira natural no meio ambiente, porém, quando em concentrações elevadas, trazem diversos riscos à saúde, como é o caso do cromo e do mercúrio, tratados anteriormente;

- . Hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno e o tolueno;

- . Compostos organo-halogenados, os quais são compostos orgânicos formados por elementos do grupo dos halogênios, como cloro, bromo e flúor e geralmente estão contidos na composição de pesticidas e solventes orgânicos, bem como nos CFC's; e

- . Dioxinas e furanos, os quais também são compostos orgânicos que apresentam cloro em sua composição. Parte destes compostos já foi considerada como das mais tóxicas cuja existência é de responsabilidade humana.

Tendo em vista a imensa importância da boa gestão dos resíduos, principalmente os químicos, dentro dos laboratórios de IES, tem-se a Tabela 3, adaptada de Saramento et al. (2015), a qual ilustra as boas práticas de gestão de resíduos químicos em alguns laboratórios de IES do Brasil, dentre os quais se encontra o LRQ-USP.

Tabela 3 – Boas práticas de gestão de resíduos químicos em IES do Brasil (Adaptado de Saramento et al., 2015).

IES	Práticas de gestão	Benefícios ambientais
USP São Carlos – Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ)	- Unificação, dentro de apenas um laboratório, do tratamento dos resíduos provenientes de laboratórios com atividade química dentro do Campus. - Retorno de parte do material recuperado aos laboratórios para serem reutilizados.	Minimização do consumo de recursos naturais e do gasto econômico através do reaproveitamento dos resíduos químicos tratados
UFPR – Laboratórios do Departamento de Química	Elaboração de um programa de gerenciamento de resíduos químicos dividido em cinco etapas: 1. Coleta e tratamento; 2. Armazenamento; 3. Licenciamento para transporte e coprocessamento; 4. Transporte e 5. Coprocessamento.	Passivo ambiental reduzido em aterros controlados e não utilização de incineração de resíduos devido a utilização do coprocessamento.
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI) – Erechim	Elaboração de um programa de gerenciamento de resíduos químicos responsável pela diminuição dos resíduos do tipo passivo, redução no consumo de reagentes e aumento no reaproveitamento dos resíduos.	Redução do acúmulo de resíduos passivos e consequente disposição adequada dos mesmos; redução na geração de resíduos químicos e redução no consumo de recursos naturais.
UFRGS – Instituto de Química	Elaboração de um programa de computador utilizado para organização de informações acerca dos diferentes tipos de resíduos que possuem potencial de recuperação.	Redução no consumo de recursos naturais, diminuição na geração de resíduos e diminuição da quantidade de resíduos que necessitam de disposição final.
UFSCar	Normalização dos procedimentos, junto às fontes geradoras, dos procedimentos para segregação, identificação, acondicionamento e coleta de resíduos químicos na universidade.	Redução na geração de resíduos e no consumo de recursos naturais.
UFSM – Laboratórios de	Elaboração de um plano de gerenciamento de resíduos nos laboratórios do Setor de Química	Diminuição na geração de resíduos e no consumo de recursos naturais e promoção

Ensino em Química	Analítica e plano de criação futura para uma bolsa de resíduos.	da sustentabilidade financeira dentro das práticas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais.
UFRJ – Instituto de Química	Promoção da análise sistemática de reagentes e resíduos sem identificação (resíduo passivo).	Reutilização e doação de reagentes para escolas públicas, além da diminuição na necessidade de aquisição de reagentes.
Centro de Energia Nuclear na Agricultura da USP (CENA)	Elaboração de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas dentro dos laboratórios de ensino e pesquisa.	Agregação de valor ambiental ao resíduo, em conformidade com os conceitos da “química limpa”.

3.3. Demanda química de oxigênio (DQO)

De acordo com as APHA-AWWA-WEF (GREENBERG et al, 1998), a demanda química de oxigênio (DQO) pode ser definida como a quantidade de um determinado oxidante que reage com uma determinada amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumido é dada em termos do equivalente em oxigênio.

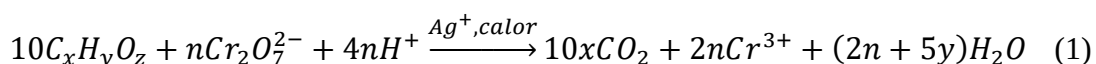
A análise de DQO, como descrita por Sawyer & Mccarty (1985), é baseada no princípio de que praticamente todos os compostos orgânicos são passíveis de oxidação por um forte agente oxidante em meio ácido. Desse modo, para mensurar-se o conteúdo orgânico de águas residuais e superficiais, mede-se a quantidade de oxigênio demandado para oxidar a matéria orgânica contida na amostra, através da ação de um agente oxidante forte (dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$) em meio ácido (ácido sulfúrico – H_2SO_4), utilizando-se, como catalizador, sulfato de prata (Ag_2SO_4).

A principal vantagem apresentada pela análise de DQO é o curto período de tempo necessário para sua avaliação. Já a principal limitação dessa análise é a impossibilidade de diferenciação entre matéria orgânica biologicamente degradável e a matéria orgânica biologicamente inerte.

Ao longo do tempo, vários agentes oxidantes foram usados para medir a demanda química de oxigênio em águas poluídas, dentre eles o permanganato de potássio e o iodeto de potássio, porém, o dicromato de potássio tem sido o oxidante mais utilizado por sua capacidade de oxidar uma grande quantidade de substâncias orgânicas de maneira quase completa. Outras vantagens do dicromato de potássio frente aos outros agentes oxidantes já utilizados são:

- Apresenta maior poder oxidante frente aos redutores que demandam oxigênio em águas poluídas;
- É uma substância de referência, por apresentar estabilidade tanto no estado sólido, quanto em soluções (diferentemente do permanganato);
- Seu excesso pode ser determinado pelos métodos clássicos utilizados em química analítica;
- Apresenta custo de aquisição relativamente baixo.

A facilidade de determinação do excesso de dicromato através dos métodos clássicos de química analítica é particularmente importante devido ao fato de que, como dito anteriormente, a análise de DQO baseia-se na oxidação de substâncias orgânicas por excesso conhecido de dicromato, na presença de calor, em meio ácido e catálise por íons prata (ZUCCARI, 1996). Ainda de acordo com Zuccari (1996), a reação de oxidação de uma substância orgânica genérica $C_xH_yO_z$ pode ser representada pela equação 1:



Onde:

$$n=4x+y-2z.$$

Com base na equação (1), a DQO pode ser determinada por meio do dicromato residual e do cromo (III) formado, uma vez que a quantidade de cromo (III) formado equivale à do dicromato reduzido, que, por sua vez, é igual à demanda química de oxigênio (VOGEL, 1971; BAUMANN, 1974).

Uma limitação da análise de DQO ocorre quando existe a presença de substâncias como o íon cloreto (Cl^-), que reage com a prata formando o precipitado cloreto de prata ($AgCl$), o que causa a inibição das propriedades catalíticas da prata. Outros íons que possuem efeito semelhante quando combinados ao íon prata são: brometo, iodeto etc. (SCHMITZ, 2004).

Ainda segundo Schmitz (2004), existem alguns tipos de métodos analíticos utilizados para a determinação da DQO, sendo que os mais comuns são:

3.3.1. Método titulométrico com refluxo aberto

Nesse método, é utilizada uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, onde mistura-se a matéria orgânica e as demais substâncias redutoras (que podem sofrer oxidação). Após a mistura, ocorre a digestão da amostra, em refluxo aberto, por aproximadamente duas horas e, com o término do resfriamento da mesma, à temperatura ambiente, o dicromato de potássio que permanece na amostra (não digerido) é titulado usando-se uma solução de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, com solução de ferroína $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]\text{SO}_4$ indicando o ponto de viragem. A quantidade de dicromato de potássio consumida, bem como a quantidade de matéria orgânica oxidada, é calculada através do equivalente em oxigênio. Esse método só é eficiente na determinação de DQO para as amostras com a mesma prevista entre 50 a 900 mg O_2/L , sendo que para as amostras com DQO superior a 900 mg O_2/L , procede-se com a diluição das mesmas para valores dentro da faixa aceitável, e para amostras que apresentem DQO inferior a 50 mg O_2/L , utiliza-se o mesmo procedimento das amostras na faixa padrão, tomando-se o cuidado de findar traços de matéria orgânica, os quais podem causar erros na análise.

3.3.2. Método titulométrico com refluxo fechado

Bastante semelhante ao método titulométrico de refluxo aberto, sendo que a oxidação da matéria orgânica ocorre através da mistura com soluções de dicromato de potássio e ácido sulfúrico. Neste método, devido ao refluxo ocorrer em sistema fechado, a matéria orgânica volátil é melhor oxidada em virtude do contato mais efetivo com o agente oxidante. Com relação ao método com refluxo aberto, as principais diferenças residem na diminuição do volume das amostras e dos reagentes usados e na aplicabilidade da metodologia, nas faixas de DQO entre 40 e 400 mg O_2/L .

3.3.3. Método colorimétrico com refluxo fechado

Baseado na absorção de radiação ultravioleta e visível por espécies iônicas e moleculares quando em solução, o método colorimétrico expressa-se a partir da medição da

absorção por parte do dicromato de potássio residual, em um frasco de reação limpo, após a amostra ter sido digerida em refluxo fechado. A digestão da amostra ocorre através do mesmo procedimento descrito para o método titulométrico com refluxo fechado, sendo que a leitura da absorção é feita por um espectrofotômetro em comprimentos de onda específicos.

Devido à oxidação da matéria orgânica de DQO presente na amostra pelo íon dicromato, o cromo hexavalente (Cr^{6+}) é reduzido para cromo trivalente (Cr^{3+}) durante a digestão da amostra. As duas formas de cromo apresentam colorações específicas e são absorvidas na região visível do espectro, sendo que o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é majoritariamente absorvido na região de comprimento de onda de 400 nm, região na qual praticamente não ocorre absorção de Cr^{3+} , e o íon cromo é absorvido principalmente na faixa de comprimento de onda de 600 nm, valor no qual é praticamente zero a absorção de íon dicromato. O acréscimo de Cr^{3+} , para a faixa de valores de DQO entre 100 e 900 $\text{mg O}_2/\text{L}$, é obtido na faixa de comprimento de onda de 600 nm, enquanto valores inferiores a 90 $\text{mg O}_2/\text{L}$ têm sua obtenção relacionado com a diminuição da presença de ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

O grande limitante para este procedimento ocorre na presença de substâncias interferentes que também são absorvidas no espectro visível, como partículas insolúveis suspensas e material que apresente coloração intensa.

3.3.4. Método colorimétrico com refluxo fechado utilizando-se kit comercial

Bastante parecido com o método colorimétrico com refluxo fechado, descrito anteriormente, o método em questão tem seus reagentes adquiridos já prontos, por meio de um kit comercial, e sua aplicabilidade se dá em faixas de DQO entre 100 e 1500 $\text{mg O}_2/\text{L}$, sendo o processo de digestão do método o mesmo dos apresentados anteriormente (SCHMITZ, 2004).

A Tabela 4 apresenta, de acordo com Schmitz (2004), a comparação entre as diferentes metodologias para análise de DQO, tendo em vista o custo de realização das mesmas e a geração de resíduos inerente a cada uma delas.

Tabela 4 - Comparação das diferentes metodologias de análise de DQO tendo em vista custo e geração de resíduos (Fonte: Adaptado de Schmitz, 2004)

Método	Precisão	Custo	Geração de resíduos	Potencial de geração de resíduos	Segurança do operador
Método titulométrico com refluxo aberto	Alta	Alto	Alta	Elevado	Média
Método titulométrico com refluxo fechado	Alta	Baixo	Baixa	Médio	Média
Método colorimétrico com refluxo fechado	Alta	Baixo	Baixa	Reduzido	Média
Método colorimétrico com refluxo fechado usando-se kit comercial	Alta	Baixo	Baixa	Reduzido	Média

A análise da Tabela 4 mostra que os métodos mais interessantes para análise de DQO, tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ambiental, são os métodos colorimétricos, tanto o de refluxo fechado como o de refluxo fechado com a utilização de kit comercial.

Um dos principais problemas com relação à análise de DQO é que esta é responsável por gerar uma grande quantidade de resíduos químicos perigosos, sendo que os principais são o cromo (VI), a prata e os sais de mercúrio utilizados em sua determinação. Tais metais, por serem considerados pesados (alta massa molar), não são biodegradáveis e apresentam alta reatividade, sendo difíceis de serem encontrados na natureza em seu estado puro. Quando dispostos de maneira inadequada, esses metais apresentam alto risco para o meio, como quando lançados em corpos d'água, onde podem ser absorvidos por animais e vegetais.

Como os corpos d'água chegam ao mar, estes poluentes podem depositar-se no leito oceânico, causando contaminação da fauna e flora locais e, por apresentarem efeito bioacumulativo (principalmente o mercúrio), podem causar graves problemas de saúde ao ser humano que ingerir peixes contaminados pela substância, por exemplo.

Os metais pesados citados apresentam potencial de recuperação e reutilização, o que pode evitar, ao mesmo tempo, riscos à saúde humana e ao meio ambiente e o desperdício desses recursos.

3.4. Cromo

O cromo, do grego *Chroma*, cujo significado é “cor”, é um metal de transição que apresenta coloração esbranquiçada, aspecto cristalino e possui baixa maleabilidade e ductibilidade (tomar forma de tubos). Possuindo número atômico 24 e massa atômica 51,996 u, o cromo está localizado no grupo VIB da tabela periódica.

Descoberto em 1797 e isolado pela primeira vez em 1798 pelo químico Louis Nicolas, a partir de um mineral denominado crocoíta, presente na Sibéria, o cromo é encontrado na natureza, principalmente, na forma de cromita (FeCr_2O_4), uma substância que apresenta coloração amarelada, da qual o cromo é extraído através de procedimentos eletrolíticos ou térmicos (RUSSEL, 2004).

O metal cromo tem grande importância para a galvanoplastia (revestimento de diversas estruturas pelo processo de eletrodeposição), devido ao fato de apresentar grande resistência a ácidos fortes como HCl e H_2SO_4 à temperatura ambiente. Além disso, o cromo também é usado na composição de ligas metálicas resistentes a corrosão, juntamente com o ferro e o níquel.

Na indústria, além da galvanoplastia, o cromo é muito utilizado no setor automotivo. Segundo Santos (2013), na indústria automotiva, são utilizadas grandes quantidades de cromo hexavalente para tratamentos de superfície e chapeamentos, com intuito de evitar a corrosão de componentes de aço e alumínio. Para Negre (2004), a troca do cromo hexavalente por cromo trivalente (menos tóxico) não será implementada pela indústria, uma vez que este apresenta menor proteção contra corrosão e menor resistência à água.

Sendo um dos poucos metais capazes de serem depositados eletroliticamente, a partir de eletrólitos aquosos e com elevada dureza, o cromo divide-se em duas classes levando-se em consideração o seu tipo de deposição: cromo decorativo e cromo duro. Com relação à cromagem decorativa, ocorre a aplicação de uma fina camada de cromo sobre uma superfície

de níquel ou cobre e níquel, visando dar à peça um visual brilhante e evitar manchas na superfície da mesma. Já na cromagem dura, ocorre a aplicação de uma camada espessa de cromo, com o intuito de fornecer à peça características específicas do cromo, como a resistência ao calor, desgaste, corrosão e o baixo coeficiente de fricção (CPRH, 2001 apud SANTOS, 2013).

Os sais de cromo formam soluções de diversas e intensas cores. Os íons Cr^{2+} e Cr^{3+} podem exibir coloração verde e violeta, a depender do meio reacional. Já o cromato e o dicromato apresentam, respectivamente, coloração amarela e alaranjada, devido ao fato de apresentarem estado de oxidação +6.

De acordo com Vogel (1981), a reação que representa o equilíbrio entre cromo e dicromato, principal agente oxidante utilizado na análise de DQO, pode ser observada na equação (2):



O estado de oxidação mais comum em que o cromo é encontrado na natureza é o +3, porém o +6 tem uma maior importância industrial. Para Santos (2013), o cromo comporta-se de maneiras completamente diferentes em cada estado de oxidação. O Cromo VI tem sua ocorrência dada em condições fortemente oxidantes, nas formas de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e hidrogeno cromato (HCrO_4^-) nas soluções ácidas e na forma de cromato (CrO_4^{2-}) nas soluções neutras e alcalinas. Além disso, as substâncias contendo cromo VI possuem alta mobilidade em cursos d'água e apresentam toxicidade (devido ao fato de a principal forma de absorção de Cr^{6+} pelo organismo acontecer por via respiratória) e características carcinogênicas e mutagênicas (SCHMITZ, 2004). O cromo III, por sua vez, apresenta mobilidade reduzida e baixa toxicidade quando comparado ao cromo VI, porém, longas exposições a altas concentrações de cromo III podem causar alguns problemas, como reações alérgicas na pele. Além disso, esta espécie de cromo apresenta-se como um nutriente importantíssimo para plantas e para o metabolismo animal (SANTOS, 2013).

Levando-se em consideração a legislação imposta pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 430 de 2011, poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, os efluentes de qualquer fonte poluidora, somente após o tratamento adequado e respeitando as condições, padrões e exigências estabelecidos na resolução e em outras normas aplicáveis, como a resolução estadual. Para a resolução CONAMA N° 430 de 2011, o limite

máximo permitido para o cromo III é de 1,0 mg/L e para o cromo VI é de 0,1 mg/L (devido à sua alta toxicidade). Especificamente para o estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) determina que o limite máximo para cromo VI seja de 0,1 mg/L (o mesmo da legislação federal) e o limite máximo de cromo total (cromo III + cromo VI) seja de 5,0 mg/L.

3.5. Mercúrio e prata

O mercúrio é um dos elementos químicos há mais tempo estudados e era comumente conhecido pelos povos antigos por “ágyros khytós” (do grego “prata derretida”) devido a aparência do metal à temperatura ambiente, semelhante à prata em aspecto e cor. Possuindo número atômico 80 e massa atômica 54,93 u, o mercúrio encontra-se entre os chamados “metais de transição” na tabela periódica, na família IIB e, por possuir ponto de fusão de aproximadamente -38,87 graus Celsius, o mercúrio possui a peculiaridade de ser o único metal que se apresenta no estado líquido à temperatura ambiente (RUSSEL, 2004).

Naturalmente encontrado na crosta terrestre e presente no ar, solo e água, o mercúrio apresenta-se em variadas formas químicas, as quais são: mercúrio metálico (Hg); mercúrio inorgânico, predominantemente na forma de sais mercúricos, como HgCl_2 e HgS e mercuriosos, como Hg_2Cl_2 ; e mercúrio orgânico, quando este apresenta ligação com radicais de carbono, principalmente metila e etila. O mercúrio metálico (Hg) apresenta alta volatilidade, sendo liberado na atmosfera na forma de vapor de mercúrio. Tal vapor não apresenta cor, nem cheiro e constitui a principal fonte de contaminação do meio ambiente, seguido pela contaminação da água e do solo, devidos a disposição inadequada de efluentes e resíduos contendo o metal. A principal forma de emissão de mercúrio no ar ocorre pelo mercúrio metálico que, devido a sua estabilidade, permanece na atmosfera por grandes períodos de tempo, o que facilita seu transporte por consideráveis distâncias (MMA, 2016).

Em relação a toxicidade, o mercúrio é mais tóxico quando forma compostos organometálicos, e o consumo de peixe é o principal responsável pela acumulação de mercúrio no corpo humano. As formas de intoxicação por mercúrio são: aguda, que é caracterizada por uma alta ingestão do metal e apresenta como sintomas a náusea, vômitos, diarreia, dores abdominais e, em alguns casos, morte; e crônica, que afeta os rins e provoca alteração das faculdades mentais. Por não ser metabolizado pelos animais e, por isso, apresentar

bioacumulação, o mercúrio apresenta maior toxicidade para os animais do topo da cadeia alimentar, por chegar a estes em maior concentração, sendo, portanto, mais tóxico para o homem do que para outros animais de ramos inferiores da cadeia alimentar (SCHMITZ, 2004).

A prata, por sua vez, que apresenta símbolo químico Ag (do latim *Argentum*), é um metal de transição de alta ductibilidade e maleabilidade, caracterizada por coloração branca-brilhante. Apresenta número atômico 47 e massa atômica 107,87 u. Por apresentar alto potencial de redução, é muito utilizada em procedimentos que necessitam evitar a corrosão.

Encontrada mais comumente nos estados de oxidação Ag^+ e Ag^{2+} , a prata apresenta ótima condutividade elétrica e calorífica, entretanto é preterida pelo cobre para estes fins, por este apresentar custo significativamente mais barato. Por ser muito utilizada em indústrias de fotografia e imagem e em eletro-eletrônicos de modo geral, ocorre uma grande geração de resíduos desse metal no ambiente, apresentando riscos para os organismos vivos, em decorrência do alto potencial tóxico da prata.

Além do potencial de degradação ambiental significativo causado pelo despejo inadequado de prata no ambiente, tal despejo também causa grande prejuízo econômico, devido ao alto valor econômico agregado que este metal possui (BENDASSOLI *et al*, 2003).

3.6. O laboratório de Resíduos Químicos (LRQ – São Carlos)

Devido aos grandes volumes de resíduos gerados no campus da USP de São Carlos, vindos, principalmente, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), a disposição adequada de tais resíduos tornou-se de extrema necessidade. Até 1990, tal tratamento e posterior disposição final adequada era indicado pelo Serviço Especializado em Engenharia e Segurança do Trabalho (SESMT) do campus. Em 1990, elaborou-se uma comissão constituída por professores da EESC, do IQSC e por um funcionário do SESMT, com o objetivo de apresentar propostas de gerenciamento dos resíduos químicos (considerados perigosos). Nessa comissão, foi proposta a construção de um abrigo provisório para o armazenamento de todos os resíduos considerados perigosos, os quais, até então, encontravam-se armazenados em tambores sem respeitar as normas de segurança adequadas.

O abrigo provisório proposto pela comissão foi construído a partir de madeira tratada, sendo utilizado para o armazenamento dos resíduos perigosos até a construção, em 1991, de um

abrigo definitivo, feito de alvenaria, o qual atendia todos os requisitos técnicos de segurança e que possuía 3 m³ de capacidade de armazenamento de volume de resíduos. Tais resíduos foram, então, acondicionados nesse abrigo, onde aguardavam o posterior tratamento.

Já entre 1992 e 1996, com o projeto intitulado “Programa de tratamento de resíduos químicos produzidos pelos laboratórios de ensino e pesquisa em química do campus de São Carlos”, estudantes participantes do Programa Especial de Treinamento da CAPES, orientados pelo professor Doutor Gilberto Goissis, do IQSC, foram responsáveis pelo desenvolvimento de um projeto cujo intuito foi identificar e quantificar os resíduos químicos provenientes das atividades de ensino e pesquisa dos laboratórios do IQSC, além de iniciar a proposição de soluções para os diversos problemas gerados pelo acúmulo de tais resíduos.

Dentro do programa, utilizou-se uma amostragem composta por 1196 litros de resíduos de natureza química para a avaliação dos mesmos, com o intuito de estabelecer os tratamentos adequados para cada tipo de resíduo químico. Os resultados mostraram que 45% dos resíduos eram passíveis de recuperação por destilação, 8% após destilação seguida de tratamento, 15% por diluição seguida de descarte, 17% exigiam tratamento mais avançado e os outros 15% não podiam ser descartados.

Com os resultados provenientes do programa citado, através do estabelecimento de uma parceria com a Divisão de Saúde, Higiene, Segurança e Medicina do Trabalho do Hospital Universitário (DSHSMT-HU-Divisão de Engenharia), a construção do LRQ foi iniciada dentro de uma área de 100 m², tendo como principal meta o tratamento dos resíduos químicos em estado líquido provenientes do campus de São Carlos da USP.

A inauguração do LRQ ocorreu no dia 13 de outubro de 1997, mas as atividades práticas do laboratório só tiveram início em 1998, com a contratação de dois funcionários e as últimas adequações internas. Atualmente, o LRQ possui três áreas construídas, sendo um escritório, o abrigo de resíduos já mencionado e o próprio laboratório. Em relação ao escritório, este ocupa uma área de aproximadamente 30 m² e possui três computadores, que são utilizados pelos responsáveis pelo laboratório para realizar as atividades administrativas e burocráticas relacionadas à prestação de seus serviços. Dentro do escritório é feita a organização e estruturação dos processos realizados no laboratório, além do controle e da documentação de todos os resíduos tratados, vidrarias estocadas e matérias-primas recuperadas.

Ocupando uma área de 24 m² e tendo sua construção feita em alvenaria respeitando os padrões internacionais de segurança ocupacional, em decorrência da estocagem de produtos inflamáveis, o abrigo de resíduos químicos possui prateleiras revestidas em tinta epóxi, a qual

apresenta maior resistência a produtos químicos, além de não apresentar janelas, devido a questões de segurança e com o intuito de evitar a entrada de luminosidade. Para promover a ventilação dentro do abrigo, o teto foi construído junto a alguns elementos vazados, além de o portão ser constituído de duas folhas de chapas perfuradas. Para o caso de derramamentos acidentais, o piso do abrigo foi construído com placas de concreto vazadas, as quais permitem o escoamento do resíduo derramado através de uma canaleta, em forma de “U”, a qual está ligada a um reservatório responsável por receber o resíduo. Dentro do abrigo não existem fontes de energia elétrica, com o objetivo de se evitar potenciais explosões pela formação constante de vapores provenientes dos resíduos químicos armazenados. Por conter, em sua maioria, resíduos considerados perigosos, todo o manuseio dos mesmos dentro do abrigo é feito utilizando-se os equipamentos de segurança adequados, como luvas, óculos e máscaras.

O laboratório de resíduos químicos, em si, ocupa uma área total de aproximadamente 60 m², onde é realizado o tratamento dos resíduos, propriamente. Dentro do laboratório existem duas salas possuindo, no total, quatro sistemas de destilação de tamanho elevado e duas capelas, onde são realizados os tratamentos de resíduos que apresentam liberação de gás. Os sistemas de destilação estão ligados a um sistema de recirculação de água para refrigeração localizado na área externa do laboratório. Existe dentro do LRQ, ainda, uma sala destinada a análise tendo em vista a certificação dos resíduos tratados e recuperados. Essa sala possui recursos importantes como pHmetro, mufla, estufa, defratômetro de bancada, espectrômetro de ultravioleta, balanças analíticas e centrífuga.

Em relação às atividades realizadas pelo Laboratório de Resíduos Químicos, estas tiveram início com o tratamento dos resíduos do tipo passivo que estavam anteriormente alocados no abrigo de resíduos químicos, tendo como objetivo a minimização dos mesmos através de atividades de recuperação e disposição ambientalmente adequada. As atividades realizadas no tratamento dos resíduos são, principalmente, a recuperação de solventes, a precipitação de metais em solução, a neutralização de soluções ácido-base, o descarte adequado de resíduos e o tratamento de resíduos de DQO, que possuem cromo, foco principal deste trabalho.

Para os resíduos de soluções ácido-base, procede-se com a neutralização com ácido ou base, dependendo do pH da solução.

Em relação aos resíduos com a presença de sais de metais, o primeiro passo é a separação por grupos já na fonte geradora do resíduo. Segue-se com a precipitação do metal e

posterior filtração ou decantação, dependendo do grupo pertencente e, por fim, procede-se com a neutralização da solução e posterior disposição adequada.

Para resíduos de solventes orgânicos, os quais podem ser acetona, álcoois, clorofórmio, éteres, xilol, acetonitrila, acetato de etila, hexano, álcool furfurílico, metil etil cetona (MEK), entre outros, visando a recuperação dos mesmos, procede-se, inicialmente, com a filtração da solução e posterior separação do solvente orgânico. Com o solvente separado do restante da solução, recupera-se o mesmo e promove-se sua reutilização.

Nos resíduos de solução contendo cromo, os quais provém, principalmente, de soluções de análise de DQO, utiliza-se NaCl para promover a precipitação da prata, FeSO_4 para promover a precipitação do mercúrio e, em seguida adiciona-se hidróxido de sódio com pH aproximadamente 9. Promove-se a precipitação do cromo e em seguida realiza-se a sua decantação. Os íons de cromo VI presentes na solução são reduzidos pelo FeSO_4 . O precipitado de Cr^{3+} é encaminhado para um aterro industrial, enquanto é feita uma análise do sobrenadante através de absorção atômica. Caso a quantidade de cromo presente no sobrenadante ultrapasse a marca de 5 mg, este é retornado para o início do processo, passando novamente por todas as fases do mesmo. Caso a quantidade de cromo seja inferior a 5 mg, procede-se com uma neutralização simples. Esse procedimento será melhor detalhado no decorrer do trabalho.

São importantes funções do LRQ, além do tratamento dos resíduos provenientes dos laboratórios de ensino e pesquisa:

- A pesquisa bibliográfica visando a obtenção de técnicas atualizadas sobre tratamento de resíduos químicos;
- A orientação quanto ao armazenamento e a rotulagem dos resíduos;
- O estabelecimento de procedimentos e normas gerais visando o tratamento correto desses resíduos;
- A execução correta do tratamento dos resíduos recebidos;
- O desenvolvimento de novas tecnologias no tratamento de resíduos químicos;
- Promover a conscientização das instituições de ensino e pesquisa com o objetivo de implementar nestes o trabalho na prevenção ou minimização da geração de resíduos químicos.

Atualmente, o LRQ realiza o tratamento de aproximadamente 300 litros de resíduos por mês e atende cerca de 200 laboratórios do Campus da USP de São Carlos.

4. METODOLOGIA DE PESQUISA

Para a realização deste trabalho, foi feita uma extensa revisão bibliográfica acerca dos métodos de tratamento de resíduos de soluções contendo cromo, visando a comparação entre os mesmos e com o método atualmente utilizado no Laboratório de Resíduos Químicos. Nessa revisão, foram priorizados artigos internacionais devido ao entendimento de que, nos países mais desenvolvidos, as técnicas de tratamento de resíduos estão em estágio mais avançado, quando comparadas àquelas utilizadas no Brasil.

A seguir, são abordadas as principais técnicas de tratamento de resíduos de soluções contendo cromo encontradas na bibliografia nacional e internacional, destacando-se suas principais vantagens do ponto de vista ambiental e econômico. Além disso, é descrito o método utilizado para o cálculo do investimento financeiro necessário para as três técnicas priorizadas neste trabalho: A precipitação química (utilizada atualmente no LRQ), a eletrocoagulação e as resinas de troca iônica (técnicas alternativas).

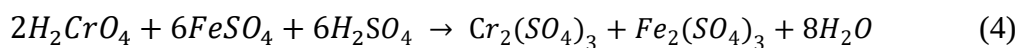
4.1. Precipitação química

Método de remoção de cromo utilizado no Laboratório de Resíduos Químicos, a precipitação química, de acordo com Vogel (1981), consiste na formação de um sólido durante uma reação química. Tal sólido formado durante a reação é chamado de precipitado. Ocorre a formação de precipitado devido a ocorrência de reação química ou quando se der a supersaturação de uma solução por um determinado composto. A precipitação química tem sua utilização principal na remoção de metais pesados presentes em efluentes inorgânicos (KURNIAWAN et al., 2006). É realizada a subida do pH até apresentar condições básicas e, então, os íons metálicos dissolvidos na solução formam um sólido insolúvel (precipitado), por meio da reação química envolvendo a adição de um agente alcalino. A reação genérica em que o metal (M) precipita formando um hidróxido, é representada pela equação (3) (MELLA, 2013):



A maioria das soluções contendo resíduos de cromo recebidas pelo LRQ apresentam o metal no seu estado de oxidação hexavalente e, segundo Vogel (1981), a precipitação química do cromo só é possível em seu estado trivalente, o que torna necessária a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} . Tal redução pode ser obtida utilizando-se diversos agentes redutores, dentre os quais se destacam o dióxido de enxofre (SO_2), o sulfato ferroso (FeSO_4) e o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). No caso do LRQ, o agente redutor utilizado é o sulfato ferroso.

Para que a redução do cromo do estado hexavalente para o trivalente seja possível, é necessário que o meio esteja bastante ácido (pH abaixo de 3,0), exigência obtida com a adição de ácido sulfúrico concentrado. A reação que representa a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} utilizando-se sulfato ferroso, em meio de ácido sulfúrico, é representada pela equação (4)



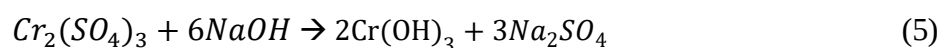
É importante ressaltar que a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} não apresenta eficiência de 100%, sendo que a quantidade de cromo hexavalente residual na solução é função do tempo de reação empregado, do pH da solução e do tipo e concentração do agente redutor utilizado no processo.

Após a redução do cromo hexavalente para cromo trivalente, o segundo passo do tratamento de precipitação é justamente precipitar o cromo reduzido anteriormente, através da elevação do pH da solução até um valor entre 8 e 11, o qual é considerado o ponto ótimo para a precipitação de cromo trivalente. Para valores de pH acima de 11 ocorre um decréscimo na eficiência de remoção de cromo trivalente devido a reação entre OH^- em excesso com $\text{Cr}(\text{OH})_3$, resultando em $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, o qual é solúvel na solução (VOGEL, 1981). A elevação do pH é realizada através da adição de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). O hidróxido de magnésio apresenta o menor tempo de precipitação de cromo, porém é o produto que possui custo mais elevado. O hidróxido de sódio, por outro lado, apesar de apresentar um tempo de decantação de cromo consideravelmente maior, é o produto de custo mais acessível e, devido a isso, o mais utilizado. A Tabela 5 apresenta o tempo de reação de decantação do hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) utilizando-se os agentes alcalinos citados.

Tabela 2 - Tempo e velocidade de reação de precipitação e decantação do hidróxido de cromo para diferentes agentes alcalinos. (Fonte: Adaptado de Claas e Maia, 1994)

Agente alcalino	Tempo de decantação (h.)	Velocidade de reação (min.)
NaOH	8 – 12	20
Ca(OH) ₂	7 – 9	30
Mg(OH) ₂	1 – 2	60

No LRQ, especificamente, é utilizado hidróxido de sódio para a elevação do pH da solução e posterior precipitação de Cr³⁺ e a reação é representada pela equação (5):



Após a precipitação do cromo trivalente, espera-se pela decantação da solução e procede-se com a análise do sobrenadante. Caso a quantidade de cromo trivalente seja menor que 5 mg, utiliza-se neutralização simples e, caso tal quantidade supere os 5 mg, deve-se retornar o sobrenadante ao processo inicial de remoção. O precipitado de Cr³⁺ é enviado para disposição final adequada em aterro industrial.

A precipitação química empregando como agente alcalino o hidróxido de sódio é um dos métodos mais utilizados para a remoção de cromo de efluentes líquidos, graças a simplicidade do método, ao baixo investimento necessário com produtos químicos, a alta disponibilidade no mercado e a utilização de equipamentos simples, não se fazendo necessária a aquisição de equipamentos de maior sofisticação.

As principais desvantagens da precipitação química são o emprego de uma quantidade relativamente elevada de produtos químicos, tendo em vista a redução da concentração dos metais dissolvidos, e a geração de lodo, o qual requer tratamento adicional e/ou disposição final adequada (MELLA, 2013).

4.2. Eletrocoagulação

Segundo Bensadok et al. (2007), quando o ânodo é oxidado provocando a liberação de íons metálicos e, concomitantemente, o cátodo é reduzido, com a formação de íons hidroxila por meio da hidrólise da água, têm-se a ocorrência do processo de

eletrocoagulação. A combinação dos íons metálicos com os íons hidroxila forma os hidróxidos metálicos, os quais contribuem para a formação de flocos através da desestabilização dos contaminantes (MELLA, 2013). Tais flocos têm sua separação da solução realizada por sedimentação ou flotação, tendo por base a densidade dos mesmos (BENSADOK et al., 2007).

A eletrocoagulação, segundo Chen (2004), representa uma alternativa viável ao processo de precipitação química, uma vez que já apresentou resultados significativos na redução de cor, DBO, DQO, óleo e cromo total de efluentes.

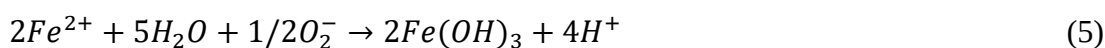
Com base em Wimmer (2007, apud Mella, 2013), a liberação do agente coagulante ocorre de maneira gradual, assim que é aplicada uma ddp (diferença de potencial) nos eletrodos metálicos. Com a corrosão do ânodo, ocorre a liberação do cátion para a solução.

Ainda de acordo com Mella (2013), as reações que ocorrem durante o processo de eletrocoagulação quando é usado o ferro como material dos eletrodos (mais acessível economicamente), são representadas pelas equações (4), (5), (6), (7), (8) e (9):

Reação em que o ferro sofre oxidação:



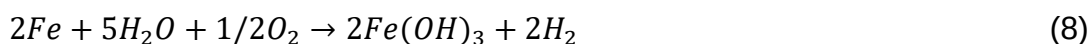
Reações no ânodo:



Reação no cátodo:



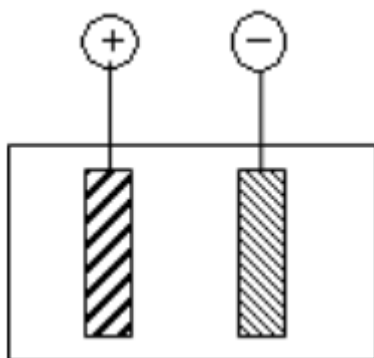
Reação global:





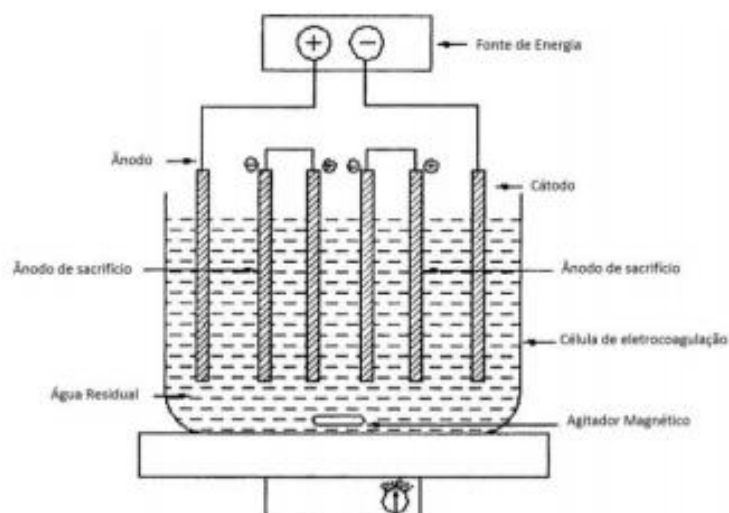
Os reatores podem apresentar diversas configurações possíveis, dentre as quais a mais simples é o reator monopolar, formado por apenas um cátion e um ânodo, e dispondo de configurações em série e em paralelo. A figura 2 representa um esquema simplificado de um reator monopolar, enquanto as figuras 3 e 4 representam tal reator configurado em série e em paralelo, respectivamente.

Figura 3 - Reator monopolar



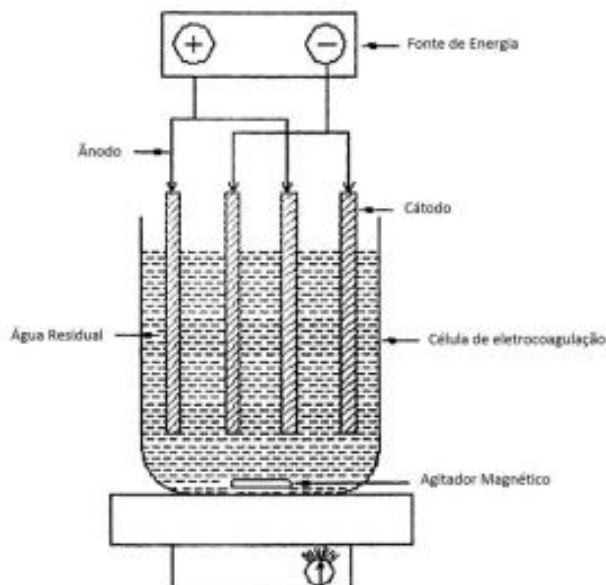
(Mollah et al., 2001 apud Mella, 2013).

Figura 4 - Reator monopolar em série



(Mollah et al., 2001 apud Mella, 2013).

Figura 5 - Reator monopolar em paralelo



(Mollah et al., 2001 apud Mella, 2013)

De acordo com Mollah et al. (2001, apud Mella, 2013), com os eletrodos configurados em série, como mostra a Figura 3, uma maior ddp é necessária para uma corrente de fluxo pré-estabelecida, uma vez que, quando os eletrodos se conectam em série, a resistência do circuito se eleva. Como é próprio da conexão em série, a corrente que passa por cada um dos eletrodos é sempre a mesma. Para a configuração em paralelo (Figura 4), a corrente elétrica divide-se igualmente entre cada um dos eletrodos.

Além da forma monopolar (com um cátodo e um ânodo), existe a possibilidade de se dispor os reatores de forma bipolar, ou seja, com dois cátodos (que sofrem redução) e dois ânodos (que sofrem oxidação). A configuração bipolar também pode ser arranjada em série ou em paralelo, da mesma forma que a configuração monopolar. Em todas as configurações, a agitação da solução é realizada por uma fonte mecânica ou por um agitador magnético, sendo que a mesma aumenta a homogeneidade em todo o reator.

Em relação aos principais parâmetros associados ao processo de eletrocoagulação, deve-se observar fatores como o pH e a condutividade elétrica. Para placas de alumínio, por exemplo, a eficiência da passagem de corrente elétrica é maior em pH básico ou ácido do que em condições neutras, no entanto, a remoção de poluentes é maximizada quando o pH se encontra mais próximo de 7, ou seja, neutro (CHEN, 2004). Ainda segundo o autor, quando a condutividade é bastante elevada, o efeito do pH passa a ser insignificante.

Para aumentar-se a condutividade elétrica do efluente e, assim, elevar a eficiência de remoção de poluentes e diminuir o consumo de energia elétrica, pode-se adicionar à solução compostos formados por sais, tais como o cloreto de sódio (NaCl), que apresenta baixo custo e toxicidade. A adição de compostos de sais deve ser feita com quantidades baixas a moderadas, uma vez que altas concentrações de NaCl provocam a liberação de íons cloro (Cl^-), que podem formar compostos organoclorados, os quais muitas vezes são tóxicos (CHEN, 2004). A intensidade da corrente elétrica utilizada durante o processo é diretamente proporcional à quantidade de metal, utilizado nas placas dos eletrodos, que é oxidada ânodo (MELLA, 2013).

Em relação aos eletrodos utilizados, estes podem ser de dois tipos, reativos ou inertes, de acordo com Sinoti e Souza (2005). Os eletrodos reativos são os tipos mais simples e de menor custo, formados por metais como ferro, alumínio e cobre, sendo que, por tais reatores sofrerem desgaste devido aos processos de oxidação e redução, estes promovem a liberação de íons metálicos na solução. Já os eletrodos inertes não apresentam desgaste devido a passagem de corrente elétrica pelos mesmos, porém apresentam custo consideravelmente mais alto, por serem formados por materiais como titânio e platina (SINOTI e SOUZA, 2005).

Em relação às vantagens de se empregar a eletrocoagulação segundo Benhadji et al. (2011, apud Mella, 2013) esta apresenta procedimentos de implementação bem simples e não existe a necessidade de utilizar produtos químicos, além da alta eficiência de remoção de partículas coloidais. A eletrocoagulação não apresenta geração de odores, utiliza uma área pequena para sua instalação (podendo ser adaptada para um laboratório) e apresenta um tempo bastante reduzido de tratamento.

Apesar das grandes vantagens apresentadas pela eletrocoagulação, esta possui alguns limitantes, como a necessidade de trocar regularmente os eletrodos que são dissolvidos (oxidados) durante o fluxo de águas residuais, o alto preço da energia elétrica em determinados locais, a necessidade de alta condutividade do efluente e a possibilidade de formação de um filme de óxido impermeável no cátodo, o que causa perda de eficiência do processo (MOLLAH et al., 2001 apud MELLA, 2013).

4.3. Resinas de troca iônica

A troca iônica é uma técnica que permite o tratamento de efluentes da indústria galvânica (dentre eles o cromo) sem a geração de lodo, o que é inevitável nos tratamentos

convencionais (como a precipitação química). A água de lavagem, inclusive, torna-se possível de ser utilizada em um ciclo fechado. Outra característica importante desta técnica é a possibilidade de recuperação dos metais utilizados no processo (TENORIO & ESPINOSA, 2001).

Uma reação de troca iônica é definida como uma troca reversível de íons entre uma fase sólida (trocadora de íons) e uma fase líquida (solução). Dessa forma, sendo um trocador de íons $M^- A^+$, onde os cátions A^+ são os íons de troca, colocado numa solução aquosa onde existam cátions B^+ , a troca iônica que ocorreria é apresentada pela equação (10):



A equação acima mostra uma reação de troca catiônica, onde M^- é o complemento aniônico fixo do trocador iônico $M^- A^+$ e é chamado de ânion fixo. Já os cátions A^+ e B^+ são chamados de contra-íons, enquanto os íons contidos na solução que apresentam a mesma carga que o ânion fixo são chamados de co-íons (TENORIO & ESPINOSA, 2001). A equação (11) representa, de maneira similar à equação (10), uma reação de troca aniônica.



A troca iônica pode ser aplicada no tratamento de soluções visando a remoção de impurezas para o reuso da mesma ou para promover seu retorno à natureza sem causar poluição. As soluções tratadas através das resinas de troca iônica contêm, geralmente, íons como cromo III, ferro, magnésio, alumínio, zinco, cobre e níquel. Além desses íons, as soluções podem conter, também, trióxido de cromo (CrO_3), onde o cromo se apresenta no estado de oxidação +6 e, na indústria galvânica, normalmente encontra-se em concentrações entre 10 e 500 mg/L (TENORIO & ESPINOSA, 2011).

Ainda de acordo com Tenorio & Espinosa (2011), para a purificação desse tipo de solução, são usadas duas colunas, sendo uma de resina de troca catiônica e outra de resina de troca aniônica. Em relação à resina de troca catiônica, esta deve ser de um ácido forte, devido ao baixo pH da solução. A resina de troca aniônica também pode ser de uma base forte, possibilitando total remoção dos íons cromo. Contudo, são necessárias altas concentrações de base para a regeneração, devido à alta aderência dos íons à resina de base forte. Como alternativa, pode-se utilizar uma resina de troca aniônica de uma base fraca. Apesar desse tipo

de resina não apresentar a mesma capacidade de retenção que a formada por base forte, esta requer menores quantidades de base para sua regeneração.

Em termos de efetividade de tratamento, ambos os sistemas - resina catiônica “forte” – resina aniônica “forte” e resina catiônica “forte” – resina aniônica “fraca” são eficientes na remoção de íons metálicos, principalmente o cromo. O sistema de resina catiônica “forte” – resina aniônica “forte” apresenta alguns problemas com relação à eluição (recuperação) do cromo retido na resina, ao passo que o outro sistema (composto pela resina aniônica “fraca”) apresenta melhores resultados nesse quesito, sendo igualmente eficiente em termos de eficiência de tratamento (TENORIO & ESPINOSA, 2011).

4.4. Outros métodos de tratamento

Nesse tópico são abordados de maneira sucinta outros métodos de tratamento de resíduos de cromo encontrados na literatura, os quais foram considerados inviáveis para aplicação no Laboratório de resíduos Químicos da USP, seja pela questão econômica (custos elevados), seja pela questão de praticidade (dificuldade de implementação). São estes:

4.4.1. Filtração por membranas

Com a possibilidade de utilização de diferentes tipos de membrana, a filtração por membranas caracteriza-se pela alta eficiência de remoção de metais, pela facilidade de operação e economia de espaço. As principais técnicas de remoção de metais de soluções utilizando membranas são a ultrafiltração, a osmose reversa, a nanofiltração e a eletrodiálise. Sendo a mais utilizada, a osmose reversa, de acordo com Fu e Wang (2011), tem como vantagem a altíssima eficiência na remoção dos poluentes, contudo apresenta alto consumo de energia em virtude das pressões de bombeamento e da necessidade de restauração das membranas.

4.4.2. Tratamento biológico

O tratamento biológico apresenta-se como um método complementar de tratamento de efluentes visando remoção de metais, devendo ser precedido por outro método de tratamento mais eficiente. Caracterizado por ter boa eficiência no polimento de efluentes previamente tratados, o tratamento biológico apresenta, como limitante, a sensibilidade ao clima, o que pode causar uma diminuição considerável nas taxas de conversão.

4.4.3. Adsorção

O processo de adsorção apresenta alta efetividade na eliminação de baixas concentrações de íons metálicos. Além disso, a flexibilidade no desenho e na operação, bem como a alta qualidade do efluente tratado são algumas das vantagens apresentadas pelo processo de adsorção. Para que o método seja viável economicamente, este depende de se encontrar uma maneira eficaz de se regenerar o sólido adsorvente, quando este tiver sua capacidade exaurida. Exemplos de substâncias utilizadas no processo de adsorção são as cinzas de casca de arroz e a casca de coco verde.

4.5. Análise de custos de tratamento

Para realizar-se a análise econômica dos três métodos de tratamento abordados com maior profundidade (precipitação química, eletrocoagulação e resinas de troca iônica), foi preciso avaliar uma série de parâmetros com o intuito de averiguar se os métodos alternativos propostos seriam viáveis economicamente perante o método de precipitação química, já utilizado pelo Laboratório de Resíduos Químicos. No caso da precipitação química, foi preciso calcular os gastos com produtos químicos utilizados (principalmente NaOH). Para as resinas de troca iônica, foi necessária uma pesquisa acerca dos custos de aquisição das mesmas e, para a eletrocoagulação, precisou-se calcular o consumo de energia causado pela mesma e o desgaste dos eletrodos (levando à substituição dos mesmos).

4.5.1. Custos do tratamento utilizando precipitação química

Para o cálculo do custo aproximado do tratamento atualmente realizado no Laboratório de Resíduos Químicos, utilizando a precipitação química, verificou-se a massa de produtos químicos utilizada no tratamento de um efluente contendo cromo e, sabendo-se o valor pago pela aquisição de tais produtos, foi possível chegar ao gasto com os mesmos.

4.5.2. Custos do tratamento utilizando eletrocoagulação

Em relação ao custo operacional do processo de eletrocoagulação, os principais fatores associados ao mesmo são o consumo de energia elétrica e o desgaste dos eletrodos, como dito anteriormente.

De acordo com Kobya *et al.* (2006, apud Mella 2013), a energia elétrica consumida pelo processo de eletrocoagulação pode ser calculada pelo produto da potência pelo tempo de eletrólise dividido pelo volume de efluente tratado, como é mostrado na equação (12):

$$E = \frac{I * V * t}{V_r} \quad (12)$$

Onde: E = Energia elétrica consumida (kWh/m³);

I = Intensidade da corrente elétrica (A);

V = Tensão (V);

t = tempo de tratamento (h);

V_r = Volume de efluente tratado (m³).

Já com relação ao desgaste dos eletrodos, segundo Mollah *et al.* (2004, apud Mella, 2013) e considerando-se a 1^o Lei de Faraday, a qual mostra que “a massa consumida do eletrodo de sacrifício é o produto da intensidade de corrente pelo tempo de tratamento e a massa atômica do material que é confeccionado o eletrodo pelo número de elétrons envolvidos pela constante de Faraday”, calculou-se o desgaste dos mesmos através da equação (13):

$$W = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (13)$$

Onde: w = Massa de eletrodo desgastado (g);

I = Intensidade de corrente (A);

t = Tempo de tratamento (s);

M = Massa molecular do eletrodo de sacrifício (g/mol);

z = número de elétrons envolvidos;

F = constante de Faraday (96.487 C).

Como dito anteriormente, o custo do tratamento por eletrocoagulação depende do consumo de energia elétrica e do desgaste dos eletrodos, então, o custo total do tratamento pode ser calculado pelo somatório das equações (12) e (13), como descrito na equação (14):

$$C_{total} = (E \times C_E) + (w \times C_M) \quad (14)$$

Onde: C_{total} = Custo total do tratamento (R\$/m³);

C_E = Custo da energia elétrica (R\$/kWh);

C_M = Custo do metal utilizado no eletrodo (R\$/g).

4.5.3. Custos do tratamento com resinas de troca iônica

Os custos relacionados ao tratamento utilizando resinas de troca iônica, como dito anteriormente, se devem, principalmente, à aquisição de tais resinas e ao processo de regeneração das mesmas, quando estiverem saturadas. Como não foi possível encontrar na literatura dados sobre a periodicidade de regeneração das resinas, procedeu-se o cálculo desconsiderando-se tal parâmetro. Assim, o custo do tratamento utilizando-se resinas de troca iônica foi considerado igual ao custo de aquisição das resinas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico foram analisados os métodos de tratamento propostos quanto a sua viabilidade ou não para aplicação no Laboratório de Resíduos Químicos da USP. As principais técnicas estudadas (precipitação química, eletrocoagulação e resinas de troca iônica) foram avaliadas tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista econômico.

5.1. Tratamento utilizando precipitação química

O tratamento utilizando-se a precipitação química é o método atualmente empregado no Laboratório de Resíduos Químicos – São Carlos e se mostrou o mais simples dentre os três métodos estudados, devido à facilidade de aquisição dos produtos químicos (a base utilizada pode ser adquirida em um supermercado convencional), bem como ao preço acessível dos mesmos. Além disso, por ser um método empregado a muito tempo no laboratório, os possíveis erros no tratamento tendem a ser raros. O procedimento adotado no laboratório para o tratamento das soluções de cromo provenientes de análises de DQO é descrito a seguir.

I. Precipitação da prata:

Adiciona-se cloreto de sódio a solução ácida de DQO (reação endotérmica). Filtra-se o precipitado obtido, conforme equação 15, em funil de placa porosa. Retira-se o sólido branco e armazena-se em recipiente fechado.



Figura 6 - Formação de precipitado branco granulado de cloreto de prata.

II. Precipitação do mercúrio:

Ao FeS é adicionado ácido para produzir o gás H_2S . O gás passa pelo sobrenadante por aproximadamente 12 horas até a formação de precipitado, conforme equação 16. Filtra-se a solução em papel de filtro.

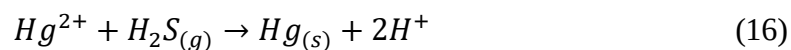
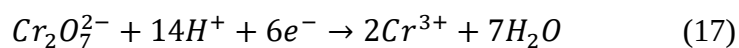


Figura 7 - Formação de precipitado preto de sulfeto de mercúrio II e mercúrio metálico.

III. Precipitação do cromo:

Ao filtrado obtido após a precipitação de mercúrio, adiciona-se uma solução de hidróxido de sódio até a formação de precipitado esverdeado de hidróxido de cromo III, conforme equação 18 (reação exotérmica). Filtra-se a solução em papel de filtro.



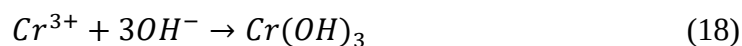


Figura 8 – Precipitado esverdeado de Hidróxido de cromo III

Em soluções fortemente ácidas, os íons dicromato são reduzidos a cromo III, conforme a equação 17, sendo precipitados como hidróxido de cromo III pela adição de base.

Os metais precipitados na forma de sais são encaminhados para o descarte correto em aterro industrial. O líquido final, livre de metais, é neutralizado e descartado em água corrente. Uma amostra é retirada para análise da concentração de metais, utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica. A Tabela 6 ilustra esses resultados:

Tabela 6 - Comparação entre os resultados obtidos e os permitidos pelo CONAMA n° 430/2011.

	Antes do tratamento (mg/L)	Após o tratamento (mg/L)	Limites CONAMA (mg/L)
Cromo	174,9	0,064	1,0
Prata	817	0,065	0,1

A seguir, é apresentado um fluxograma que ilustra todos os procedimentos realizados no tratamento de resíduos de análise de soluções de DQO.

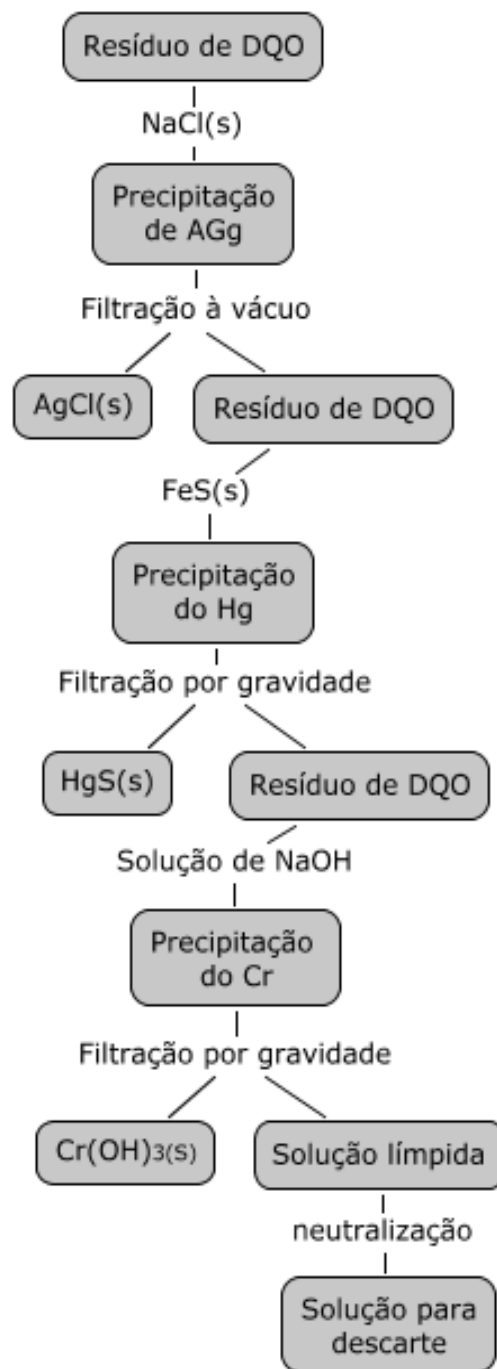


Figura 9 - Fluxograma das etapas de tratamento de resíduo gerado na análise da demanda química de oxigênio.

Apesar das vantagens apresentadas na literatura e confirmadas durante o trabalho no laboratório, a precipitação química foi considerada o método mais prejudicial ambientalmente, devido a sua geração relativamente alta de lodo, o qual necessita de disposição final adequada. Além disso, a necessidade de se lidar com uma grande quantidade de base forte (NaOH) que

apresenta alto poder corrosivo pode representar riscos para o operador do laboratório, caso este não tome os devidos cuidados.

Com relação à questão econômica, devido ao processo não ocorrer em escala industrial, os gastos com produtos químicos tendem a não ser muito elevados. Atualmente, o preço médio para aquisição da base utilizada para o preparo da solução de NaOH responsável pela precipitação do cromo é de R\$11,56 por quilo de produto. Sabendo-se que para tratar-se um litro de resíduo de solução de DQO utiliza-se, aproximadamente, 250 g de base, o gasto com base para tratar um litro de resíduo é de apenas R\$2,89.

5.2. Tratamento utilizando eletrocoagulação

Sendo um dos tratamentos alternativos propostos para o Laboratório de resíduos químicos, o tratamento por eletrocoagulação tem se mostrado muito eficiente na remoção de metais de soluções aquosas. Em um estudo realizado por Mella (2013), o tratamento por eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio chegou a remover mais de 97% do cromo presente na amostra, ao passo que com eletrodos de ferro, a remoção foi de mais de 90%. Ainda de acordo com o estudo, os eletrodos de cobre apresentaram menor eficiência quando comparados os de ferro e alumínio, removendo apenas cerca de 70% do cromo presente na amostra testada (MELLA, 2013).

Além de se apresentar como um tratamento eficiente no quesito remoção de cromo, a eletrocoagulação apresenta menores impactos ambientais, quando comparada à precipitação química, pois, por não utilizar produtos químicos na sua execução, esta não apresenta geração de lodo, não sendo necessária a preocupação com a disposição final deste. Além disso, é um processo que apresenta implementação relativamente fácil em escala laboratorial, devido à sua configuração simples, como pode ser observado na Figura 10.

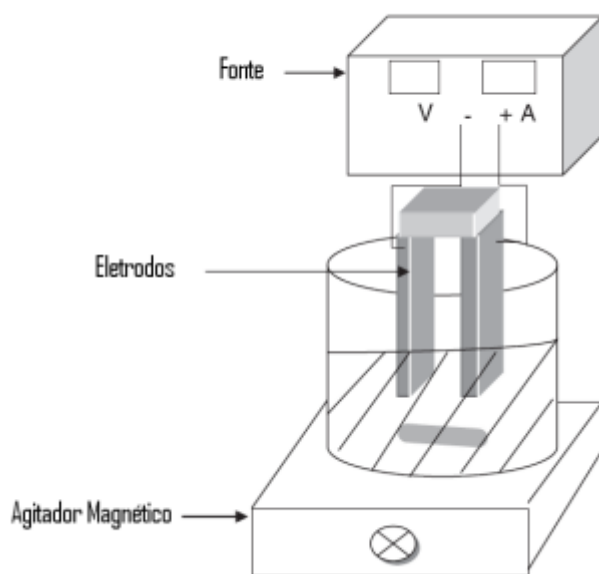


Figura 10 - Exemplo de esquema para tratamento por eletrocoagulação em escala laboratorial (fonte: Benhadji *et al.*, 2011 apud Mella, 2013).

Com relação aos custos do tratamento utilizando-se eletrocoagulação, como descrito anteriormente, este depende do consumo de energia elétrica e do desgaste dos eletrodos, os quais tiveram seus custos descritos, respectivamente, pelas equações (18) e (19). De acordo com Mella (2013), as tensões ótimas de remoção de cromo, bem como o tempo necessário de tratamento foram diferentes para cada tipo de eletrodo utilizado (ferro, alumínio e cobre), como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Tensões e tempos de tratamento ótimos para remoção de cromo

Material do eletrodo	Tensão ótima de remoção de cromo (V)	Tempo ótimo de tratamento (minutos)
Alumínio	3,0	110
Cobre	2,0	100
Ferro	2,5	100

Para estimar-se o gasto com um possível tratamento por eletrocoagulação dentro do LRQ, realizou-se uma pesquisa de mercado para obtenção de uma média do preço de aquisição

dos metais, bem como do valor da tarifa de energia elétrica média local. Esses valores estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de aquisição dos metais dos eletrodos e tarifa de energia elétrica local

Material do eletrodo	Preço do material (R\$/Kg)	Tarifa de energia (R\$/MWh)
Alumínio	6,03	271,71
Cobre	15,43	
Ferro	4,51	

Por fim, considerando-se intensidade de corrente elétrica variável, associada a voltagem da fonte a ser utilizada, pode-se estimar o custo total do tratamento utilizando eletrocoagulação, cujo valor, para cada tipo de eletrodo, está ilustrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Estimativa do custo total do tratamento para cada tipo de eletrodo

Material do eletrodo	Custo total do tratamento (R\$/m³)
Alumínio	4,40
Cobre	30,73
Ferro	8,28

A tabela 9 mostra que o valor estimado do custo do tratamento utilizando eletrocoagulação é acessível, uma vez que estes referem-se ao tratamento de 1 m³ de resíduo, ou seja, 1000 litros.

5.3. Tratamento utilizando resinas de troca iônica

Com relação ao tratamento utilizando resinas de troca iônica, como abordado anteriormente, o custo deste tratamento se deve praticamente à aquisição das resinas. Com relação à regeneração das mesmas, devido à dificuldade de se encontrar dados sobre seu custo na literatura, esse fator acabou sendo desconsiderado, como explicado anteriormente.

Para se chegar a uma média do preço para aquisição das resinas, realizou-se uma pesquisa de mercado, e o resultado desta está ilustrado na tabela 10. Para o sistema de troca

iônica, foi considerado uma associação de resina catiônica composta por ácido forte e de resina aniônica composta por base forte, da marca Purolite.

Tabela 10 - Custo de aquisição de resinas de troca iônica

Resina	Preço (R\$)
Catiônica	499 – 799
Aniônica	1.129 - 1149

Os custos mostrados na Tabela 10 referem-se a 25 litros de resina e, para se saber a quantidade de resina necessária para tratar um litro de resíduo, seria necessário um estudo de caso específico com o resíduo tratado no LRQ, o que não foi possível nesse trabalho. A princípio, sabendo-se apenas os valores de aquisição das resinas, o tratamento parece ser inviável para a realidade do laboratório.

6. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu a percepção da extrema importância da gestão dos resíduos químicos, em especial dentro dos laboratórios das IES. As análises de DQO, foco principal deste trabalho, são procedimentos que acontecem em praticamente todos os laboratórios de química das Universidades, o que confere enorme importância ao estudo das mesmas.

Verificou-se que o tratamento dos resíduos das soluções contendo cromo provenientes, principalmente, das análises de DQO, no Laboratório de Resíduos Químicos, utilizando-se o método da precipitação química é eficiente, apesar de não ser o método mais adequado do ponto de vista ambiental. Tal método se mostrou econômico do ponto de vista financeiro e de aplicação relativamente fácil, não necessitando de materiais complexos para sua realização.

Um dos métodos alternativos analisados, a eletrocoagulação mostrou-se um procedimento de implantação viável, a princípio, no laboratório de resíduos químicos, uma vez que apresenta implantação relativamente simples, eficiência alta na remoção de cromo descrita na bibliografia e custos baixos de aquisição dos metais. Além disso, do ponto de vista ambiental, tal método leva vantagem em relação à precipitação química devido a não geração de lodo. Dentre os materiais avaliados, o que se mostrou com menor custo por m^3 foi o alumínio, seguido pelo ferro e pelo cobre. Apesar de apresentar valor de aquisição menor que o alumínio, o ferro apresentou valor total maior por sofrer maior desgaste.

Vale ressaltar, ainda em relação aos valores obtidos para o custo total de tratamento para cada tipo de eletrodo, que estes podem não representar totalmente a realidade, uma vez que a corrente elétrica considerada foi a mesma utilizada no trabalho de Mella (2013). Seria necessário um estudo para avaliar a intensidade de corrente ideal para cada eletrodo no efluente do laboratório, o que não foi o foco deste trabalho. Além disso, os valores ótimos utilizados para a tensão e para o tempo de tratamento, retirados do estudo realizado por Mella (2013), podem não ser os mesmos para o efluente tratado no laboratório, uma vez que este não apresenta as mesmas características do efluente abordado no trabalho da autora. Apesar de possíveis discrepâncias, o cálculo realizado é válido para ressaltar a viabilidade econômica do método, uma vez que este possui um custo inferior ao da aquisição de produtos químicos na precipitação química.

Em relação ao segundo método alternativo analisado, o das resinas de troca iônica, foi possível observar que se trata de um método eficiente na remoção de metais de efluentes, além

de apresentar vantagens do ponto de vista ambiental, quando comparado à precipitação química, também por não gerar lodo no processo de tratamento. Além disso, o método possibilita a recuperação dos metais, assim como na eletrocoagulação, fator que se torna mais complicado no tratamento por precipitação química.

Como dito anteriormente, os custos associados ao tratamento utilizando resinas de troca iônica se devem, principalmente, à aquisição das resinas, sendo que o valor encontrado para tal aquisição foi considerado alto para a situação atual do laboratório.

A Tabela 11 apresenta uma síntese das vantagens e desvantagens apresentadas pelos métodos de tratamento analisados no presente trabalho.

Tabela 11 - Síntese das vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento abordados

Método	Vantagem	Desvantagem
Precipitação Química	Simplicidade Baixo custo	Eficiente para concentrações altas Difícil separação Produção elevada de lodo
Troca iônica	Possibilidade de recuperação dos metais	Sensibilidade à presença de partículas Custo elevado das resinas
Eletrocoagulação	Possibilidade de recuperação dos metais	Eficiente para concentrações elevadas Custo pode ser alto, dependendo do valor da energia elétrica

Por fim, considerando-se a análise teórica realizada neste trabalho, conclui-se que o método de eletrocoagulação proposto é viável para ser implementado no laboratório, sendo vantajoso dos pontos de vista ambiental e econômico. Para que tal viabilidade se confirme, é necessário um estudo realizando de fato a implementação do mesmo e avaliando os resultados do tratamento. O método de resinas de troca iônica, devido ao alto custo inicial de aquisição das resinas, foi considerado, em um primeiro momento, inviável para implementação no laboratório de resíduos químicos.

7. REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C; et al. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. Química Nova, São Paulo, v.26, n. 04, p. 602-611, 2003.

ALBUQUERQUE, Bruno Lins et al. Gestão de resíduos sólidos na Universidade Federal de Santa Catarina: Os programas desenvolvidos pela coordenadoria de gestão ambiental. In: COLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE GESTIÓN UNIVERSITARIA EN AMÉRICA DEL SUR, X., 2010, Mar del Plata.

AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbicos. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, nº 4, p. 295 304, 2006.

ARAÚJO, V.S. Gestão de resíduos especiais em universidades: estudo de caso da Universidade Federal de São Carlos. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002. Disponível em: <http://www.bdtf.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=236>. Acesso em: 10 fev. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Classificação de resíduos sólidos, Rio de Janeiro, 2004a.

BAUMANN, F.J. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline wastes. Anal.Chem., v.46, p.1336-1338, 1974.

BENDASSOLLI, J. A. et al. Gerenciamento de resíduos químicos e água servidas no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP. Química Nova, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 612-617, abr. 2003.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G., 2007, Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. Journal of Hazardous Materials, v.152, nº1, p. 423-430.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, v.38, n^o1, p.11-41, 2004.

CLAAS, I.C. e MAIA, R.A.M. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994

COMISSÃO DE RESÍDUOS (São Paulo). Resíduos Químicos. Disponível em: <http://www2.unifesp.br/reitoria/residuos/orientacao-geral/copy_of_grupo-b-residuos-quimicos>. Acesso em: 02 fev. 2016.

CONAMA - Resolução n^o 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes, complementa e altera a Resolução n^o 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União. Brasília. 2011. Disponível em: www.mma.gov.br. Acesso em: 15/03/2016.

FERREIRA, J.A. Resíduos de laboratório. In Biossegurança – uma abordagem multidisciplinar. Rio de Janeiro (RJ): FIOCRUZ (Fundação Osvaldo Cruz), 1996, 362 p.

FU, F., QI, W., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, v.92, p.407-418, 2011.

GREENBERG, A.E., CLESCERI, L.S., EATON, A.D., eds. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20^o ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1998.

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

KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W., BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chemical Engineering Journal, v.118, p. 83-98, 2006.

MELLA, Bianca. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

MMA. Mercúrio. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca/quimica/mercurio>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

OLIVEIRA, Juliana Graciela Giovannini de. Programa de gerenciamento de resíduos Químicos do CENA/USP: avaliação, ações de aperfeiçoamento e de extensão. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química na Agricultura e no Ambiente, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

RUSSEL, J. B. Química geral. São Paulo: Makron Books, 2004.

SANTOS, Fernanda Abreu dos. Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. 2013. 241 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/5496/1/000451351-Texto+Completo-0.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

SAQUETO, K.C. Estudo dos resíduos perigosos do campus de Araras da Universidade Federal de São Carlos visando a sua gestão. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SARAMENTO, Emanuela et al. Gestão de resíduos químicos em instituições de ensino superior: Melhores práticas e perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 6^o, 2015, Porto Alegre. Anais... Florianópolis: Ibeas, 2015. p. 1 - 7. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2015/I-032.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

SAWYER, C. N. E McCARTY, P. L. Chemistry for Environmental Engineering. Third ed. McGraw-Hill, 1985.

SCHMITZ, Angela Cristina. Avaliação comparativa de metodologias de análise de demanda química de oxigênio - DQO. 2004. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/87925/225492.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

SINOTI, A. L. L.; SOUZA, M. A. A. Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados. 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, 2005.

SOUZA, Karina Elias de. Estudo de um método de priorização de resíduos industriais para subsídio à minimização de resíduos químicos de laboratórios de universidades. 2005. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Urbana, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

TEIXEIRA, P. (org.). Biossegurança: uma abordagem multidisciplinar. Rio de Janeiro (RJ): FIOCRUZ (Fundação Osvaldo Cruz), 1996, 362 p.

TENORIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R., Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. Waste Management, v. 21, 637-642, 2001

VALLE, C. E. Como se preparar para as normas ISSO 14000. São Paulo (SP): Editora Pioneira (2^a Edição Atualizada), 1995, 137 p.

VOGEL, A.I. A text-book of quantitative inorganic analysis. 3.ed. London: Longman, 1971, 1216p.

VOGEL, A.I. Química Analítica Qualitativa. 5^a ed. São Paulo. Ed. Mestre Jou, 665p, 1981.

ZUCCARI, Maria Lucia. A digestão pelo calor de diluição e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes. 1996. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Energia na Agricultura, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1996.