



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

SUESLLEY GURGEL GUIMARÃES RODRIGUES

**ESTUDO DE METODOLOGIA SIMPLES PARA TRATAMENTO DO RESÍDUO DO
MÉTODO DE MOHR**

FORTALEZA

2018

SUESLLEY GURGEL GUIMARÃES RODRIGUES

ESTUDO DE METODOLOGIA SIMPLES PARA TRATAMENTO DO RESÍDUO DO
MÉTODO DE MOHR

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Químico Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R616e Rodrigues, Sueslley Gurgel Guimarães.

Estudo de metodologia simples para tratamento do resíduo do método de Mohr / Sueslley Gurgel Guimarães Rodrigues. – 2018.
53 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

Coorientação: Profa. Esp. Maria Gadelha Alves Brandão.

1. Método de Mohr. 2. Remoção da prata. 3. Remoção do Cromo. 4. Tratamento de resíduos. I. Título.
CDD 540

SUESLLEY GURGEL GUIMARÃES RODRIGUES

ESTUDO DE METODOLOGIA SIMPLES PARA TRATAMENTO DO RESÍDUO DO
MÉTODO DE MOHR

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito obrigatório para obtenção do título de Químico Industrial.

Aprovado em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr. Elisane Longhinotti (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Juliana Monteiro da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Maíra Gadelha Alves Brandão, Licenciada em Química na Uece (Orientadora Profissional); especialização em Gestão Ambiental (Unifor).

Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todo o sustento durante a vivência na universidade e em todas as adversidades e à minha família por todo o apoio e abrigo prestados durante esses anos de vida.

À professora Dra. Elisane Longhinotti por toda a orientação e direção prestados durante a realização do presente trabalho, despendendo tempo em me auxiliar.

Aos participantes da banca pelo tempo e as valiosas contribuições, em especial à Juliana Monteiro da Silva pelo maior tempo gasto com maior envolvimento em esclarecer minhas dúvidas e em dar sugestões.

Ao Laboratório de Difração de Raios – X pelas análises realizadas e também ao Pedro Martinz do Laboratório de Métodos de Análises (LABMA) pelo auxílio em levar as amostras.

Aos meus amigos por toda paciência prestada durante este tempo e, em especial, ao Samuel Lucas por também esclarecer dúvidas e dar sugestões.

Ao Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, em especial à Juliene Tomé, pelas análises realizadas.

À Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE) pelo espaço cedido e pelo estágio remunerado que me possibilitou a realização do presente trabalho.

Aos colegas de trabalho que me auxiliaram de alguma forma, seja ela também com sugestões e críticas ou com apoio emocional.

RESUMO

O presente trabalho visa o tratamento dos resíduos gerados nas análises de cloreto pelo Método de Mohr realizadas na Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), buscando uma metodologia simples, barata e rápida, visto ser necessária a adequação à realidade do órgão público. Essa análise foi escolhida para tratamento devido ao Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos que acontece a cada 3 meses, gerando um volume em litros de resíduos muito alto de prata em solução e Cr(VI) durante o ano e pelo fato de os resíduos produzidos serem potencialmente danosos para o meio ambiente, pois contém metais pesados que têm efeitos duradouros sobre os ambientes aquáticos além de, sendo um deles o cromo, terem potenciais cancerígenos para os analistas. Os resultados mostraram que a concentração de 10% do indicador de cromato utilizada na análise é maior do que a recomendada pelo Standard Methods, além de ter uma concentração além do necessário para a análise, e que a redução para 5%, ou mesmo para 1%, apresentam resultados satisfatórios na titulação sem perda significativa na precisão do método. Porém a concentração de 1% requer tratamento estatístico para avaliação da exatidão. Além disso, observou-se que o tratamento para remoção da prata em pH básico e aquecimento foi suficiente para anular as interferências que poderiam ser provocadas pela prata no tratamento do cromo, em que esse se mostrou eficiente devido ao rendimento médio de 99,52% com o uso de ácido clorídrico e etanol na redução de Cr(VI) a Cr(III) para então ser precipitado. Os resultados de absorção atômica mostraram que, apesar da eficiência da reação de redução de Cr(VI) a Cr(III) e da remoção da prata por adição de base, as concentrações finais dos metais em solução não conseguiram atender ao estabelecido pela CONAMA 430/2011, pois apresentaram uma média de 2,359 ppm e 2,407 ppm de prata restante e de 2,056 ppm e 3,033 ppm de cromo restante para as soluções de 1% e 5% respectivamente.

Palavras-chave: Método de Mohr. Remoção da Prata. Remoção do Cromo. Tratamento de Resíduos.

ABSTRACT

The present work aims at the treatment of the residues generated in the analysis of chloride by the Mohr Method carried out in the State Superintendence of the Environment of the State of Ceará (SEMACE), seeking a simple, inexpensive and fast methodology, since it is necessary to adapt to the reality of the public agency. This analysis was chosen for treatment due to the Water Resources Monitoring Program that happens every 3 months, generating a volume in liters of very high residues of silver in solution and Cr (VI) during the year and because the residues produced are potentially damaging to the environment, as it contains heavy metals that have long lasting effects on aquatic environments, in addition to being one of them chromium, have carcinogenic potential for analysts. The results showed that the concentration of 10% of the chromate indicator used in the analysis is higher than that recommended by Standard Methods, besides having a concentration beyond what is necessary for the analysis, and that the reduction to 5% or even 1 %, present satisfactory titration results without significant loss in the accuracy of the method. However, the 1% concentration requires statistical treatment to assess accuracy. In addition, it was observed that the treatment for silver removal at basic pH and heating was sufficient to negate the interferences that could be caused by silver in the treatment of chromium, which proved efficient due to the average yield of 99.52% with the use of hydrochloric acid and ethanol in reducing Cr (VI) to Cr (III) to be precipitated. The results show that despite the efficiency of the Cr (VI) to Cr (III) reduction reaction and the silver removal by base addition, the final concentrations of the metals in solution failed to meet the requirements of CONAMA 430 / 2011, as they presented an average of 2,359 ppm and 2,407 ppm remaining silver and 2,056 ppm and 3,033 ppm remaining chromium for the 1% and 5% solutions respectively.

Keywords: Mohr method. Silver Recovery. Recovery of Chromium. Waste treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotografia da SEMACE.	17
Figura 2 – Exemplificação da formação de coloides hidrofóbicos.	23
Figura 3 - Pigmento verde de Guignet utilizado em tintas.	26
Figura 4 - Esquema em blocos das etapas de manejo dos resíduos gerados.....	28
Figura 5 - Frascos de armazenagem dos resíduos do Método de Mohr.	31
Figura 6 - Etiqueta utilizada nos frascos de armazenagem dos resíduos.....	32
Figura 7 - Diluições do indicador original para avaliação do ponto de equivalência.	33
Figura 8 - Frascos para armazenamento das soluções de cromato para testes de redução.....	33
Figura 9 - Etiquetas utilizadas para armazenamento das soluções de cromato.	34
Figura 10 - Soluções de dicromato utilizadas no início da preparação da curva de calibração.	36
Figura 11 - Soluções de dicromato antes da reação de redução.....	37
Figura 12 - Soluções ao final da reação de redução do Cr(VI) a Cr(III).	37
Figura 13 - Fluxograma geral do tratamento de resíduos do Método de Mohr.	40
Figura 14 - Espectros de absorção UV-Visível da solução de cromato; a) espectro da solução C. 3D/2, b) espectro da solução C. 4D.	42
Figura 15 - Pré-tratamento para remoção da prata; a) 1% antes, b) 5% antes, c) 5% depois da adição de NaOH 6,00 mol.L ⁻¹ , d) 1% depois da adição de base, e) 5% depois do tratamento, f) 1% depois do tratamento.	47
Figura 16 – a) soluções ao final da redução, b) após o tratamento completo.....	49

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Espectro de absorvância para pH 2,0 e 12,0	25
Gráfico 2 - Curva de calibração utilizada no cálculo do rendimento e na medição de Cr(VI) restante.....	43
Gráfico 3 - Gráfico para comparação entre as reações de redução para indicador 5% e 1%.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Divisão dos grupos de resíduos conforme o tipo.	27
Tabela 2 - Sistema de cálculo dos volumes de etanol e ácido clorídrico necessários à reação de redução do Cr(VI) a Cr(III).	35
Tabela 3 - Concentrações das soluções da curva de calibração do íon dicromato. .	36
Tabela 4 - Resultados para as titulações com modificações na concentração do indicador.	41
Tabela 5 - Tabela com as concentrações e absorbâncias das diluições para a curva de calibração.	43
Tabela 6 - Concentrações das soluções para cálculo do rendimento da redução e valores do rendimento.	44
Tabela 7 - Turbidez das soluções residuais após titulação.....	46
Tabela 8 - Valores de turbidez após cada tratamento.	46
Tabela 9 - Comparações entre as concentrações em ppm de Cr(VI) no início e final da redução.	49
Tabela 10 - Resultados do absorção atômica para as soluções tratadas de 5% e 1%.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivos gerais	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1	A SEMACE	17
3.1.1	<i>GEAMO</i>	18
3.2	Método de Mohr.....	19
3.2.1	<i>Titulações de Precipitação</i>	19
3.2.2	<i>Método de Mohr</i>	19
3.3	Prata	21
3.3.1	<i>Cloreto de prata</i>	21
3.2.1.1	<i>Coloides</i>	22
3.4	Cromo.....	23
3.4.1	<i>Cromato de potássio</i>	24
3.4.2	<i>Equilíbrio químico dos íons dicromato e cromato</i>	25
3.4.3	<i>Importância na indústria de tintas</i>	26
3.5	Gerenciamento de Resíduos	26
3.5.1	<i>Importância do gerenciamento de resíduos para a SEMACE</i>	28
4	METODOLOGIA	31
4.1	Coleta e armazenamento dos resíduos	31
4.2	Tratamento da solução residual de cromato	32
4.2.1	<i>Estudo da concentração do indicador</i>	32
4.2.2	<i>Teste prévio da reação de redução de Cr(VI) a Cr(III) com indicador 10%</i>	33
4.2.3	<i>Medida da concentração restante de Cr(VI)</i>	35
4.2.3.1	<i>Rendimento da reação de redução</i>	37
4.2.4	<i>Ensaio geral do tratamento das soluções</i>	38

4.2.4.1	<i>Pré-tratamento das soluções</i>	38
4.2.4.2	<i>Tratamento do Cr(VI)</i>	38
4.2.6	<i>Fluxograma geral do tratamento</i>	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Estudo da concentração do indicador	41
5.2	Tratamento das soluções de cromato	42
5.2.1	<i>Curva de calibração</i>	42
5.2.2	<i>Rendimento da reação</i>	44
5.2.3	<i>Ensaio geral do tratamento</i>	45
5.3	Resultados da espectrometria por absorção atômica	50
5.4	Sugestões de como o tratamento pode ser adotado na SEMACE	50
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido em comunhão com a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) que tem por missão defender o meio ambiente, assegurando a melhoria da qualidade de vida das gerações presentes e futuras, e que possui diversos setores. O setor responsável pela análise das amostras enviadas é a Gerência de Análise e Monitoramento (GEAMO), que têm dois laboratórios principais, sendo estes o Físico-Químico e o Bacteriológico.

São realizadas 24 análises somente no Físico-Químico que são referentes às amostras de água enviadas de todo o estado ou de clientes particulares, sendo a quantidade de parâmetros verificados variável conforme a necessidade e a regulamentação proposta para cada amostra. Dentre essas análises são feitas alcalinidade, cloreto, cálcio, dureza, nitrito, nitrato, amônia, sulfeto, turbidez, e entre outras. Com isso, são gerados resíduos prejudiciais ao meio ambiente em algumas dessas análises, como nas amostras em que é necessária a quantificação de cloreto existente, pois é usado o Método de Mohr. Neste, o cloreto é titulado com uma solução previamente padronizada de nitrato de prata na presença de cromato de potássio, que atua como indicador, havendo a formação de cloreto de prata e cromato de prata, que é um precipitado vermelho o qual indica o final da titulação.

Esses resíduos gerados, contudo, são prejudiciais ao homem e ao meio ambiente em geral, particularmente o ambiente aquático, devido as suas composições químicas, pois contém metais pesados, sendo estes a prata e o cromo. Logo, é necessário haver tratamento dos resíduos sólidos e líquidos dessa análise bem como a otimização da mesma para a redução dos danos ambientais.

O presente trabalho tem por objetivo o tratamento da solução sobrenadante de íons cromato gerada pelo Método de Mohr, em que é utilizado cromato de potássio 10% como indicador, para conseqüente remoção do cromo, e também a remoção da prata, dando sugestões de possíveis meios para que a metodologia se adeque à SEMACE, de forma simples e barata, para que, assim, torne-se uma prática frequente. Além da otimização da análise para a redução de

gastos dos reagentes e da geração de solução sobrenadante concentrada de íons cromato.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Tratar os resíduos gerados na análise de cloreto pelo Método de Mohr.

2.2 Objetivos específicos

- Tratar a solução sobrenadante concentrada em íons cromato;
- Remover a prata existente em solução;
- Remover o cromo existente em solução;
- Sugerir meios de adequação da metodologia à SEMACE.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A SEMACE

O órgão foi criado a partir da extinção da Superintendência do Desenvolvimento do Estado do Ceará (Sudec), órgão anterior que atuou durante 25 anos com três departamentos, sendo esses o Socioeconômico, de Desenvolvimento Microrregional e de Recursos Naturais. A Sudec foi extinta a partir da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981 (D.O.U. de 2.9.1981) que instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente, passando os órgãos estaduais de meio ambiente a terem responsabilidades por seus próprios territórios, sendo assim, criada a SEMACE em 1987 (SEMACE, 2010).

Estava vinculada, desde a sua criação até três de novembro de 1999, à Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente (SDU) e devido a alterações em outras leis, houve troca nas ligações existentes, passando, em 2015, a ser vinculada à Secretaria do Meio Ambiente (Sema), sendo hoje uma autarquia que tem por responsabilidade executar a Política Ambiental do Estado do Ceará, integrando o Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama) (SEMACE, 2010).

A SEMACE tem por missão “defender o meio ambiente, assegurando a melhoria da qualidade de vida das gerações presentes e futuras”, sendo o marco atual da gestão “assegurar a integridade ambiental necessária à sustentabilidade dos recursos naturais e à qualidade de vida”. Tem por pilares principais o licenciamento, o monitoramento e a fiscalização. Para isso, ela conta com vários setores, dentre eles está a GEAMO em que são realizadas as análises das amostras nos laboratórios (SEMACE, 2010).

Figura 1 - Fotografia da SEMACE.



Fonte: Autor.

3.1.1 GEAMO

A Gerência de Análise e Monitoramento (GEAMO) é o setor responsável pelos programas de monitoramento das amostras de água enviadas à SEMACE, sendo alguns deles o Programa de Balneabilidade das Praias, Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos, Programa Fumaça Negra e Programa de Auto Monitoramento das Indústrias (SEMACE, 2010).

Todas as análises são realizadas em três laboratórios, sendo eles o Laboratório Bacteriológico, o Laboratório Físico-Químico e o Laboratório de Absorção Atômica e Cromatografia, em que essas podem ser de efluentes e de água necessárias ao licenciamento ambiental, especialmente nos processos de emissão e renovação de licenças (SEMACE, 2010).

Maiores impactos ambientais são esperados com o crescimento urbano, social e econômico existentes, sendo as atividades da GEAMO ferramentas importantes no controle e na avaliação da qualidade ambiental do estado. Um dos programas mais frequentes é o Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos que acontece a cada três meses, possuindo 101 pontos de coleta, aproximadamente, distribuídos nas 11 bacias hidrográficas, sendo estas Alto Jaguaribe, Salgado, Banabuiú, Médio Jaguaribe, Baixo Jaguaribe, Acaraú, Coreaú, Curu, Parnaíba, Metropolitana e Litoral, e tem por objetivo mostrar o diagnóstico ambiental dos principais rios do Ceará e seus afluentes (SEMACE, 2010). Esse obedece ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005, e os parâmetros avaliados são salinidade, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, cor, turbidez, clorofila "a", , condutividade, cloreto, entre outros. Diante disso, uma das análises em que há maior geração de resíduos é a da quantificação de íons cloreto, visto que é utilizado o Método de Mohr. Fazendo-se uma estimativa, caso fossem coletados os 93 pontos, e em cada análise fossem utilizados pelo menos 5,0 mL da solução titulante para cada 50,0 mL de amostra titulada, seriam produzidos 5,20 L de resíduos cada vez que o programa acontecesse e, como o período de coleta é a cada três meses, seriam gerados, por ano, 20,83 L. Sendo assim, em cinco anos seriam produzidos 104,16 L de resíduos que incluem cromo e prata.

3.2 Método de Mohr

3.2.1 Titulações de Precipitação

As titulações de precipitação, de acordo com Skoog *et al.* (2015),

[...] são baseadas em reações que produzem compostos iônicos de solubilidade limitada. A titrimetria de precipitação é uma das mais antigas técnicas analíticas, datando de meados de 1800. A velocidade lenta na qual a maioria dos precipitados se forma, entretanto, limita o número de agentes precipitantes que podem ser usados nas titulações e eles podem ser contados nos dedos. [...] o reagente de precipitação mais largamente usado e importante, o nitrato de prata, que é usado para a determinação de halogênios, ânions semelhantes aos halogênios, mercaptanas, ácidos graxos e vários ânions inorgânicos divalentes. As titulações com nitrato de prata são algumas vezes chamadas de titulações argentométricas. (SKOOG *et al.*, 2015, 9 ed., p. 405).

Dentre essas volumetrias, existe o Método de Volhard, em que os íons prata são titulados com uma solução padrão de tiocianato sendo usado como indicador o Fe(III), visto que o complexo $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}_{(\text{aq})}$ apresenta uma coloração vermelha. Além disso, esse método pode ser utilizado, também, em retrotitulação. Tem-se, em conjunto, o Método de Mohr, objeto de estudo deste trabalho, em que os íons cloreto, brometo e cianeto são titulados com a solução padrão de nitrato de prata, sendo usado como indicador o cromato de sódio ou potássio que apresenta coloração amarela natural e, na presença de excesso de prata em solução, coloração vermelho tijolo devido à formação de cromato de prata, e o Método de Fajans, sendo um método que utiliza um indicador de absorção, composto orgânico que adsorve ou desorve na superfície do precipitado formado (SKOOG, 2015).

3.2.2 Método de Mohr

As soluções titulantes das volumetrias de precipitação são específicas, reagindo seletivamente com o analito, sofrendo competição com o indicador. Logo, os íons prata (I) em solução reagem com os íons cloreto, ou com os íons cromato ao final da titulação, na formação dos respectivos precipitados (SKOOG, 2015).

Pelas solubilidades dos sais $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$ e $\text{AgCl}_{(\text{s})}$, é possível verificar que o cloreto de prata é menos solúvel do que o cromato de prata, precipitando primeiro.

Esse fato torna possível o uso do cromato como indicador, visto que sua precipitação somente ocorrerá com excesso de titulante quando todos os íons $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ tiverem sido consumidos.



$$K_{\text{ps}} = 1,10 \times 10^{-12}$$



$$K_{\text{ps}} = 1,80 \times 10^{-10}$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}} = 6,50 \times 10^{-5}$$

$$S_{\text{AgCl}_{(\text{s})}} = 1,34 \times 10^{-5}$$

$$(S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}})/(S_{\text{AgCl}_{(\text{s})}}) = (6,50 \times 10^{-5})/(1,34 \times 10^{-5})$$

$$(S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}})/(S_{\text{AgCl}_{(\text{s})}}) = 4,85$$

Logo, vê-se que a solubilidade de cromato de prata é 4,85 vezes maior que a de cloreto de prata, mostrando que a precipitação do mesmo ocorre somente com excesso de nitrato de prata.

Devido à formação do cromato de prata, é possível verificar o ponto de equivalência com a mudança da cor amarela da solução para vermelho ou laranja. Além disso, como o cloreto de prata permanece na fase coloidal, a dispersão do precipitado vermelho se torna mais efetiva, pois também se apresenta em suspensão, facilitando a avaliação do analista. Porém, deve-se ter um cuidado especial com as amostras que estão sendo tituladas, visto que o pH ideal para que a titulação ocorra está entre 6,5 e 10,5, pois em $\text{pH} < 6,5$ o cromato perde sua função como indicador devido à formação de íons dicromato e em $\text{pH} > 10,5$ pode haver a precipitação de prata na forma de $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ (SUAREZ, 2013).

Contudo, como a mudança de coloração da solução acontece devido à formação do cromato de prata de cor vermelho tijolo em meio a uma solução coloidal, é possível que seja utilizado um volume maior de solução titulante do que o necessário para que seja atingido o ponto de equivalência, visto que há uma quantidade de precipitado a ser formada necessária para que o olho humano

consiga visualizar a mudança de cor, existindo, conseqüentemente, um erro no resultado final da análise. Sendo assim, faz-se necessária a preparação de um branco com solução de água deionizada e carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo titulada até que haja semelhança entre a cor do branco e a cor da amostra titulada para que o volume gasto no branco seja subtraído do volume final do resultado (SUAREZ, 2013).

Devido às quantidades de análises de cloreto realizadas, é gerada uma quantidade elevada de resíduos ao final das mesmas, sendo esses tóxicos para o ser humano e o ambiente aquático, visto que há prata e cromo em solução, que são metais pesados envolvidos na análise, sendo importante conhecer suas características, pois esse estudo auxilia na percepção da importância do tratamento dos mesmos bem como dos meios que possam ser utilizados para esse fim.

3.3 Prata

A solução titulante do Método de Mohr é o nitrato de prata, sendo um sal que possui prata em sua constituição, em que esse metal é branco, dúctil e maleável que funde a $960,5^\circ\text{C}$. Quando em solução forma íons monovalentes e incolores. É insolúvel em ácido clorídrico, sulfúrico diluído e nítrico diluído, porém, pode dissolver-se nesses ácidos quando concentrados (VOGEL, 1981). Costuma ser um metal inerte e seu estado de oxidação mais estável é Ag(I) , sendo um exemplo de sal formado o cloreto de prata, justamente um dos resíduos formados na quantificação de cloreto (HOUSECROFT, 2013).

3.3.1 Cloreto de prata

O cloreto de prata é um sólido branco, na forma de pó, inodoro e cuja liberação para o meio ambiente deve ser evitada, pois é muito tóxico para ambientes aquáticos com efeitos duradouros (ROTH, 2017).

É um sal que pode estar presente na forma coloidal quando em solução, formando um coloide hidrofóbico, de coeficiente de solubilidade baixo ($k_{ps} = 1,8 \times 10^{-1}$), sendo insolúvel em água (KOTZ, 2010).

3.2.1.1 Coloides

Segundo Kotz (2010), as soluções, como misturas homogêneas, possuem somente uma fase e não deve ser observada nenhuma decantação de soluto, pois os mesmos estão na forma de íons ou moléculas pequenas. Porém, existem também as suspensões, em que o soluto permanece visivelmente disperso em solução, cuja decantação acontecerá de forma gradual. Além disso, também existem os coloides, que podem ser definidos como “[...] dispersões coloidais, chamadas também de coloides, representam o estado intermediário entre uma solução e uma suspensão” (KOTZ, 2010, p. 601).

O estado coloidal pode ser definido como soluções de partículas que variam entre 0,20 μm e 5,0 nm, não sendo possível retê-las em papéis de filtro comuns, que apresentam o *efeito Tyndall*, ou seja, a dispersão de luz quando os feixes passam através de uma solução. Esta dispersão é turva sem que seja observada a formação de precipitado (VOGEL, 1981).

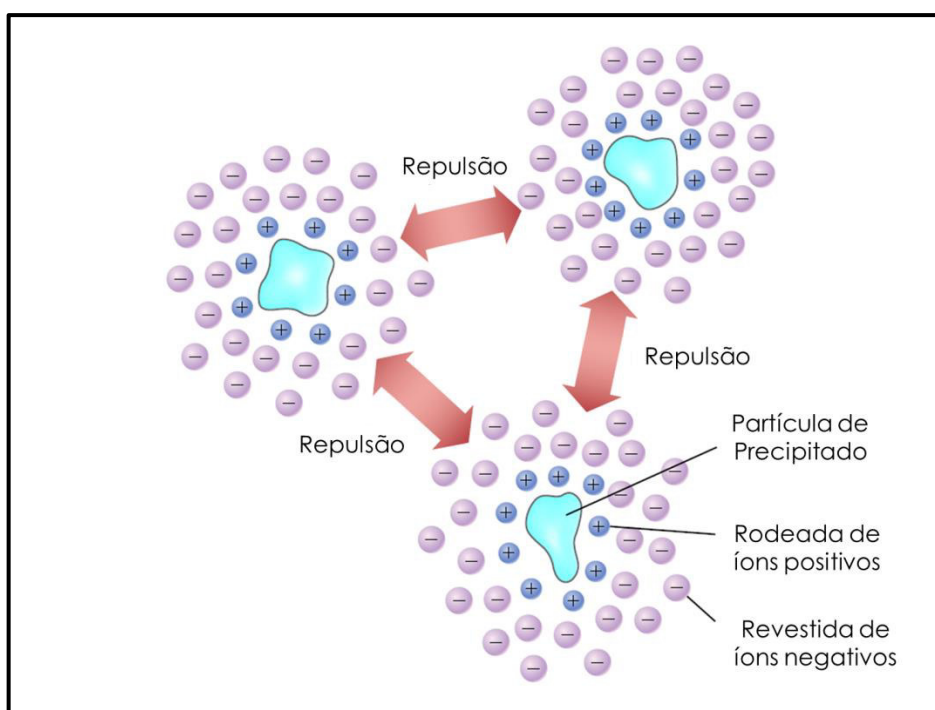
Os coloides são classificados de acordo com o estado da fase dispersa e do meio dispersante. [...] Os coloides com água como o meio dispersante podem ser classificados como hidrofóbicos ou hidrofílicos. Em um coloide hidrofóbico existem somente forças atrativas fracas entre a água e a superfície das partículas coloidais. Exemplos são dispersões de metais e de sais quase insolúveis em água. Quando compostos como AgCl se precipitam, o resultado é, com frequência, uma dispersão coloidal. A reação de precipitação ocorre muito rapidamente para que os íons agrupem-se de longas distâncias e formem cristais grandes; então os íons agregam-se para formar partículas pequenas que permanecem suspensas no líquido (KOTZ, 2010, p. 603).

No momento da precipitação de coloides hidrofóbicos, as partículas, que estão distantes umas das outras, adsorvem íons positivos, quando estes estão em concentração substancial, atraídos pelos íons negativos da superfície, tornando-as positivamente carregadas. Em seguida, os cátions adsorvidos atraem ânions existentes na solução, formando uma segunda camada negativamente carregada que impede o agrupamento daquelas para a formação de partículas maiores, como mostrado na Figura 2. No caso de coloides hidrofílicos, estes são atraídos por moléculas de água, pois geralmente apresentam grupamentos hidroxila (-OH) ou amino (-NH₂), formando, conseqüentemente, ligações de hidrogênio, estabilizando, por fim, o coloide (KOTZ, 2010).

Além de sais insolúveis, como citado anteriormente, soluções coloidais também podem ser formadas a partir de metais pesados dispersos. Um exemplo de é o sol de prata, sendo este muito importante devido às aplicações da prata coloidal.

Soluções de sós de prata (isto é, dispersões coloidais de Ag em solução aquosa) têm alguma aplicação como agentes bactericidas. O agente ativo é o Ag^+ , que interrompe o metabolismo das bactérias. Um sol de prata possui uma grande área, e a oxidação pelo O_2 atmosférico ocorre em certa extensão produzindo Ag_2O . Embora este seja apenas levemente solúvel em água, a concentração de Ag^+ em solução é suficiente para prover os efeitos bactericidas necessários. (HOUSECROFT, 2013, p. 178).

Figura 2 – Exemplificação da formação de coloides hidrofóbicos.



Fonte: Kotz, 2010.

3.4 Cromo

O cromo é um metal branco e cristalino. Seu ponto de fusão é aos 1765°C e é solúvel em ácido clorídrico, formando íons Cr(II) na ausência de oxigênio e Cr(III) na presença de oxigênio (VOGEL, 1981). Seus principais estados de oxidação são +6, +3 e +2, sendo conhecidos, também, alguns compostos de Cr(V) e Cr(IV) , porém são instáveis devido ao desproporcionamento. O Cr(0) pode ser estabilizado por ligantes π receptores como $\text{CN}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ (HOUSECROFT, 2013).

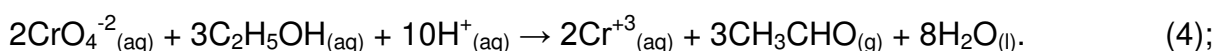
3.4.1 Cromato de potássio

O indicador utilizado no Método de Mohr é o cromato de potássio, que se trata de um sólido amarelado, inodoro que funde a 985°C, é usado como reagente para análises, em especial, como indicador no Método de Mohr. Deve-se ter um cuidado especial com esse reagente, pois pode provocar irritações ou ulcerações na pele devido ao poder oxidante do Cr(VI), reações alérgicas, mutagênese em células germinativas, câncer e também é perigoso para o ambiente aquático (MERCK, 2017).

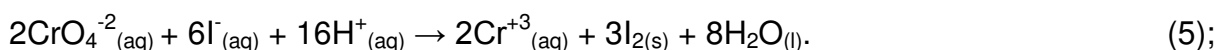
Tendo prévio conhecimento dos malefícios do Cr(VI), é estabelecido pela CONAMA, na resolução N° 357/2005, atualmente complementada e alterada pela resolução N° 430/2011, os valores máximos de concentração em que se pode ser lançado cromo nesse estado de oxidação nos ambientes aquáticos, sendo 0,1 ppm para Cr(VI) e 1,0 ppm para Cr(III), sendo necessária a remoção do cromo das soluções. Isso pode ser feito através da redução de Cr(VI) à Cr(III) para que o metal seja, então, precipitado. Além disso, os complexos de Cr(III) costumam ser cineticamente inertes (HOUSECROFT, 2013).

Existem diferentes métodos para a redução de Cr(VI) (VOGEL, 1981), sendo alguns deles,

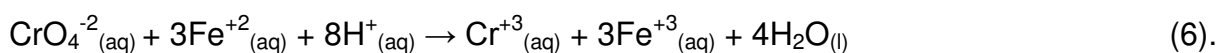
a) etanol na presença ácido mineral, reduzindo o cromato lentamente a frio ou rapidamente a quente:



b) iodeto de potássio na presença de ácido mineral diluído:



c) sulfato de ferro (II) na presença de ácido mineral:



Na análise de cloreto, em especial, o pH das soluções que estão sendo avaliadas deve ser controlado, pois, para o Cr(VI), existe um equilíbrio químico,

entre os íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e cromato (CrO_4^{2-}) em solução, que é dependente da concentração hidrogeniônica.

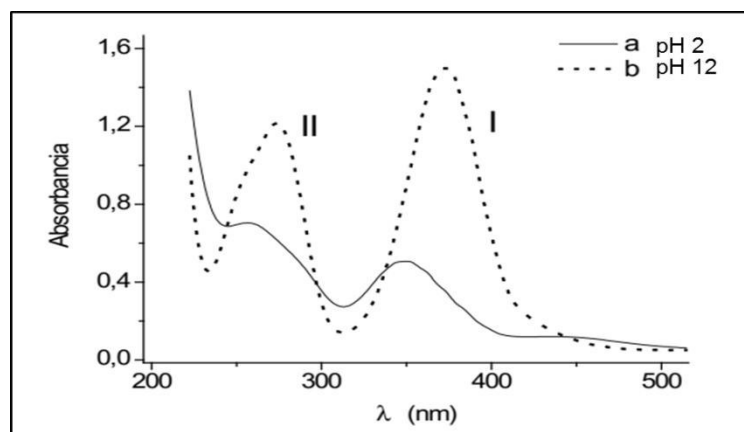
3.4.2 Equilíbrio químico dos íons dicromato e cromato

O equilíbrio químico entre os íons dicromato e cromato pode ser regido pelo pH, visto que a acidez da solução desloca seu equilíbrio no sentido de produção de íons dicromato e isto pode ser verificado via Espectrofotometria UV-Visível, sendo:

A curva espectrofotométrica para o íon em pH 2,0 é caracterizada por apresentar um par de picos bem definidos em valores de λ 350 nm (pico I) e 256 nm (pico II). Em valor de pH 12,0 o pico (I) desloca-se para comprimentos de onda mais longos (λ 373 nm); efeito similar também é observado para o pico (II) no qual o deslocamento ocorre para λ 273 nm. Em adição, três pontos isoabsortivos são observados em λ 337 nm, 297 nm e 244 nm. Este comportamento é indicativo de um processo de conversão entre os íons cromato e o dicromato (COSTA, 2010, p. 157).

Sendo assim, o íon cromato é caracterizado por ser predominante em meio básico, apresentando bandas nos comprimentos de onda 373 nm e 273 nm, enquanto que o íon dicromato é predominante em meio ácido com bandas em 350 nm e 256 nm. Além disso, de acordo com Costa (2010), entre os valores de pH 5 e 7 existe a conversão entre cromato e dicromato, evidenciando de forma mais nítida o equilíbrio existente entre os dois, sendo que para pH com valores menores do que 5 a espécie é $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e para pH com valores maiores ou iguais a 7 a espécie é CrO_4^{2-} (COSTA, 2010). No Gráfico 1 é mostrado o espectro para as duas espécies, sendo a curva (a) para pH 2,0 e a curva (b) para pH 12,0.

Gráfico 1 - Espectro de absorvância para pH 2,0 e 12,0



Fonte: Costa, 2010.

3.4.3 Importância na indústria de tintas

Apesar dos malefícios causados pelo cromo em solução, o metal tem utilidades industriais diversas, em que, diferentemente do Cr(VI), o Cr(III) possui diversas aplicações e é menos danoso ao meio ambiente. Um exemplo é o óxido de cromo, que pode ser obtido pela combinação do cromo e do oxigênio em altas temperaturas, sendo esse um semicondutor e antiferromagnético, comercialmente utilizado em abrasivos e é um importante pigmento verde empregado em tintas, chamado de verde de Guignet (HOUSECROFT, 2013). O pigmento também pode ser obtido pela equação 7 sob aquecimento.



Figura 3 - Pigmento verde de Guignet utilizado em tintas.



Fonte: Autor.

3.5 Gerenciamento de Resíduos

Tendo conhecimento dos resíduos gerados pelo Método de Mohr, é necessário saber da importância e dos meios de se gerenciar resíduos. De acordo com a RDC 222 de 2018 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), deve-se dispor de manejo correto de resíduos produzidos no meio de trabalho para minimizar a produção dos mesmos e para proporcionar um encaminhamento seguro, tendo como objetivo a preservação da saúde pública, do meio ambiente e dos recursos naturais. Para isso, pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, deve-se manipular, acondicionar, armazenar, coletar, transportar, reutilizar, reciclar ou dar destinação final aos resíduos de acordo com a regulamentação estabelecida. Os

resíduos são divididos em cinco grupos diferentes, sendo os químicos alocados no grupo B, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Divisão dos grupos de resíduos conforme o tipo.

GRUPO	CARACTERÍSTICA	
A	Infectantes	Resíduos contendo substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente.
B	Químicos	
C	Radioativos	
D	Comuns	
E	Perfurocortantes	

Fonte: ANVISA.

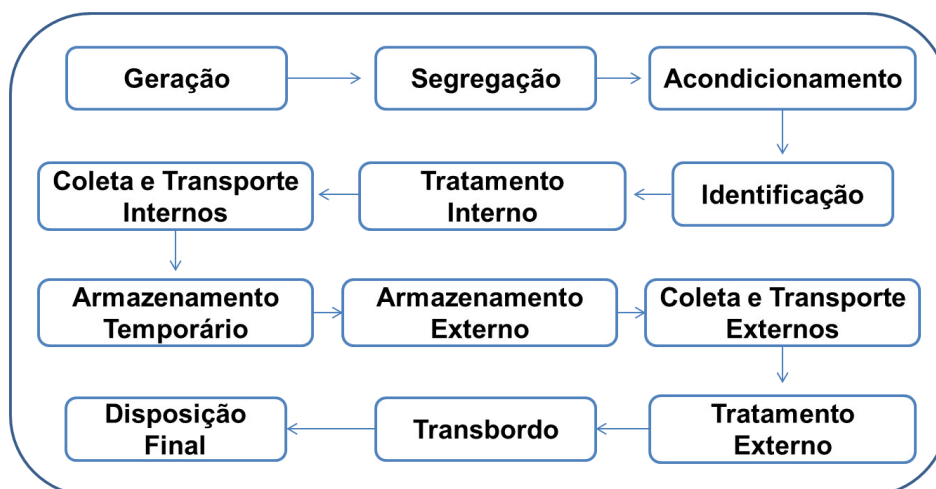
Fazem parte dos resíduos químicos:

- a) produtos hormonais, antimicrobianos, citostáticos e antineoplásicos;
- b) imunomoduladores, digitálicos, antirretrovirais e os resíduos e insumos farmacêuticos de medicamentos;
- c) resíduos de saneantes, desinfetantes, resíduos contendo metais pesados, reagentes para laboratório, inclusive os recipientes contaminados por estes;
- d) efluentes de equipamentos automatizados e de processadores de imagem;
- e) demais produtos considerados perigosos, conforme classificação da NBR 10.004/2004 dependendo de suas características inflamável, poder corrosivo, reatividade e toxicidade.

Levando em consideração os tipos de resíduos produzidos, são realizadas as etapas de manejo, conforme mostrado na Figura 4.

Sendo importante salientar que, sempre que possível, devem ser verificadas formas de minimizar a geração de resíduos, especialmente os perigosos, pois isso diminui os riscos devido à exposição aos mesmos bem como os gastos com o gerenciamento. Para isso, podem ser analisadas possíveis mudanças de processos ou de reagentes utilizados, estudos para reutilização e recuperação desses resíduos e redução da quantidade ou frequência de uso dos reagentes em questão.

Figura 4 - Esquema em blocos das etapas de manejo dos resíduos gerados.



Fonte: Documento Manejo de Resíduos Químicos da Comissão de Gerenciamento de Resíduos.

Além disso, é imprescindível que sejam levadas em consideração as características de cada resíduo para que haja acondicionamento e manuseio adequado, devendo existir o uso de Equipamento de Proteção Individual (EPI's) sempre que necessário. Sendo, portanto, avaliados os tipos de recipientes ideais, a identificação necessária para os frascos, contendo símbolos que sinalizem o grau de periculosidade inerente aos resíduos, que evidenciem quais as substâncias presentes ou quais delas se encontram em maiores concentrações.

3.5.1 Importância do gerenciamento de resíduos para a SEMACE

Tendo em vista que o gerenciamento se trata da minimização, do armazenamento e do destino ou tratamento dos resíduos, esse é benéfico para a empresa e para o meio ambiente, visto que, a minimização dos resíduos implica em mudanças de ou otimização de métodos já existentes que possam usar menores quantidades de reagentes. Por consequência, pode haver maior economia devido à redução com gasto de produtos químicos ou o uso de reagentes mais baratos e até mais seguros para os analistas de laboratório. Essa segurança também é essencial para o ambiente de trabalho, pois são evitados acidentes ou danos à saúde devido à exposição prolongada de determinados produtos químicos, ainda que sejam utilizadas as EPI's.

A importância de se tratar os resíduos do Método de Mohr está intrínseca às propriedades dos metais pesados presentes nas soluções residuais ou nos

precipitados gerados, classificando-os, por consequência, no item c dos resíduos químicos, especialmente com relação ao cromo, pois, de forma geral, os compostos de ocorrência natural apresentam o metal no estado de oxidação +3 enquanto que os produzidos industrialmente o estado +6. De acordo com Costa (2010), o Cr(VI) tem maior facilidade para atravessar a membrana plasmática celular, sendo prontamente incorporado aos eritrócitos,

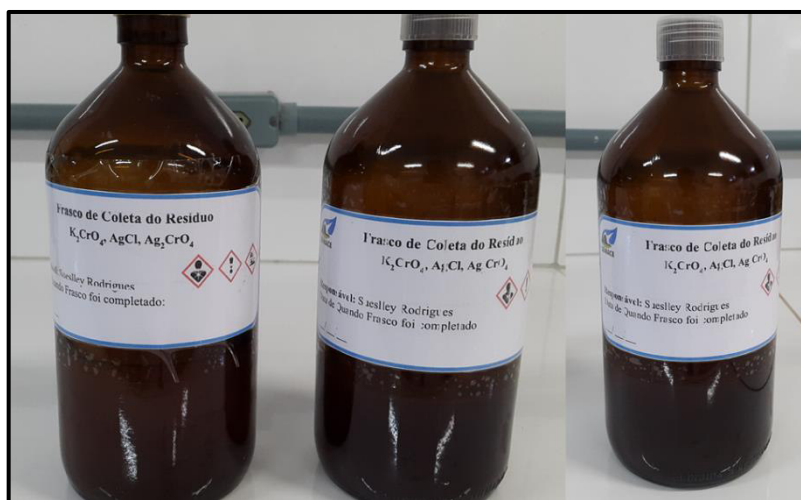
O Cr+6 penetra facilmente nas células, enquanto o Cr⁺³ pode ser absorvido por difusão passiva ou fagocitose. Uma vez absorvido, o Cr é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos. O Cr+3 liga-se as proteínas séricas, enquanto o Cr+6 é prontamente incorporado pelos eritrócitos através de difusão passiva nas células, com posterior ligação com a globina. O Cr transportado pelo sangue concentra-se, principalmente, no fígado, rins, baço e pulmões. A população em geral está exposta ao Cr pela inalação do ar ambiental, ingestão de água e alimentos contaminados e exposição ocupacional. O espectro dos efeitos tóxicos promovidos pelos Cr(VI) inclui a sua ação carcinogênica para o homem, atribuídas às dermatoses, ulcerações, perfuração do septo-nasal, rinite atrófica e lesões renais. Por outro lado, o Cr(III) atua no metabolismo do colesterol, de ácidos graxos e da glicose (COSTA, 2010, p. 158).

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta e armazenamento dos resíduos

As amostras de resíduos das análises de cloreto foram armazenadas, com o auxílio de um funil de vidro, em frascos escuros, para evitar o efeito da luz sob o material fotossensível. Os recipientes foram devidamente lavados com água destilada e foram feitas etiquetas próprias para que os mesmos não fossem confundidos com reagentes ou frascos que poderiam ser utilizados em outras análises ou coleta de amostras da SEMACE, como mostrado na Figura 5¹.

Figura 5 - Frascos de armazenagem dos resíduos do Método de Mohr.

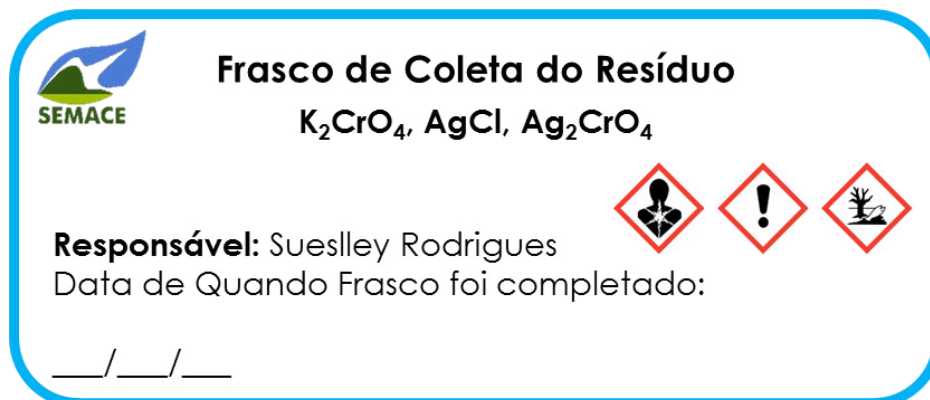


Fonte: Autor.

As etiquetas possuíam o objetivo do frasco, ou seja, armazenamento de resíduos, os compostos presentes, o nome do responsável pelas análises e pela coleta dos resíduos, o símbolo da SEMACE e imagens de risco que foram retiradas das próprias fichas de segurança de cada reagente utilizado bem como dos produtos residuais gerados durante a análise, como mostrado na Figura 6.

¹ Os frascos escuros utilizados para a armazenagem dos resíduos foram obtidos a partir de frascos de reagentes antigos vazios que não tinham mais utilidade ou de uso para coleta de algumas amostras, visto que, certas análises precisam ser feitas sem a interferência da luz.

Figura 6 - Etiqueta utilizada nos frascos de armazenagem dos resíduos.



Fonte: Autor.

4.2 Tratamento da solução residual de cromato

4.2.1 Estudo da concentração do indicador

Foi realizado um estudo da concentração necessária de indicador que seria adicionado às titulações para que fosse observado o ponto final. O estudo utilizou as concentrações mostradas na Tabela 3 até C. 4D e, também, a concentração indicada de 5% pelo Standard Methods (APHA, 2012), sem a adição do HCl 6,00 mol.L⁻¹, e foram realizadas titulações de forma qualitativa, visto que a solução de nitrato 0,01421 mol.L⁻¹ de prata preparada não foi previamente padronizada.

Para isso, foram colocados 20,0 mL de água fornecida pela CAGECE em erlenmeyers, previamente lavados com água ultrapurificada, com 30,0 mL de água ultrapura para que fossem formados os 50,0 mL utilizados na metodologia original. Em seguida, foram adicionados 1,0 mL do indicador em suas diferentes concentrações e as titulações foram feitas em duplicata para cada concentração em avaliação. Foi realizada titulações também com o indicador 10% original para verificar quão diferente poderia ser o resultado para as outras concentrações diluídas. A Figura 7 mostra as diferentes soluções.

Figura 7 - Diluições do indicador original para avaliação do ponto de equivalência.



Fonte: Autor.

4.2.2 Teste prévio da reação de redução de Cr(VI) a Cr(III) com indicador 10%

As amostras para os testes iniciais para a redução de Cr(VI) foram coletadas a partir das soluções originais do resíduo armazenadas em frascos especiais de polietileno devidamente lavados e etiquetados com a fórmula molecular do componente principal presente, o símbolo da SEMACE e as figuras de alerta retiradas da ficha de segurança do composto, como mostra a Figura 8. As etiquetas utilizadas são mostradas na Figura 9.

Figura 8 - Frascos para armazenamento das soluções de cromato para testes de redução.



Fonte: Autor.

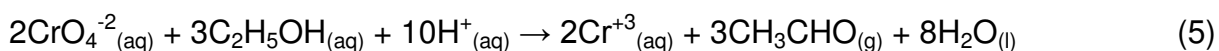
Figura 9 - Etiquetas utilizadas para armazenamento das soluções de cromato.



Fonte: Autor.

Para a redução do Cr(VI), foram preparadas uma solução de ácido clorídrico $6,00 \text{ mol.L}^{-1}$ e outra de etanol $8,57 \text{ mol.L}^{-1}$. Essas concentrações foram preparadas apenas para se reduzir o gasto com o reagente bruto, tendo sido feitas diluições 1:1, reduzindo, portanto, pela metade, a concentração inicial de cada um.

Para o cálculo dos volumes que deveriam ser adicionados, foi avaliada a reação de redução do Cr(VI) mencionada no item a da subseção 3.3.1:



Utilizando a proporção 2: 3: 10 para o cromato, o etanol e o ácido, respectivamente, foi calculado o volume necessário de cada reagente para que fosse obtido Cr(III). Abaixo são mostrados os cálculos para 5,0 mL de solução residual de cromato, sendo considerada a molaridade do cromato como $0,60 \text{ mol.L}^{-1}$.

Assim, para o CrO_4^{2-} :

$$\text{Quantidade de matéria} = (0,60 \text{ mol.L}^{-1} \times 5,0 \text{ mL})/1000 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pela proporção de 2 mols de cromato para 3 mols de etanol, tem-se que para etanol:

$$\text{Quantidade de matéria} = (0,003 \text{ mol}/2) \times 3 = 4,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Sendo a concentração de etanol $8,565 \text{ mol.L}^{-1}$

$$V_{\text{etanol}} = (4,50 \times 10^{-3} \text{ mol}/8,565 \text{ mol.L}^{-1}) \times 1000 = 0,53 \text{ mL}$$

Este raciocínio também foi utilizado para o cálculo do ácido clorídrico e para outros volumes de soluções residuais destinadas à recuperação. A Tabela 2

apresenta os dados obtidos, para diferentes volumes, seguindo-se o mesmo raciocínio apresentado acima.

Após a adição dos reagentes, as soluções foram deixadas em repouso durante 24h, visto a reação ser lenta, no sentido de evitar o uso do calor como forma de acelerar a reação, minimizando, assim, os gastos com energia.

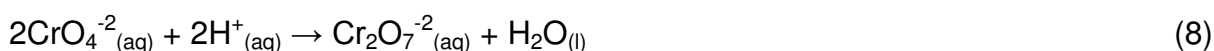
Tabela 2 - Sistema de cálculo dos volumes de etanol e ácido clorídrico necessários à reação de redução do Cr(VI) a Cr(III).

Volumes Necessários Para a Reação de Redução de Cr(VI)		
$2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + 10\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
V. CrO_4^{2-} (mL)	V de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (mL)	V de H^+ (mL)
X	$\frac{(((0,6 \cdot X)/1000)/2) \cdot 3/8,565 \cdot 1000}{1}$	$\frac{(((0,6 \cdot X)/1000)/2) \cdot 10/6 \cdot 1000}{1}$
5,0	0,5	2,5
10,0	1,1	5,0
15,0	1,6	7,5
20,0	2,1	10,0

Fonte: Autor.

4.2.3 Medida da concentração restante de Cr(VI)

Foi preparada uma curva de calibração de íons dicromato para avaliar o residual de íons $\text{Cr}^{6+}(\text{aq})$ na solução. A curva foi baseada no íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ visto que, na reação de redução, todos os íons $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ são convertidos em dicromato devido à acidificação da solução, como mostra a equação 8.



A fim de tornar viável que a matriz da análise fosse semelhante às amostras reais, as soluções de dicromato foram preparadas a partir da solução bruta do indicador cromato de potássio utilizado nas titulações de íons cloreto². Para isso, foram retirados 5,0 mL da solução do indicador e aferidos a 50,0 mL em balão volumétrico e esse processo foi realizado até a 5ª diluição.

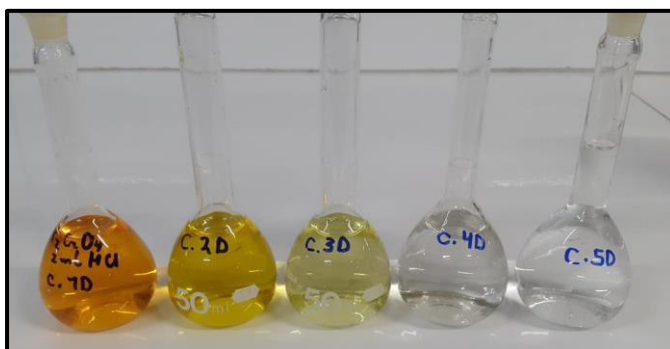
² O termo matriz se refere ao ambiente do analito, ou seja, a todos os componentes presentes na amostra em conjunto do analito, devendo ser levado em consideração na preparação do branco e de soluções padrão para reduzir os erros inerentes à mesma (SKOOG, 2015).

Em todos os balões volumétricos foram adicionados 2,0 mL de HCl 6,00 mol.L⁻¹, também utilizado na reação de redução para que houvesse garantia de que a espécie predominante seria Cr₂O₇⁻²_(aq), tendo em vista que a adição de ácido no equilíbrio químico da equação 8 provoca um deslocamento no sentido da produção de dicromato e água. As soluções são mostradas na Figura 10 e a Tabela 3 apresenta os valores das concentrações.

Inicialmente, foi a varredura de 200 nm a 1000 nm utilizando o espectrofotômetro UV-Visível DR 5000 da marca Hach para encontrar o comprimento de onda com maior absorbância para o íon Cr₂O₇⁻²_(aq). Para o branco da leitura foram retirados 2,0 mL da solução HCl 6,00 mol.L⁻¹ e aferidos à 50,0 mL.

Foram feitas as varreduras de todas as diluições preparadas, buscando-se aquelas que fossem adequadas para que fosse obedecida a lei de Lambert Beer.

Figura 10 - Soluções de dicromato utilizadas no início da preparação da curva de calibração.



Fonte: Autor.

Tabela 3 - Concentrações das soluções da curva de calibração do íon dicromato.

DILUIÇÕES PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO		
Nome	Concentração (ppm)	V de H ⁺ (mL)
Original	1,00E+05	2,0
C. 1D	1,00E+04	2,0
C. 2D	1,00E+03	2,0
C. 3D	1,00E+02	2,0
C. 4D	1,00E+01	2,0
C. 5D	1,00E+00	2,0

Fonte: Autor.

4.2.3.1 Rendimento da reação de redução

Para o cálculo do rendimento da reação utilizada para redução de Cr(VI) à Cr(III) foram utilizados 3 béqueres de 100,0 mL, sendo adicionados a cada um 20,0 mL da solução residual recolhida nos fracos de polietileno com 10,0 mL de HCl 6,00 mol.L⁻¹. Esses foram numerados de 1 a 3, como mostra a Figura 11, e deles foi retirado 1,0 mL para 100,0 mL em balão volumétrico, sendo adicionados 2,0 mL de HCl 6,00 mol.L⁻¹, para garantir que as soluções continuariam ácidas após a diluição, para que a absorbância de cada solução fosse medida no espectrofotômetro, permitindo o cálculo da concentração inicial de Cr₂O₇⁻².

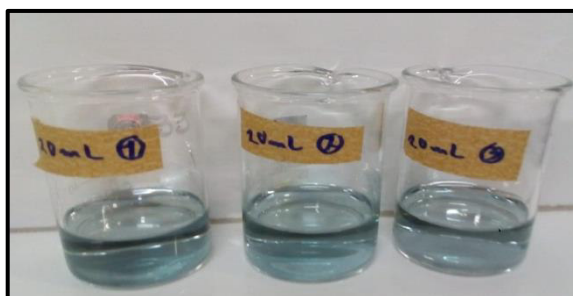
Figura 11 - Soluções de dicromato antes da reação de redução.



Fonte: Autor.

Após a medição no DR 5000, foram adicionados 2,1 mL da solução de etanol para ser iniciada a reação. Foi feito um acompanhamento da mudança de coloração até o dia seguinte e, ao final da reação, como mostra a Figura 12, evidenciado pela coloração azulada presente, foi realizada novamente a diluição de 1:100 para a medição da concentração de dicromato restante para que fosse calculado o rendimento da reação.

Figura 12 - Soluções ao final da reação de redução do Cr(VI) a Cr(III).



Fonte: Autor.

4.2.4 Ensaio geral do tratamento das soluções

4.2.4.1 Pré-tratamento das soluções

Para avaliação das reduções para as concentrações de 5% e 1% do indicador, foram realizadas titulações com nitrato de prata com 20,0 mL de água fornecida pela CAGECE somados a 30,0 mL de água ultrapura em triplicata para cada concentração. Após isso, as soluções foram recolhidas para serem tratadas conforme os testes previamente realizados.

Sendo vista a presença do Efeito Tyndall, evidenciando a formação de coloide devido ao cloreto de prata, foram utilizados dois métodos para a remoção da prata das amostras. No primeiro deles, foi adicionada a solução de NaOH 6,00 mol.L⁻¹ até pH entre 10 e 12, visto que em meio básico a prata precipita na forma de Ag(OH)_{3(s)}. Para o recolhimento dos precipitados e quantificação, foram utilizados seis filtros de fibra de vidro com diâmetro do poro de 47 mm da marca Macherey-Nagel, que foram previamente secos na estufa a 105°C durante uma hora e deixados no dessecador durante 30 minutos para remoção da umidade. Os filtros foram secos novamente e colocados no dessecador, sendo pesados antes e após a filtração para quantificar quanto de prata foi recolhida.

Após isso, foi provocado aquecimento, visto que isso altera as interações de cargas, facilitando a precipitação dos coloides e, ao mesmo tempo, provoca a dissociação do cloreto de prata em Cl_{2(g)} e AgO_(s). O aquecimento foi realizado na estufa a 105°C, visando facilitar o procedimento, durante 1 hora. Foi realizada, novamente, a filtração seguindo o mesmo procedimento anterior para avaliar a quantidade de prata removida.

Foram realizadas as medições de turbidez das amostras com o uso do Turbidímetro DLT – WV da marca Del Lab para as seis soluções antes e depois do tratamento em cada passo.

4.2.4.2 Tratamento do Cr(VI)

Após o pré-tratamento para remoção da prata, visto que ela é um interferente no tratamento do cromo, foram adicionados 12,8 mL e 2,6 mL da solução de ácido clorídrico às soluções de 5% e 1% respectivamente. Foram feitas

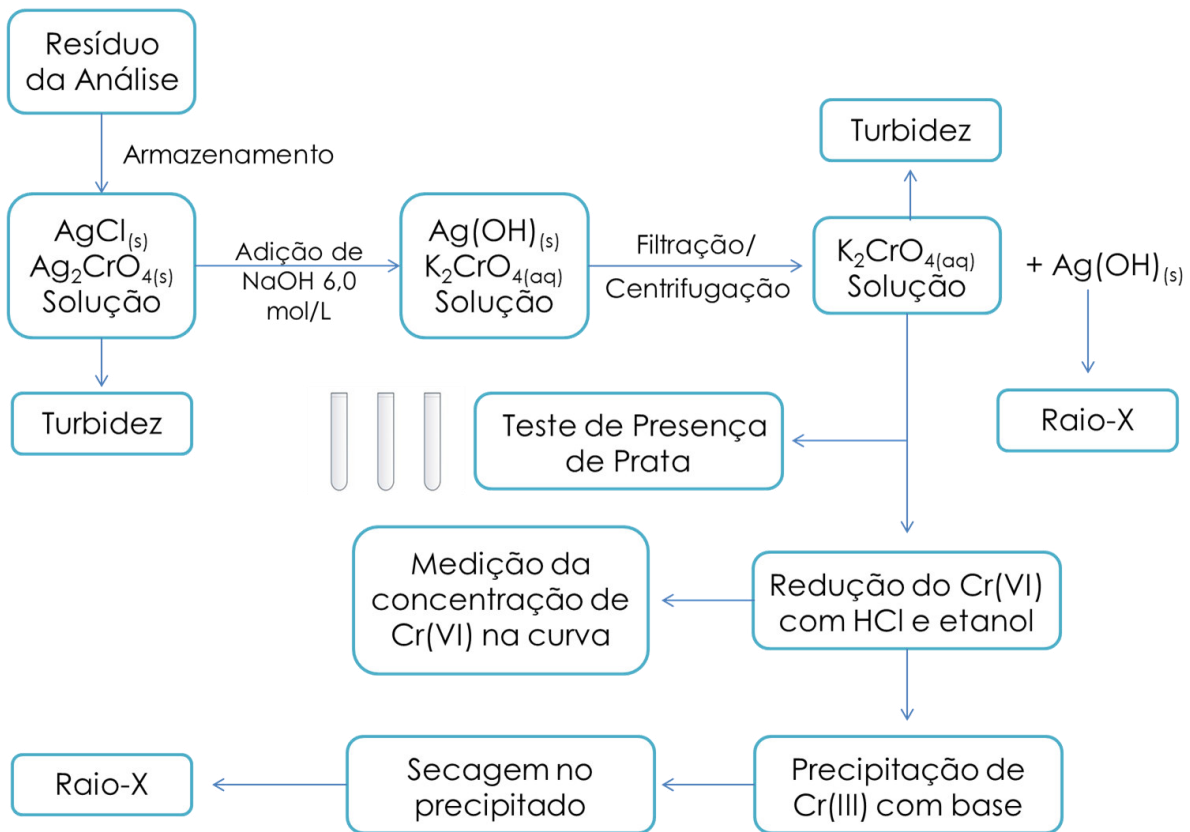
diluições 1:100 para ser realizada a medida no espectrofotômetro para verificar a quantidade de Cr(VI) presente nas amostras anteriormente à reação de redução. Os cálculos dos volumes necessários de cada reagente foram feitos com o auxílio da planilha no excel.

Foram adicionados 2,7 mL e 0,5 mL da solução de etanol às soluções de 5% e 1% respectivamente para que fosse dado início à redução do Cr(VI) à Cr(III) e foi feito um acompanhamento da reação no espectrofotômetro DR 5000 para verificar a quantidade restante de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e o tempo necessário para que as soluções sofressem a total redução de Cr(VI) a Cr(III).

4.2.6 Fluxograma geral do tratamento

A Figura 13 ilustra o fluxograma geral para o método de tratamento e recuperação dos resíduos do Método de Mohr proposto neste trabalho.

Figura 13 - Fluxograma geral do tratamento de resíduos do Método de Mohr.



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da concentração do indicador

A Tabela 4 mostra os resultados para as titulações que foram realizadas com diluições do indicador original de 10,0% ($0,515 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 4 - Resultados para as titulações com modificações na concentração do indicador.

Modificações no Indicador Cromato de Potássio				
Solução (%)	Ponto Final	V. Titulado 1 (mL)	V. Titulado 2 (mL)	Média (mL)
10%	Sim	5,8	6,1	5,95
1%	Sim	5,8	5,9	5,85
0,10%	Não	-	-	-
0,01%	Não	-	-	-
0,0001%	Não	-	-	-

Fonte: Autor.

Constatou-se que o ponto final da titulação somente foi visualizado até a concentração da solução 1D ($0,0515 \text{ mol.L}^{-1}$). No Standard Methods (APHA, 2012) é mencionado que o cromato de potássio, como indicador, deve ter concentração de 5% ($0,258 \text{ mol.L}^{-1}$), evidenciando que a solução utilizada nas análises da SEMACE tem uma concentração duas vezes superior à necessária. Assim, uma diluição diminuiria a quantidade de resíduo gerada, ainda que não estejam dentro dos parâmetros estabelecidos pela CONAMA para descarte.

Logo, por meio de ensaios para testes analíticos é possível fazer uma avaliação para saber quão preciso continuará sendo o método com a diminuição da concentração para 1,0% ($0,0515 \text{ mol.L}^{-1}$). Contudo, esses ensaios não foram realizados neste trabalho por não estarem dentro do foco, mas o teste qualitativo evidencia esta possibilidade.

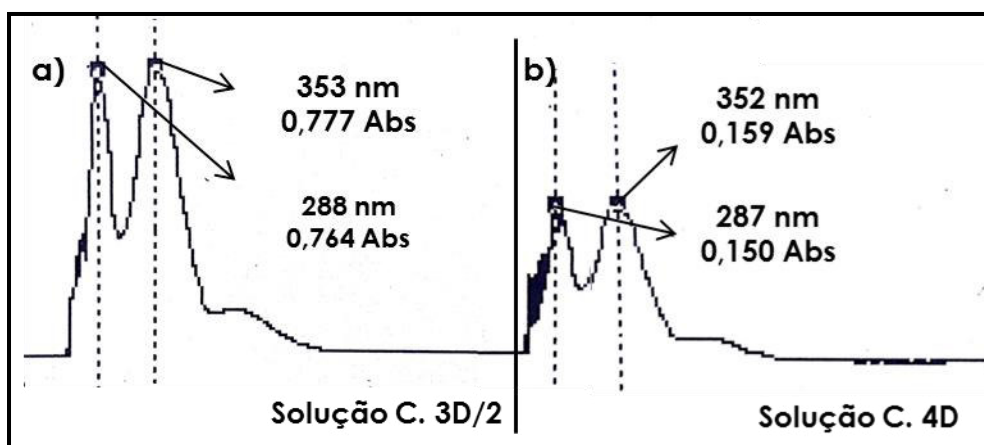
O ponto de equivalência não foi visto em diluições menores porque, provavelmente, não foi possível atingir o valor de solubilidade do cromato de prata de tal modo a haver precipitação do sal, visto que as diluições posteriores estão na faixa de 0,10% a 0,0001%.

5.2 Tratamento das soluções de cromato

5.2.1 Curva de calibração

Pelos espectros de absorção UV-Visível para as soluções de cromato, observou-se que as soluções adequadas para preparo na curva de calibração eram entre C. 3D/2 (diluição 1:1 da solução C. 3D) e C. 4D, pois as mais concentradas ultrapassaram o valor de Abs de 1,0 e a mais diluída C. 5D apresentou absorvância excessivamente pequena para uso, não estando dentro da Lei de Lambert Beer. Na Figura 14 são mostrados os espectros obtidos para as duas concentrações de cromato.

Figura 14 - Espectros de absorção UV-Visível da solução de cromato; a) espectro da solução C. 3D/2, b) espectro da solução C. 4D.



Fonte: Autor.

Logo, o comprimento de onda escolhido para o uso foi $\lambda = 353 \text{ nm}$, pois foi a banda com maior absorvância e, além disso, provavelmente $\lambda = 288 \text{ nm}$ e $\lambda = 287 \text{ nm}$ são referentes ao ácido clorídrico, pois, foi observada diminuição dessa banda com a preparação do branco incluindo o ácido diluído.

Assim, foram preparadas 6 soluções para a preparação da curva, cujos valores de absorção e de concentração estão mostrados na Tabela 5, em que esse procedimento foi realizado em triplicata.

O Gráfico 2 mostra a curva analítica média. Os limites de detecção e de quantificação foram calculados a partir dessa curva.

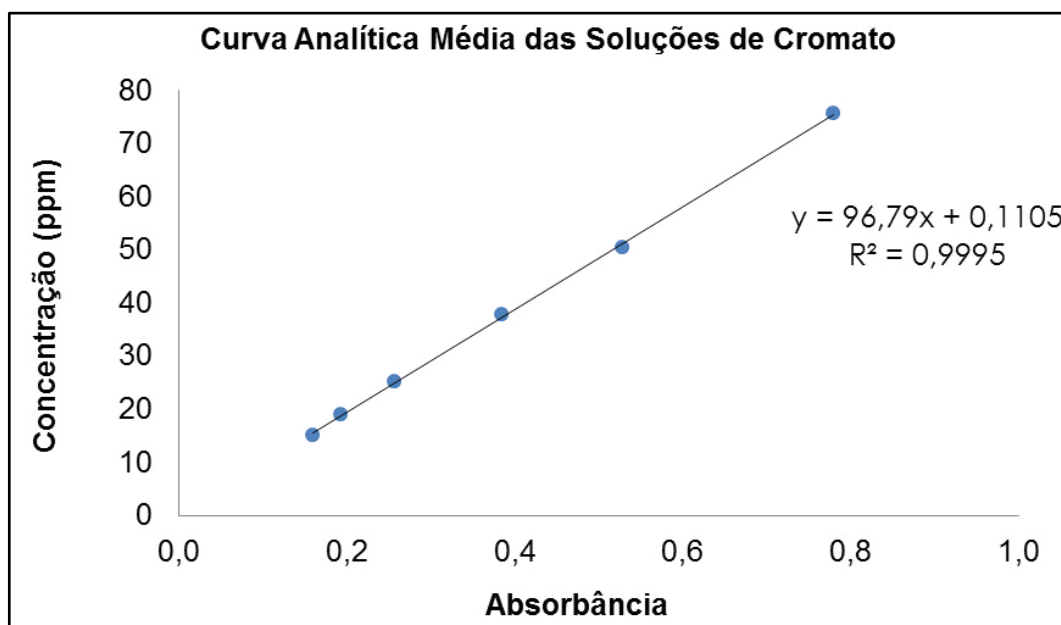
Como se pode observar, o R^2 da curva de calibração apresentou um valor de 0,9995 e os pontos médios das triplicatas, para as seis concentrações, se encontraram dentro da reta do gráfico, não sendo necessárias exclusões e correções, mostrando-se uma curva satisfatória para o uso no cálculo do rendimento da reação de redução $C(VI) \rightarrow Cr(III)$ e também da quantidade restante de $Cr(VI)$ em solução.

Tabela 5 - Tabela com as concentrações e absorbâncias das diluições para a curva de calibração.

Diluição	ABS	Concentração (mol/L)	Concentração (10^{-4})
C. 3D/2	0,774	2,57E-04	2,57
C. (3D/2)/4D 1/3	0,531	1,72E-04	1,72
C. (3D/2)/4D 1/4	0,388	1,29E-04	1,29
C. (3D/2)/4D 1/6	0,261	8,58E-05	0,86
C. (3D/2)/4D 1/8	0,198	6,44E-05	0,64
C. 4D	0,155	5,15E-05	0,51

Fonte: Autor.

Gráfico 2 - Curva de calibração utilizada no cálculo do rendimento e na medição de $Cr(VI)$ restante.



Fonte: Autor.

Em que o resultado em ppm de $Cr(VI)$ é expressa na forma de $Cr_2O_7^{2-}$ (aq).

- limite de Detecção (LD) = 0,00910 ppm;
- limite de Quantificação (LQ) = 0,02729 ppm.

5.2.2 Rendimento da reação

O rendimento da reação de redução de Cr(VI) a Cr(III) apresentou um valor médio satisfatório de 99,52%, evidenciando que, apesar de a reação com o uso de etanol e ácido clorídrico ser mais lenta que outras reduções (ex. com o uso de bissulfito de sódio), ela é muito útil para laboratórios ou empresas que queiram tratar seus resíduos de Cr(VI) sem que tenham que comprar novos reagentes. Os valores das concentrações iniciais e final, bem como dos rendimentos, são mostrados na Tabela 6, em que somente as soluções antes da reação tiveram que ser diluídas com um fator de 1:100.

Tabela 6 - Concentrações das soluções para cálculo do rendimento da redução e valores do rendimento.

Antes da Reação			
Solução	Concentração (ppm)		
1	1637,12		
2	1637,12		
3	1772,63		
Depois da Reação			
Solução	Concentração (ppm)		
1	8,05		
2	7,85		
3	8,05		
Rendimento			
Solução	C.F - C.I	%	Média
1	1629,07	99,51%	99,52%
2	1629,27	99,52%	
3	1764,58	99,55%	

Fonte: Autor.

Legenda: C.F – C.I significa Concentração Final – Concentração Inicial.

A diferença no uso ou não de diluição antes e depois da reação se deve a dois fatores principais, o primeiro deles é a diferença entre os complexos formados pelo cromo em solução. No primeiro caso, antes da reação, tem-se a presença de Cr(VI) no íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ que se trata de um complexo tetraédrico com dois centros metálicos estabilizado com ligantes π doadores (O^{2-}) e no segundo caso, depois da

reação, tem-se Cr(III) que tem maior facilidade para formar complexos octaédricos, provavelmente com os íons $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ que estão em excesso devido à adição do ácido. Logo, devido à primeira regra de seleção de Laporte, as transições entre os orbitais d ($g \rightarrow g$) nos complexos octaédricos são proibidas, apresentam colorações mais leves devido às perdas temporárias dos centros de simetria, enquanto que para os tetraédricos as transições entre os orbitais d e p ($g \rightarrow \mu$) são permitidas, apresentando colorações mais fortes. Sendo assim, a coloração laranja anterior à redução, mesmo diluída, apresentava-se muito forte para se medir no DR 5000, enquanto que a coloração azulada, posterior à redução, não se mostrava um interferente na medição. Além disso, visto que o Cr(VI) absorve em $\lambda = 353 \text{ nm}$ e na literatura é dito que Cr(III) absorve em, aproximadamente, $\lambda = 430 \text{ nm}$ e $\lambda = 610 \text{ nm}$ (COSTA, 2010).

Além disso, a concentração em ppm do dicromato se tornou diminuta com relação à concentração inicial, apresentando um erro na medida caso houvesse diluição, visto que, na solução concentrada, a absorbância apresentou valores abaixo de 0,090.

5.2.3 Ensaio geral do tratamento

Com relação ao ensaio geral do tratamento para serem avaliados todos os parâmetros em conjunto, ou seja, o tratamento para remoção da prata e o do cromo. Na Tabela 7 vê-se que os volumes usados de nitrato de prata para a titulação da água da torneira foram semelhantes apesar da diferença na concentração do indicador. O provável aumento de 0,10 mL para a solução de indicador 1% deve ter acontecido devido à coloração menos intensa devido à diluição do mesmo, sendo necessária uma concentração pouco maior do precipitado para ser visualizado o ponto de equivalência. Porém, a correção com um branco preparado como no Método de Mohr original pode rapidamente sanar este problema.

Pela Tabela 7, vê-se uma diferença nos valores de turbidez para 5% e 1%. Isso se deve à coloração mais forte apresentada nas soluções de 5% que, em conjunto do Efeito Tyndall devido à presença do cloreto de prata e da formação de cromato de prata, provoca uma interferência maior na medição da turbidez. Entretanto, pela Tabela 8 observa-se que o tratamento geral é eficiente na remoção da prata, apresentando uma redução média da turbidez de 90,52%. Os valores mais

baixos para as soluções de 1%, especialmente a 1%/3 que apresentou 62,66%, podem estar associados à dificuldade de remoção da prata de soluções mais diluídas, visto que, uma maior concentração de outros sais pode ajudar no rompimento da fase coloidal devido ao efeito salino.

Tabela 7 - Turbidez das soluções residuais após titulação.

Titulação		
Solução	V. Titulante (mL)	Turbidez Inicial (NTU)
5%/1	6,0	402,00
5%/2	6,0	409,00
5%/3	5,9	417,00
1%/1	6,1	141,00
1%/2	6,1	142,00
1%/3	6,2	128,00

Fonte: Autor.

Entretanto, mesmo com essa dificuldade, o pré-tratamento continua sendo eficiente na remoção da prata e, além disso, a turbidez de 47,80 NTU não é um interferente nas medições de concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com o uso do espectrofotômetro, pois o cloreto de prata, em excesso de íons $\text{Cl}^-_{(aq)}$ devido à adição do HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$, forma o complexo solúvel $[\text{AgCl}_2]^-_{(aq)}$.

Tabela 8 - Valores de turbidez após cada tratamento.

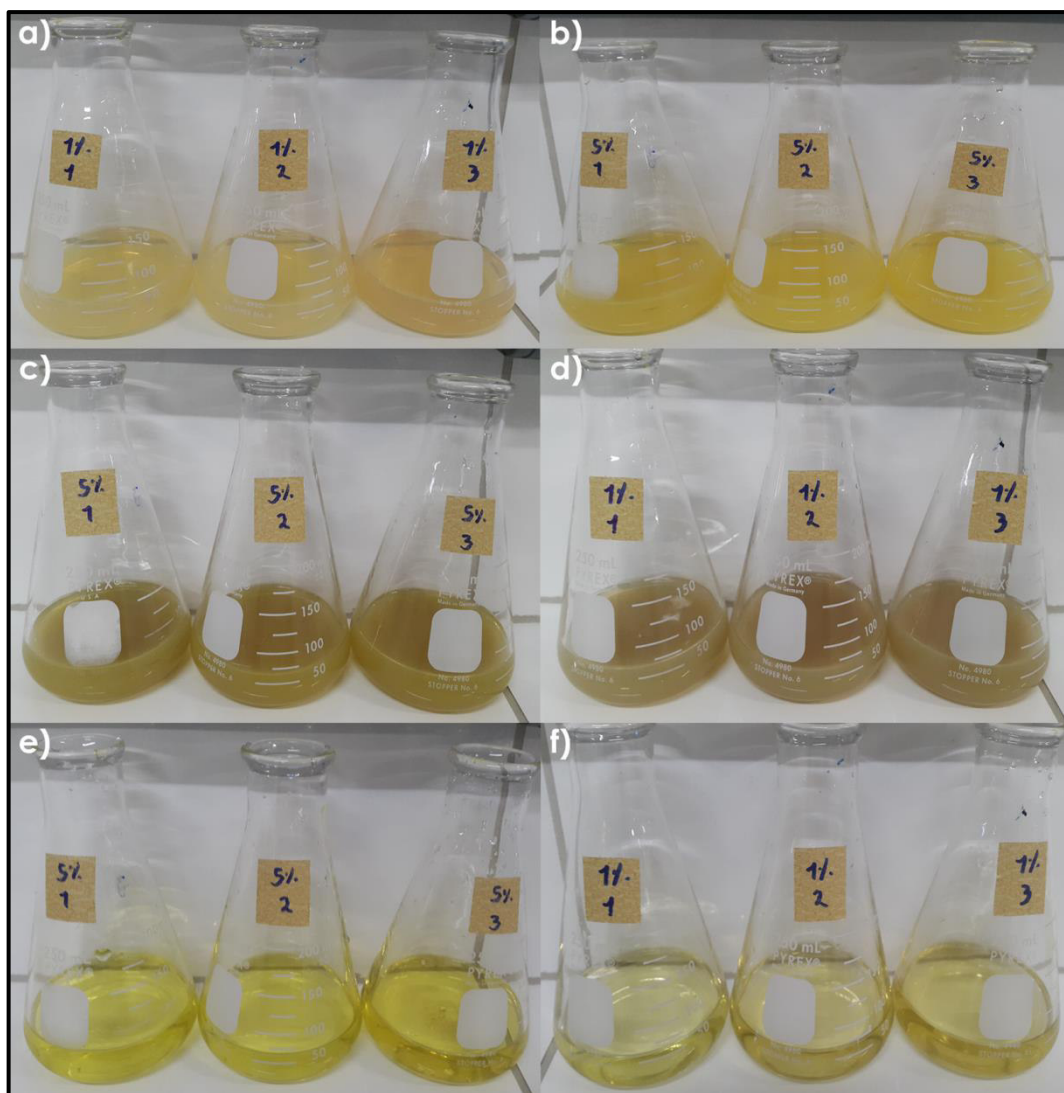
Turbidez			
Solução	pH 12 (NTU)	Aquecimento (NTU)	% Redução em relação ao inicial
5%/1	116,00	8,60	97,86%
5%/2	84,90	8,02	98,04%
5%/3	228,00	10,00	97,60%
1%/1	100,00	7,86	94,43%
1%/2	144,00	10,00	92,96%
1%/3	169,00	47,80	62,66%

Fonte: Autor.

Na Figura 15 é possível visualizar todas as soluções antes, durante e depois do tratamento com NaOH $6,00 \text{ mol.L}^{-1}$ e aquecimento a 105°C , vendo-se o escurecimento das mesmas em c e d devido à precipitação do hidróxido de prata. Após o tratamento, na Figura 15 nos itens e e f, observa-se o clareamento das

soluções com relação a Figura 15 nos itens *a* e *b*, referentes ao momento anterior do pré-tratamento.

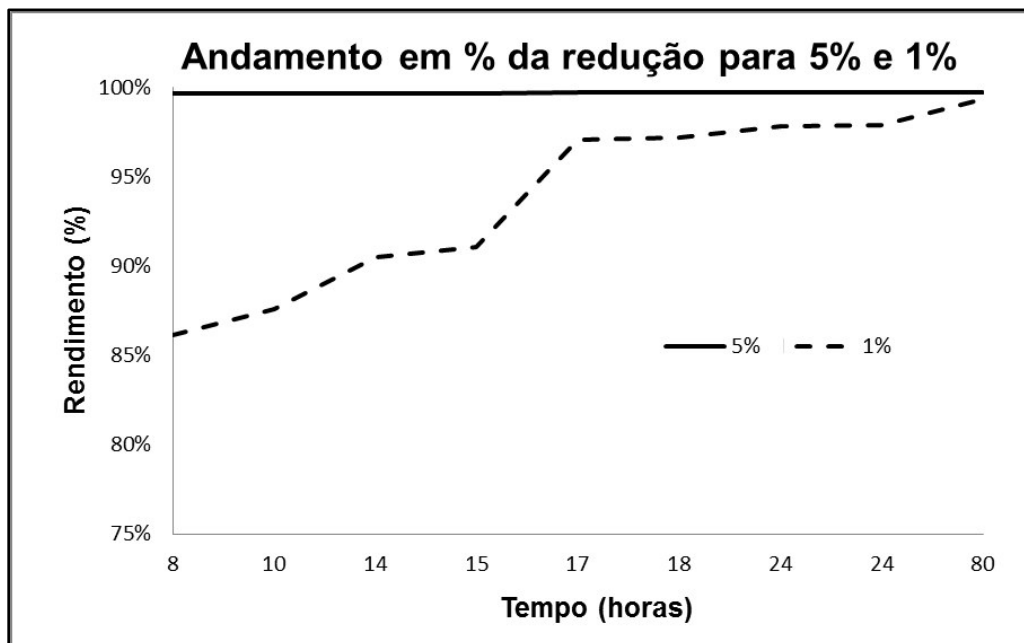
Figura 15 - Pré-tratamento para remoção da prata; a) 1% antes, b) 5% antes, c) 5% depois da adição de NaOH 6,00 mol.L⁻¹, d) 1% depois da adição de base, e) 5% depois do tratamento, f) 1% depois do tratamento.



Fonte: Autor.

O pré-tratamento é importante, pois a prata pode precipitar junto dos íons Cr(III) no passo final do ensaio, além de interferir nas medidas no espectrofotômetro devido à turvação causada pela formação de coloide. Após sua retirada, deu-se início à reação de redução. Foram medidas as concentrações iniciais de cromato em solução e feito um acompanhamento periódico de forma qualitativa com uso do DR 5000 para serem comparadas as reações para os dois tipos de solução, como mostra o Gráfico 3.

Gráfico 3 - Gráfico para comparação entre as reações de redução para indicador 5% e 1%.



Fonte: Autor.

Observa-se pelo Gráfico 3, que a linha para as soluções de 1% evidencia uma velocidade menor para ser atingido o rendimento máximo em comparação às soluções de 5%. Isso pode ser explicado pela diferença na dispersão das moléculas em solução, visto que há uma maior concentração de íons na solução de 5% em relação à de 1%. Conseqüentemente, devido à cinética da reação, por se tratar de uma reação lenta em que há a oxidação de um composto orgânico (etanol) e a redução do cromo, quanto maior a distância entre as moléculas devido à diluição, maior a dificuldade de haverem choques efetivos para que aconteça a reação. Sendo assim, as concentrações de 1% exigem maior tempo de reação. Entretanto, pela Tabela 9, observa-se que as soluções de 1% apresentaram uma média de 1,50 ppm ao final da redução enquanto que as de 5% 3,34 ppm de Cr(VI).

Sabendo da concentração máxima estabelecida pela CONAMA N° 430/2011 para Cr(VI) é 0,10 ppm e 1,0 ppm para Cr(III), as concentrações de 1% seriam ideais, visto que, com uma diluição, seria possível alcançar essas concentrações com maior facilidade. Poder-se-ia utilizar as próprias amostras de recursos hídricos na diluição dos resíduos após o tratamento para, então, as soluções finais serem descartadas.

Tabela 9 - Comparações entre as concentrações em ppm de Cr(VI) no início e final da redução.

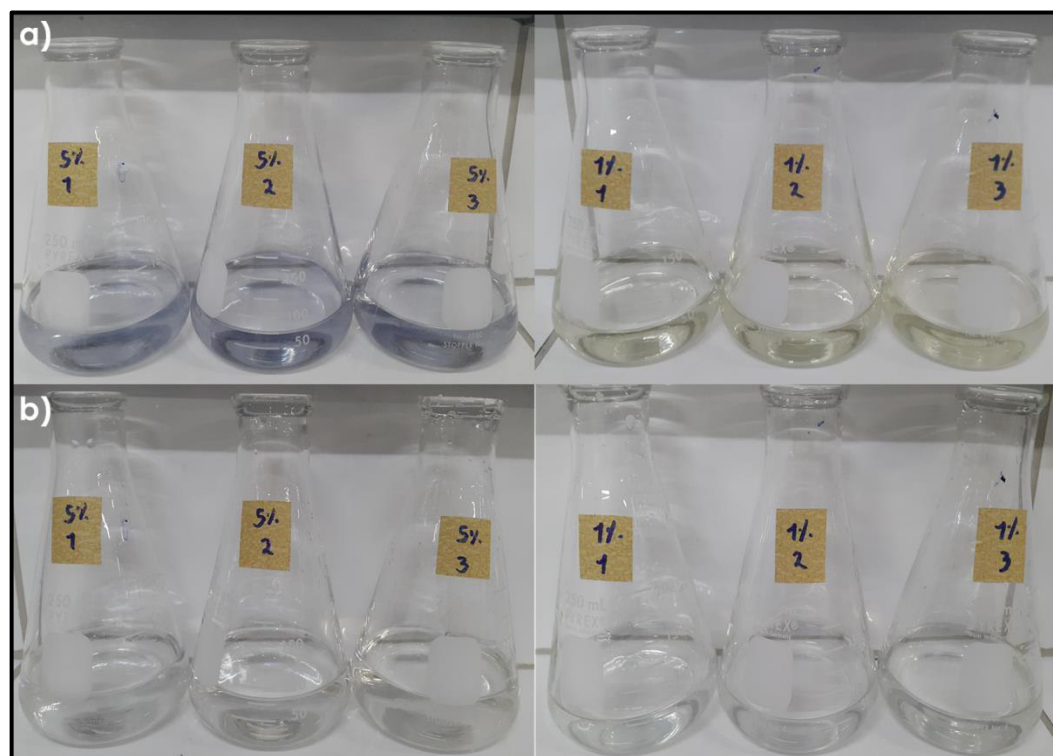
Solução	Inicial (ppm)	Final (ppm)	%
10%/1	1637,12	8,05	99,51%
10%/2	1637,12	7,85	99,52%
10%/3	1772,63	8,05	99,55%
5%/1	1172,53	3,21	99,73%
5%/2	1288,68	3,30	99,74%
5%/3	1211,25	3,50	99,71%
1%/1	243,35	1,37	99,44%
1%/2	243,35	1,47	99,40%
1%/3	243,35	1,66	99,32%

Fonte: Autor.

Comentário: As concentrações para as soluções de 10% estão presentes na tabela somente para comparação qualitativa, visto que o tempo para ocorrência da reação foi menor se comparado com as outras soluções de 5% e 1%.

Na Figura 16 é possível visualizar as soluções após o tratamento, preparadas para serem diluídas e depois descartadas.

Figura 16 – a) soluções ao final da redução, b) após o tratamento completo.



Fonte: Autor.

5.3 Resultados da espectrometria por absorção atômica

Na tabela 10, observam-se os valores das concentrações em ppm de prata e cromo restantes em solução. Logo, é perceptível que, apesar de o tratamento apresentar bom resultado quanto ao rendimento, ele não é suficiente para enquadrar as soluções nos parâmetros estabelecidos pela CONAMA 430/2011 em que, Ag \rightarrow 0,10 ppm e Cr(VI) \rightarrow 0,10 ppm/Cr(III) \rightarrow 1,0 ppm.

Tabela 100 - Resultados do absorção atômica para as soluções tratadas de 5% e 1%.

Amostra	Ag (ppm)	Cr (ppm)
1% 1	1,974	1,967
1% 2	1,910	1,956
1% 3	3,193	2,245
Média	2,359	2,056
5% 1	2,170	2,900
5% 2	3,500	2,850
5% 3	1,550	3,350
Média	2,407	3,033

Fonte: Autor.

Além disso, observa-se para a solução 1%/3 uma concentração maior da prata em relação às outras duas, resultado esse que havia sido evidenciado pela maior turbidez restante na tabela 8.

Devido a isso, faz-se necessário um tratamento secundário para que sejam enquadradas dentro das concentrações estabelecidas, podendo isso ser feito através de métodos de adsorção, porém requer maiores estudos. Também é possível que sejam utilizados os líquidos restantes de outras amostras que seriam apenas descartadas para que seja feita uma diluição sobre as soluções tratadas.

5.4 Sugestões de como o tratamento pode ser adotado na SEMACE

Poder-se-ia pensar no desenvolvimento de um projeto interno da SEMACE que tenha relação com a linha de pesquisa em química verde. A pesquisa poderia ser desenvolvida entre os intervalos que acontecem entre os períodos de programas, como no caso do Programa de Monitoramento de Recursos Hídricos que acontece a cada três meses. Isso colabora com o Marketing Verde da SEMACE com relação ao próprio estado e a externos, visto que demonstraria preocupação e desenvolvimento científico com relação ao tratamento de resíduos. Além disso, iria

possibilitar que novos estagiários vindos de cursos técnicos, ou mesmo de universidades de ensino superior, tenham contato com a pesquisa, possibilitando-os ter experiências tanto com o âmbito acadêmico quanto o industrial da química.

É possível também se pensar em projetos colaborativos entre SEMACE e alguns laboratórios da UFC com relação ao tratamento dos resíduos dentro de bolsas de iniciação científica em que os as linhas de pesquisa fossem direcionadas para química verde.

Além disso, uma das possibilidades mais viáveis seria a troca de método, em que se deixaria de usar o Método de Mohr por outro alternativo que fosse mais ecológico, como o uso de um cromatógrafo de íons na quantificação do cloreto, entre outros.

6 CONCLUSÃO

A concentração de 10% do indicador utilizada deve ser reduzida para, pelo menos, 5% que é o indicado no Standard Methods (APHA, 2012) e deve ser realizada uma análise estatística quanto à precisão com o uso da concentração de 1%. Isto não somente no caso estudado neste trabalho, mas para todos os locais que usam dessa metodologia na quantificação de íons $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

O pré-tratamento com o uso de pH básico e aquecimento para remoção da prata se mostrou, apresentando uma redução de turbidez média de 97,83% para as soluções de 5% e de 83,35% para as soluções de 1%. Porém, deve ser avaliado o tempo suficiente de maturação do precipitado $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{s})}$ e o tamanho do poro adequado para que o sólido não permaneça em solução em concentrações mais diluídas de indicador, como aconteceu na triplicata 1%/3, que teve redução somente de 62,66%.

A redução $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ com o uso de etanol na presença de ácido clorídrico é eficiente por ter apresentado um rendimento médio de 99,52%, podendo este aumentar para 99,72% quando as soluções são deixadas em repouso durante dias. Porém, ainda é necessário no final que as soluções já tratadas sejam diluídas para serem descartadas, sendo isso comprovado pelos resultados de absorção atômica que apresentaram uma concentração final média de cromo total de 2,056 ppm e 3,033 ppm para as soluções de indicador 1% e 5% respectivamente e para a prata restaram em solução uma média de 2,359 ppm e 2,407 ppm para as soluções de 1% e 5% respectivamente. Não estando, portanto, dentro dos parâmetros estabelecidos pela CONAMA 430/2011 que estabelece uma concentração máxima para descarte direto de 0,1 ppm para $\text{Cr}(\text{VI})$, 1,0 ppm para $\text{Cr}(\text{III})$ e 0,1 ppm para Ag.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater**. American Public Associations. 22 ND Edition. Washington DC. 2012.

BASMAJI, Pierre. Linked In. **Risco de uso de nanopartículas de prata sobre os seres humanos**. Disponível em < <https://pt.linkedin.com/pulse/risco-de-o-uso-nanopart%C3%ADculas-prata-sobre-os-seres-humanos-basmaji> > Acesso em: 22 de maio, 2018.

BECKER, Helena. **Controle Analítico de Águas**. 4 ed. Fortaleza. Departamento de Química Analítica e Físico-Química, 2010.

COSTA, Leonardo de Sá; PEREIRA, Francisco Régis da Silva; FARIAS, Robson Fernandes de; PEREIRA, Francisco Claudece. Avaliação Espectrofotométrica das Formas Cr^{+3} , CrO_4^{-2} e $Cr_2O_7^{-2}$. **Eclética Química**. Natal, v. 35, n. 3, p. 157, 2010. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702010000300016 > Acesso em: 21 de maio, 2018.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. **Química Inorgânica**. 4. ed. v. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 176 p.

KOTZ, John C.; TREICHEL, Paul M.; WEAVER, Gabriela C. **Química Geral e Reações Químicas**. 6. ed. v. 1. São Paulo: Cengage Learning Edições Ltda, 2010.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ**. MERCK. Brasil, 2017.

ROTH, Carl. **Ficha de Dados de Segurança: Cloreto de Prata**. Alemanha, 2017.

SKOOG, Douglas A.; *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning Edições Ltda, 2015.

SUAREZ, Toito Willian; SARTORI, Romão Elen; FILHO, Orlando Fatibello. Alguns aspectos conceituais e práticos do método de Mohr na determinação de cloridrato de metformina em formulações farmacêuticas. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 34, n. 1, p. 23-30, jan./jul. 2013.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ. Semace. **A Semace: Histórico**. Disponível em: <<http://www.semace.ce.gov.br/institucional/a-semace-2/historico/>>. Acesso em: 7 de maio, 2018.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ. Semace. **Monitoramento: O que é a Gerência de Análise e Monitoramento - Geamo**. Disponível em: < <http://www.semace.ce.gov.br/licenciamento-ambiental/monitoramento/o-que-e-o-nuam/> >. Acesso em: 7 de maio, 2018.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ. Semace. **Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos**. Disponível em: < <http://www.semace.ce.gov.br/licenciamento-ambiental/monitoramento/programa-de-monitoramento-dos-recursos-hidricos/> >. Acesso em: 17 de junho, 2018.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ. Semace. **Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos**. Disponível em: <

<http://www.semace.ce.gov.br/licenciamento-ambiental/monitoramento/programa-de-monitoramento-dos-recursos-hidricos/>>. Acesso em: 17 de junho, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOÍAS. Comissão de Gerenciamento de Resíduos – Faculdade de Farmácia. **Manejo de Resíduos Químicos**. Disponível em < https://residuos.farmacia.ufg.br/up/705/o/Manejo_de_res%C3%ADduos_qu%C3%AAdmicos.PDF >. Acesso em: 13 de maio, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. UFJF. **Volumetria de Precipitação**. Disponível em: < http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula_pratica_7_e_81.pdf >. Acesso em: 12 de maio, 2018.

VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.