



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE METODOLOGIAS DE
ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO -
DQO

ANGELA CRISTINA SCHMITZ

Orientador: Prof. Alexandre De Ávila Lerípio, Dr.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção.

FLORIANÓPOLIS – SC
2004

ANGELA CRISTINA SCHMITZ

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE METODOLOGIAS DE
ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Edson Pacheco Paladini, Dr.
Coordenador do Curso

Banca examinadora

Prof. Alexandre De Ávila Lerípio, Dr.
Orientador

Prof. Lademir Luiz Beal, Dr.
Co-orientador

Prof. Osmar Possamai, Dr.

Aos meus pais

*Ao meu grande
e único amor*

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Santa Catarina e a Universidade de Caxias do Sul pela oportunidade.

À minha família – Pai, Mãe, Mano e Piá - pelo apoio e confiança que sempre possibilitaram a caminhada nos momentos mais difíceis.

Ao Instituto de Saneamento Ambiental, principalmente Prof. Cláudia Panarotto, pela oportunidade e idéias que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Lademir Luiz Beal pelo seu apoio, estímulo e horas despendidas para a co-orientação deste trabalho.

Ao Prof. Alexandre De Ávila Lerípio pela sua orientação.

Ao Prof. Galelli pelo apoio, compreensão e paciência no decorrer de todo o mestrado.

A empresa Sultextil, nas pessoas do Sr. Milton e Rodrigo que apoiaram a realização deste trabalho, fornecendo as amostras necessárias para a realização da parte prática.

Às amigas do Laboratório de Saneamento, Isa e Sinara, pelo incentivo e auxílio que possibilitaram a realização da parte prática da dissertação.

Aos meus colegas queridos: a TURMA DO PIQUENIQUE - César, George, Enor e Bohn - que fizeram nossos encontros serem inesquecíveis. Valeu!

Ao Anselmo, pela oportunidade e pela confiança, que me fez vislumbrar novamente um mundo de possibilidades.

A meus amigos de todas as horas Rose, Tati e Xandi; obrigada pelo apoio e carinho de sempre, obrigada por existirem. Vocês moram no meu coração!!!!

Ao Marcelo, pelo seu estímulo, apoio e confiança, mesmo distante. Obrigada, sempre.....

À minha amiga Grazi, não tão essencial para a realização deste trabalho, mas aquela que segurou a barra em um momento muuuuito difícil. “Valeu Gra! Pelas horas de choro, festas e bebedeiras. Se aqui cheguei, você tem culpa nisso!!!!!!!!!!”

Aos amigos de fé, Andri, Jô, Claudinha e companhia, que sempre lembraram que lazer é muito importante. Para vocês fica o seguinte: “Não sou louca não!!! Terminei e sou mestre! Agora é a vez de vocês!”

A Todos que, de uma forma ou outra, estiveram presentes em minha vida, nas horas boas e também nas más, no decorrer deste trabalho.

A DEUS, sobre todas as coisas.

"É possível que a espécie humana não consiga suportar as drásticas mudanças que ocorrem no mundo de hoje, porque elas têm sido tão terríveis, tão amplas e, sobretudo, tão rápidas, que tornam insignificantes aquelas que causaram o desaparecimento dos dinossauros. O homem não tem tempo de se adaptar às mudanças súbitas e poderosas que sua tecnologia e sociedade produzem ao seu redor, e talvez se possa dizer que muitos dos males atuais são meios utilizados pelo cosmos para eliminar esta orgulhosa espécie humana. O homem é o único animal que criou o seu próprio ambiente. É irônico que ele também seja o único que cria seus próprios meios de autodestruição".

ERNESTO SÁBATO, *Hombres y Engrenajes*

RESUMO

SCHMITZ, Angela Cristina. Avaliação comparativa de metodologias de análise de demanda química de oxigênio – DQO.

A geração de resíduos em instituições de ensino superior é um assunto pouco examinado pela literatura, principalmente quando se referem ao gerenciamento dos resíduos gerados nos laboratórios nas suas mais diferentes atividades (ensino, pesquisa e prestação de serviço). Os problemas relacionados aos resíduos nessas instituições referem-se não apenas as situações de manejo (segregação, acondicionamento, coleta, armazenamento, transporte, tratamento e disposição final), envolvem a comunidade acadêmica e o seu comportamento perante essas situações. Um dos objetivos desse trabalho é fornecer à comunidade acadêmica referências para que a mesma possa decidir com maior clareza, como utilizar e integrar os conhecimentos existentes sobre a geração de resíduos, no sentido de resolver ou contribuir para a solução de problemas ambientais ocasionados pela disposição inadequada desses resíduos no ambiente. Para a realização deste trabalho escolheu-se a análise Demanda Química de Oxigênio – DQO, geradora de grande quantidade de resíduos, com o intuito de substituir a metodologia utilizada por outra referenciada no *Standard Methods*, com redução na geração de resíduos e consumo de água e energia elétrica, além de resultados satisfatórios. Para tanto, foram selecionadas algumas soluções padrão e amostras a serem analisadas de acordo com quatro metodologias diferentes. Os resultados obtidos permitiram selecionar a metodologia que apresentou resultados concernentes com os objetivos propostos neste trabalho. O conhecimento dos dados obtidos torna-se importante para que se possa definir uma metodologia para a realização da análise DQO, reduzindo ao máximo a geração de resíduos e o consumo de água e energia elétrica, além de servir como subsídio ao órgão ambiental estadual para o credenciamento de outra metodologia além da credenciada. Outro item importante neste trabalho é servir de parâmetro para que procedimentos similares sejam adotados por laboratórios de instituições de ensino superior, visando à minimização dos resíduos gerados.

PALAVRAS-CHAVE: Demanda química de oxigênio – DQO, gestão ambiental, laboratórios químicos, resíduos de laboratório.

ABSTRACT

The generation of dangerous residues in teaching institutions has not been focused in scientific studies, mainly under the point of view of the administration of the residues generated at the laboratories. The problems related to the residues in those institutions refer not only to the handling situations (segregation, packaging, collects, storage, transport, treatment and final disposal), but also how the academic community reacts due to those situations. One of the objectives of this work is to supply information so that the academic community decides accurately, how to use, in an integrated way, the existent knowledge about the generation of residues, in the sense of to solve or to contribute for the solution of environmental problems caused by the inadequate disposition of those residues in the environment. For the accomplishment of this work it was chosen the analysis of Chemical Oxygen Demand - COD, that produces great amount of residues, with the intention of proposing the substitution of the methodology used now by another approved by the Standard Methods, with reduction in the generation of residues and consumption of water and electric power, maintaining the satisfactory technical results. For this, some were selected reference solutions and samples to be analyzed under four different methodologies. The obtained results allowed to identify the methodology that presents better result in comparison with the objectives proposed in this work. The evaluation of the obtained data is important to define a methodology for the accomplishment of the analysis of COD, that reduces, significantly, the residues and the consumption of water and electric power, serving, also, to guide the government authorities for the approval of another analytical methodology, together with the approved ones nowadays. Another important objective in this work is to serve as reference parameter in the direction that similar procedures can be adopted by laboratories of education institutions, with the objective of reducing the amount of generated residues.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Motivações das empresas para proteger o meio ambiente.....	21
Figura 2 – Abordagem lógica e abordagem tradicional utilizada na solução de problemas envolvendo resíduos.....	27
Figura 3 – Características de periculosidade dos resíduos.....	42
Figura 4 – Aparelho de digestão utilizado para determinação da DQO pelo método titulométrico com refluxo aberto.....	53
Figura 5 – Termoreator utilizado para digestão das amostras nas metodologias com refluxo fechado.....	54
Figura 6 – Espectrofotômetro utilizado para leitura da absorbância das amostras – método colorimétrico.....	56
Figura 7 – Espectrofotômetro utilizado para leitura da absorbância das amostras - método kit comercial.....	57
Figura 8 – Gráfico comparativo de resultados para solução padrão de 50 mg O ₂ /L.....	72
Figura 9 – Gráfico comparativo de resultados para solução padrão de 500 mg O ₂ /L.....	73
Figura 10 – Gráfico comparativo de resultados para solução padrão de 1000 mg O ₂ /L.....	75
Figura 11 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 1 - Efluente de indústria têxtil.....	77
Figura 12 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 2 - Efluente de indústria têxtil.....	78
Figura 13 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 3 - Efluente de indústria têxtil.....	79
Figura 14 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 3 filtrada - Efluente de indústria têxtil.....	80
Figura 15 – Gráfico de dispersão para kit comercial 50 mg O ₂ /L.....	84
Figura 16 – Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo aberto 50 mg O ₂ /L.....	84
Figura 17 – Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo fechado 50 mg O ₂ /L.....	85

Figura 18 – Gráfico de dispersão para método kit comercial 500 mg O ₂ /L.....	86
Figura 19 – Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo fechado 500 mg O ₂ /L.....	87
Figura 20 – Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo aberto 500 mg O ₂ /L.....	87
Figura 21 – Gráfico de dispersão para método colorimétrico 500 mg O ₂ /L.....	88
Figura 22 – Gráfico de dispersão para método kit comercial 1000 mg O ₂ /L.....	89
Figura 23 – Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo fechado 1000 mg O ₂ /L.....	89
Figura 24 – Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo aberto 1000 mg O ₂ /L.....	90
Figura 25 – Gráfico de dispersão para método colorimétrico 1000 mg O ₂ /L.....	91
Figura 26 – Fluxograma de geração de resíduos da análise de DQO para método titulométrico com refluxo aberto.....	93
Figura 27– Fluxograma de geração de resíduos da análise de DQO para método titulométrico com refluxo fechado.....	96
Figura 28 – Fluxograma de geração de resíduos da análise de DQO para método colorimétrico.....	97
Figura 29 – Fluxograma de geração de resíduos da análise de DQO para método colorimétrico utilizando kit comercial.....	99

LISTA DE QUADROS

QUADRO 2.1 – Análise comparativa das metodologias de DQO do ponto de vista ambiental.....	57
QUADRO 4.1 – Análise estatística para solução padrão de 50 mg O ₂ /L.....	72
QUADRO 4.2 – Análise estatística para solução padrão de 500 mg O ₂ /L...	74
QUADRO 4.3 – Análise estatística para solução padrão de 1.000 mg O ₂ /L.....	75
QUADRO 4.4 – Limites de detecção de cada metodologia e diluições utilizadas para as amostras de efluentes de indústria têxtil.....	76
QUADRO 4.5 – Análise estatística para amostra 1 – efluente de indústria têxtil.....	77
QUADRO 4.6 – Análise estatística para amostra 2 – efluente de indústria têxtil.....	78
QUADRO 4.7 – Análise estatística para amostra 3 – efluente de indústria têxtil.....	79
QUADRO 4.8 – Análise estatística para amostra 3 filtrada – efluente de indústria têxtil.....	81
QUADRO 4.9 – Diferença percentual entre as metodologias KIT, MC e TRF e o método titulométrico com refluxo aberto.....	82
QUADRO 4.10 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra pelo método titulométrico por refluxo aberto.....	94
QUADRO 4.11 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra pelo método titulométrico por refluxo fechado.....	95
QUADRO 4.12 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra pelo método colorimétrico.....	98
QUADRO 4.13 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra utilizando <i>kit comercial</i>	100
QUADRO 4.14 – Quantidade de resíduo gerada para realização de análise de DQO para uma amostra nas diferentes metodologias.....	101
QUADRO 4.15 – Energia elétrica consumida para a digestão de uma amostra.....	103

QUADRO 4.16 – Quantidade de água consumida durante refluxo de uma amostra.....	103
QUADRO 4.17 – Valor dos reagentes utilizados nas análises de DQO.....	104
QUADRO 4.18 – Custo das soluções para o método titulométrico com refluxo aberto.....	104
QUADRO 4.19 – Custo das soluções para o método titulométrico com refluxo fechado.....	105
QUADRO 4.20 – Custo das soluções para o método colorimétrico.....	105
QUADRO 4.21 – Custo das soluções para o método <i>kit comercial</i>	105
QUADRO 4.22 – Custo por amostra para cada metodologia.....	105
QUADRO 5.1 – Resultados obtidos para a metodologia titulométrica com refluxo aberto de acordo com as soluções padrão.....	109
QUADRO 5.2 - Resultados obtidos para a metodologia titulométrica com refluxo fechado de acordo com as soluções padrão.....	109
QUADRO 5.3 - Resultados obtidos para a metodologia colorimétrica de acordo com as soluções padrão.....	110
QUADRO 5.4 - Resultados obtidos para a metodologia utilizando kit comercial de acordo com as soluções padrão.....	110
QUADRO 5.5 – Análise comparativa das metodologias de DQO do ponto de vista ambiental, após a realização da parte experimental.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA – *American Public Health Association*

AWWA – *American Water Works Association*

BS – *British Standard*

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler

KIT – Sigla utilizada para identificar o método colorimétrico que utilizou kit comercialmente avaliável

MC – Método colorimétrico

NBR – Norma brasileira

OD – Oxigênio dissolvido

SFA – Sulfato Ferroso Amoniacal

SGA – Sistema de Gestão Ambiental

TRA – Método titulométrico refluxo fechado

TRF – Método titulométrico refluxo fechado

WEF – *Water Environment Federation*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Descrição do problema.....	15
1.2 Objetivos do trabalho.....	16
1.3 Justificativa do trabalho.....	17
1.4 Delimitação do trabalho.....	18
1.5 Estrutura do trabalho.....	18
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 Gestão ambiental.....	21
2.1.1 Algumas definições para gestão ambiental.....	22
2.1.2 Sistemas de gestão ambiental.....	23
2.2 Gestão ambiental em instituições de ensino.....	28
2.3 Resíduos de laboratório.....	30
2.3.1 Demanda química de oxigênio – DQO.....	45
2.3.2 Procedimentos analíticos utilizados para a determinação da DQO.....	52
2.3.2.1 Método titulométrico com refluxo aberto.....	52
2.3.2.2 Método titulométrico com refluxo fechado.....	53
2.3.2.3 Método colorimétrico com refluxo fechado.....	55
2.3.2.4 Método colorimétrico com refluxo fechado utilizando <i>kit comercial</i>	56
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DA PESQUISA.....	59
3.1 Caracterização metodológica do estudo.....	59
3.2 Descrição detalhada do estudo.....	61
3.2.1 Pesquisa bibliográfica.....	61
3.2.2 Planejamento.....	62
3.2.3 Parte experimental.....	62
3.2.4 Análise dos resultados.....	63
3.3 Identificação do problema.....	64
3.4 Características da instituição onde foi realizada a pesquisa.....	64
3.4.1 Instituto de Saneamento Ambiental.....	65
3.4.2 Laboratório de Saneamento – LASAN.....	66
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS.....	68
4.1 Definição das amostras utilizadas para a determinação da DQO....	68
4.1.1 Coleta das amostras.....	69
4.2 Análise dos dados.....	69
4.3 Coleta de dados sobre a geração de resíduos.....	70
4.4 Análise comparativa dos resultados.....	71
4.4.1 Solução padrão de 50 mg O ₂ /L.....	72
4.4.2 Solução padrão de 500 mg O ₂ /L.....	73
4.4.3 Solução padrão de 1.000 mg de O ₂ /L.....	74
4.4.4 Amostras de efluente de indústria têxtil.....	76
4.4.4.1 Amostra 1.....	77
4.4.4.2 Amostra 2.....	78
4.4.4.3 Amostra 3.....	79

4.4.4.4 Amostra 3 filtrada.....	80
4.5 Análise dos gráficos de dispersão obtidos para a solução padrão..	83
4.5.1 Solução padrão de 50 mg O ₂ /L.....	84
4.5.2 Solução padrão de 500 mg O ₂ /L.....	86
4.5.3 Solução padrão de 1.000 mg de O ₂ /L.....	89
4.6 Avaliação ambiental das metodologias utilizadas, usando como parâmetros consumo de água, de energia elétrica e geração de resíduos perigosos.....	93
5. CONCLUSÕES.....	108
5.1 Conclusões.....	108
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	114
REFERÊNCIAS.....	116
APÊNDICE 1 – Análise de DQO – Método titulométrico com refluxo aberto....	119
APÊNDICE 2 – Análise de DQO – Método titulométrico com fechado.....	123
APÊNDICE 3 – Análise de DQO- Método colorimétrico com refluxo fechado..	127
APÊNDICE 4 – Análise de DQO – Método colorimétrico utilizando kit comercial.....	131
APÊNDICE 5 – Resultados obtidos para solução padrão 50 mg O ₂ /L.....	133
APÊNDICE 6 - Resultados obtidos para solução padrão 500 mg O ₂ /L.....	134
APÊNDICE 7 - Resultados obtidos para solução padrão 1.000 mg O ₂ /L.....	136
APÊNDICE 8 – Resultados obtidos para amostra 1 – efluente de indústria têxtil.....	138
APÊNDICE 9 - Resultados obtidos para amostra 2 – efluente de indústria têxtil.....	140
APÊNDICE 10 - Resultados obtidos para amostra 3 – efluente de indústria têxtil.....	142
APÊNDICE 11 - Resultados obtidos para amostra 3 filtrada – efluente de indústria têxtil.....	144

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

*“Todas as coisas estão ligadas. O que suceder a terra,
sucederá também aos filhos da terra”.*
(Chefe Seath)

1.1 – Descrição do problema

Um dos maiores problemas enfrentados pela humanidade é justamente solucionar a questão “resíduos”, isto é, dar uma destinação adequada aos resíduos sólidos e líquidos gerados nos diversos processos produtivos, de maneira a não degradar o meio ambiente.

E é nesse sentido que as instituições de ensino tem um papel fundamental no processo de redução de resíduos. Segundo Coelho (2001) é dessas instituições a responsabilidade pelo fornecimento das ferramentas adequadas para que os futuros profissionais possam desempenhar, de maneira responsável e ambientalmente correta as suas atribuições. Ainda, de acordo com o autor, o problema de descarte de resíduos é uma questão de extrema gravidade no meio universitário brasileiro, seja ele público ou privado.

Professores e alunos estão mais preocupados com os resultados obtidos do que com as soluções que permitam tratar, de maneira correta, os resíduos gerados na busca da solução. Tem-se uma máquina muito eficiente de gerar problemas nos laboratórios, e completamente ineficiente na busca de soluções para o tratamento e descarte do que foi gerado durante uma pesquisa. Por isso, muita coisa é esquecida nos laboratórios, guardada sem identificação ou simplesmente desaparece pia abaixo. (COELHO, 2001)

Dentro deste contexto e como parte integrante do Licenciamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul, este trabalho pretende abordar a minimização e,

se possível, o reaproveitamento dos resíduos gerados em análises de laboratórios dentro da própria instituição. Este trabalho está integrado ao Programa de Gerenciamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul, sendo parte integrante de um trabalho mais abrangente realizado pelo Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM, que vem trabalhando na minimização e correto armazenamento dos resíduos sólidos e líquidos gerados pelos laboratórios físicos, químicos e biológicos existentes na Instituição.

Para tanto, foi escolhido um procedimento analítico levando-se em consideração a quantidade e o tipo de resíduo gerado, preferencialmente Classe I, de acordo com a norma NBR 10.004. Dessa forma, a análise de DQO, em particular, exibe uma problemática extra, além da geração de resíduos, que é o consumo elevado de água e energia elétrica. De acordo com o *Standard Methods* ela pode ser realizada por vários métodos:

- Método titulométrico por refluxo aberto;
- Método titulométrico por refluxo fechado; e
- Método colorimétrico.

Com o desenvolvimento deste trabalho junto ao Laboratório de Saneamento Ambiental – LASAN será possível estender o mesmo procedimento de pesquisa as demais metodologias de análises físico-químicas, reduzindo ainda mais a geração de resíduos perigosos.

1.2 Objetivos do trabalho

O objetivo geral do trabalho é identificar a metodologia de Demanda Química de Oxigênio que apresente a menor geração de resíduos, redução no consumo de

água e energia elétrica, melhor relação custo-benefício, além de apresentar resultados compatíveis com a metodologia até então utilizada.

No sentido de atender ao objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Estabelecer fluxogramas contendo balanço de massa para cada metodologia utilizada neste trabalho;
- Estabelecer as precisões dos métodos para as diversas faixas de DQO avaliadas.
- Indicar os aspectos e impactos ambientais causados pelos resíduos das análises de DQO.

1.3 Justificativa do trabalho

Para a realização de uma análise de DQO, na maioria das vezes, são gerados resíduos com maior potencial de periculosidade que a própria amostra analisada. Isso acontece porque são utilizados reagentes contendo metais como mercúrio e cromo. Esses resíduos, se dispostos inadequadamente, podem causar uma série de prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana.

As atividades de laboratório realizadas seja em aulas experimentais ou atividades de pesquisa e extensão, geram resíduos que podem oferecer riscos ao meio ambiente e à saúde. Cabe, portanto, às instituições buscarem soluções adequadas para o tratamento e/ou disposição desses resíduos gerados em suas dependências.

Os resultados esperados na realização deste trabalho são, inicialmente, a redução da quantidade de resíduos gerada pela análise de DQO através da mudança de metodologia, sem que essa troca influencie nos resultados obtidos e

também a redução no consumo de água e energia elétrica, necessários para a realização do procedimento. A preocupação da instituição com a geração excessiva de resíduos; o atendimento a legislação ambiental; a diminuição dos impactos no meio ambiente; a minimização dos resíduos gerados pela análise de DQO; a redução do uso de recursos naturais não-renováveis e a redução do consumo de produtos químicos perigosos servem como justificativa para a realização deste trabalho.

1.4 – Delimitação do trabalho

Este trabalho pretende colaborar com os laboratórios de análises físico-químicas, que tenham interesse em reduzir ou evitar, quando possível, a emissão de resíduos Classe I – perigoso (metais como cromo hexavalente, mercúrio e prata), de acordo com NBR 10.004.

1.5 - Estrutura do trabalho

Este trabalho está organizado em capítulos, de acordo com o que será apresentado, sendo este o primeiro capítulo.

O Capítulo 2 é a fundamentação teórica, a qual apresenta o que é a gestão ambiental, algumas definições, segundo vários autores e a como a gestão ambiental vem sendo aplicada em instituições de ensino. Também trata da problemática enfrentada pelas instituições com a geração de resíduos e a escolha, dentro desta temática, de uma análise potencialmente geradora de resíduos perigosos – DQO – que será estudada no decorrer deste trabalho.

No Capítulo 3 serão apresentados a Metodologia de Pesquisa adotada e os passos metodológicos segundo diversos autores citados no decorrer deste trabalho.

O Capítulo 4 trata dos procedimentos experimentais utilizados para a definição da metodologia que atenda aos objetivos deste trabalho e apresenta os resultados dos procedimentos experimentais, com análise comparativa entre as diferentes metodologias analíticas utilizadas e a quantidade de resíduos geradas em cada uma dessas metodologias.

E, finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

“O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer.”
(Albert Einstein)

2.1. Gestão ambiental

A gestão ambiental, nos últimos anos, tem sido amplamente divulgada. As empresas de pequeno, médio e grande porte, bem como outras instituições estão se adequando as exigências de mercado, conscientizando todos os seus colaboradores de que é necessária a gestão correta dos resíduos, sólidos, líquidos e gasosos, gerados nas mais diversas atividades.

Com essa nova postura e o advento da norma BS 7750 – *Specification for Environmental Management Systems* e mais recentemente da série ISO 14.000 – *International Organization for Standardization* na década de 90, tornou-se inevitável à sensibilização de todos os envolvidos nos diversos processos da necessidade de conservação do meio ambiente, bem como dos recursos naturais não-renováveis ou renováveis.

Callenbach *et al.* (1993) comenta que o aumento da preocupação com o meio ambiente está fundamentado em algumas premissas, apontadas na figura 1.

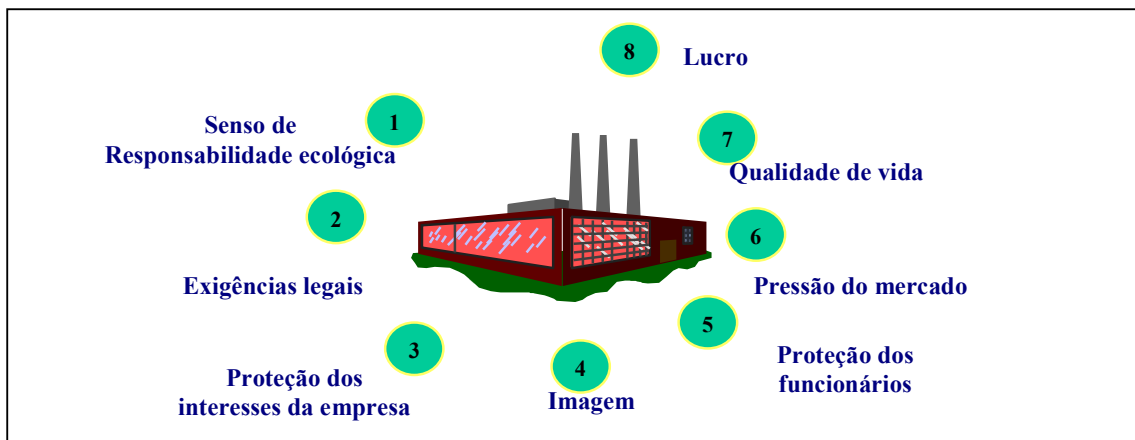


FIGURA1 - Motivações das empresas para proteger o meio ambiente (CALLENBACH, 1993)

Ressalta-se que quando se trata da questão ambiental faz-se necessário à incorporação de novos conceitos como o da não geração de resíduos, da redução da quantidade gerada e da reutilização, conceitos esses que já eram utilizados por Henry Ford na década de 30. Também é importante rever o conceito de resíduo, uma vez que de acordo com a *Lei de Lavoisier* onde “... nada se perde, nada se cria, tudo se transforma”, o resíduo gerado no processo produtivo é prova suficiente para apontar a deficiência de qualquer processo.

Um sistema de gestão ambiental é um instrumento com procedimentos semelhantes a qualquer nível gerencial de uma instituição moderna. A maioria dessas instituições dispõe de departamentos voltados às questões ambientais, preocupando-se com o uso racional de matérias-primas, insumos, energia, água e ar e também com processos que causem menores danos à natureza, mediante a redução de resíduos líquidos, sólidos e gasosos e a degradação ambiental em geral.

2.1.1 Algumas definições para Gestão Ambiental

Muitas definições para gestão ambiental poderiam ser analisadas, como a gestão ambiental residencial, isto é, a forma pela qual as famílias gerenciam os recursos que afetam o meio ambiente, por exemplo, o consumo excessivo de água e energia, a geração de resíduos e o uso de recursos naturais (lenha, combustíveis, etc.). Essa gestão, se adequada e racional, pode resolver grande parte dos problemas ambientais, principalmente nos grandes centros urbanos.

Juchem (1995) define o termo gestão ambiental como um termo abrangente, freqüentemente usado para designar ações ambientais em determinados espaços geográficos, por exemplo: gestão ambiental de bacias hidrográficas, parques e reservas florestais, micro e macro regiões, áreas de proteção ambiental, reservas da biosfera e outros.

Ainda, segundo o autor, a gestão ambiental direcionada a empresas ou instituições, conhecida como gestão empresarial, pode ser definida como sendo um conjunto de políticas, programas e práticas administrativas e operacionais que levam em conta a saúde e segurança das pessoas e a proteção ao meio ambiente através da eliminação ou minimização de impactos e danos ambientais decorrentes do planejamento, implantação, operação, ampliação ou desativação de empreendimentos ou atividades, incluindo todas as fases do ciclo de vida do produto.

Valle (1995) conceitua gestão ambiental como um conjunto de medidas e procedimentos bem definidos e adequadamente aplicados que visam reduzir e controlar os impactos introduzidos por um empreendimento sobre o meio ambiente. Ainda, Almeida *et al.* (2000), diz que gestão ambiental é a forma pela qual a

empresa se mobiliza interna e externamente, na conquista da qualidade desejada. Para atingir esta meta, ao menor custo, de forma permanente, o Sistema de Gestão Ambiental (SGA) é a estratégia indicada. Para Batista (1993, *apud* CAMPOS, 1996), a questão ambiental trata dos limites da exploração da natureza pelo homem e do conflito existente entre o progresso econômico e o equilíbrio ecológico do planeta.

Donnaire (1995) define gestão ambiental como “o conjunto de medidas e procedimentos bem definidos e adequadamente aplicados que visam reduzir e controlar os impactos introduzidos por um empreendimento sobre o meio ambiente”. Já, De Backer (1995) conceitua gestão ambiental de maneira bem mais ampla, que consiste na “administração do uso dos recursos ambientais, por meio de ações ou medidas econômicas, investimentos e providências institucionais e jurídicas, com a finalidade de manter ou recuperar a qualidade dos recursos e o desenvolvimento social”.

2.1.2 Sistemas de Gestão Ambiental

Um Sistema de Gestão Ambiental é parte do sistema administrativo geral de uma empresa. Ele inclui a estrutura organizacional, atividades de planejamento, responsabilidades, treinamentos, procedimentos, processos e recursos para a implementação e manutenção da gestão ambiental. Também inclui aqueles aspectos de administração que planejam, desenvolvem, implementam, revisam, mantêm e melhoram a Política Ambiental, os objetivos e metas da instituição.

Nos últimos anos, segundo Souza (2000), a gestão ambiental tornou-se uma das mais importantes atividades relacionadas com qualquer operação industrial ou

não. De uma forma geral, pode-se conceituar gerenciamento ambiental como sendo a integração de sistemas organizacionais e programas que permitam:

- Controle e redução dos impactos ao meio ambiente devido a operações e produtos;
- Cumprimento das leis e outras normas ambientais;
- Desenvolvimento e uso de tecnologias apropriadas para minimizar ou eliminar resíduos industriais;
- Monitoramento e avaliação de processos e parâmetros ambientais;
- Eliminação ou redução de riscos ao meio ambiente e ao homem;
- Utilização de tecnologias limpas com o objetivo de minimizar gastos de energia e materiais;
- Melhorar o relacionamento com a comunidade e o governo, e
- Antecipar questões ambientais que possam causar problemas ao meio ambiente e à saúde humana.

Segundo a ISO 14.000 (BRASIL-ABNT, 1996) Sistema de Gestão Ambiental é um conjunto de procedimentos e técnicas sistêmicas que visam dotar uma organização dos meios que permitam definir sua política ambiental e que assegurem o atendimento dos principais requisitos:

- Comprometimento com a melhoria contínua e a prevenção à poluição;
- Comprometimento com o atendimento a legislação ambiental do país e outros requisitos dos mercados que se deseja atingir;
- Estabelecimento dos objetivos e metas ambientais;
- Avaliação e monitoramento do atendimento aos seus objetivos e metas ambientais;
- Conscientização e treinamento de todo pessoal envolvido;
- Comunicação a todas as partes interessadas (acionistas, empregados, vizinhos, consumidores) e
- Avaliação crítica do desempenho ambiental e adoção de medidas corretivas.

A integração entre a gestão ambiental e a função administrativa geral de uma organização é crítica porque o meio ambiente é um entre vários assuntos externos que afetam a instituição. Um sistema de gestão ambiental isolado, portanto, não é eficiente.

A implementação de um sistema de gestão ambiental, além de promover a redução dos custos internos das organizações, aumenta a competitividade e facilita o acesso aos mercados consumidores, em consonância com os princípios e objetivos do desenvolvimento sustentável.

Conforme SEBRAE (2000), a implantação de um SGA em uma instituição garante a redução da carga poluidora gerada, porque envolve a revisão do processo produtivo, com vistas à melhoria contínua do desempenho ambiental da organização, resultando em redução do consumo de matérias-primas e insumos e das emissões de poluentes e resíduos.

O SGA também possibilita às empresas um encaminhamento adequado aos seus problemas ambientais, ou seja, o encaminhamento de seus resíduos, obedecendo a uma seqüência que deveria ser lógica e natural, mas que na prática tem sido implementada de maneira inversa pela maioria das empresas e instituições. A figura 2 ilustra a seqüência de abordagem lógica e a abordagem tradicional utilizada na solução dos problemas com resíduos.

Valle (1995) afirma que essas soluções, embora de complexidade crescente em sua aplicação, acarretam custos globais decrescentes para a sociedade e contribuições mais eficazes para solucionar os problemas ambientais. A poluição é causada de muitas maneiras, mas as causas podem ser facilmente atestadas. É necessário romper esse círculo vicioso, onde se consome muito e de maneira descontrolada, e encontrar a maneira de reutilizar, reciclar ou acabar com os

resíduos.

Torna-se importante seguir o “slogan” do *Greenpeace*: “pensar globalmente, mas agir localmente”, ou seja, encontrar soluções eficazes para a problemática “geração de resíduos” através de processos que minimizem a poluição e o impacto ambiental daí provenientes.

Para a melhor compreensão deste trabalho é relevante entender o que seja gestão ambiental em instituições de ensino e o impacto ambiental causado por esse tipo de empreendimento, bem como o que se entende por resíduos de laboratório e quais podem ser classificados como resíduos perigosos, de acordo com a legislação atual vigente, temas esses que serão abordados no decorrer deste capítulo.

2.2 Gestão ambiental em instituições de ensino

Uma das lacunas existentes na literatura diz respeito à gestão ambiental em instituições de ensino. Estuda-se a gestão ambiental em empresas e residências, mas deixa-se de lado justamente as instituições que são as responsáveis pela produção de conhecimento e formadoras de opinião. Porém, dizer que nada está sendo feito não seria correto, uma vez que algumas instituições de ensino superior têm demonstrado atitudes pró-ativas, apesar de isoladas, em relação à questão do manejo de resíduos.

Um dos maiores problemas enfrentados pela humanidade na busca do desenvolvimento sustentável é justamente solucionar adequadamente a geração, tratamento e disposição final dos resíduos sólidos e líquidos provenientes das diversas atividades da sociedade, de maneira a não degradar o meio ambiente.

E é nesse sentido que as instituições de ensino tem um papel fundamental no processo de redução de resíduos. Segundo Coelho (2001) é dessas instituições a responsabilidade pelo fornecimento das ferramentas adequadas para que os futuros profissionais possam desempenhar, de maneira responsável e ambientalmente correta as suas atribuições.

Ennes (1993) ressalta que nas instituições de ensino mais sofisticadas do Brasil, onde a área construída por aluno alcança de 25 a 30 m² – valores surpreendentes para um país de Terceiro Mundo – ocorrem problemas sanitários e ambientais muito sérios. Talvez o principal deles, prenda-se ao estranho fato de que os docentes da área ambiental, nas referidas instituições, raramente são convocados, ou se apresentam espontaneamente, a fim de participar do planejamento das respectivas infra-estruturas de seus campi. Ainda segundo o

autor, os problemas sanitários e ambientais nos campi são examinados de forma setorial, perdendo-se a visão do conjunto de sistemas.

Alguns estudos relacionados ao gerenciamento de resíduos em Instituições de Ensino são discutidos por diversos autores, entre eles: Schmitz (1999), Kuhnen e colaboradores (1996); Gomes (1998); Lopes e colaboradores (1999); Pedrozo e Philippi Jr. (1999) e Zanela e Coutinho (2003). Apesar do desenvolvimento desses estudos, ainda são escassas as pesquisas relacionadas à organização das fontes geradoras no sentido de implantar um programa de gerenciamento ambiental. O conhecimento disponível demonstra a falta de política ambiental em Instituições de Ensino Superior, sendo os estudos realizados de forma compartimentalizada, sem integrar as diferentes áreas do conhecimento dessas Instituições.

Jardim (1998) argumenta que no atual cenário, onde vários segmentos da sociedade vêm se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar a situação de ignorar sua posição de geradora de resíduos, mesmo porque esta atitude fere frontalmente o papel que a própria universidade desempenha quando avalia (e geralmente acusa) o impacto causado por outras unidades geradoras de resíduos fora dos seus limites físicos. Ainda, continua, frente ao importante papel que essas instituições desempenham em nossa sociedade, defronte o impacto ambiental que esses resíduos podem causar, e, principalmente, por uma questão de coerência e postura, é chegada a hora das universidades implementarem programas de geração de resíduos.

Destaca-se que uma instituição de ensino superior pode ser considerada uma mini-cidade, onde os mais diversos tipos de resíduos são gerados. Pode-se citar resíduos similares aos domésticos, aos resíduos de serviço de saúde, aos resíduos industriais, aos resíduos comerciais e aos de varrição, poda e capina.

Ressalta-se que a preocupação ambiental cresceu a nível mundial, atingindo parte das grandes indústrias químicas, das instituições acadêmicas e dos órgãos governamentais a respeito da necessidade de tratamentos eficazes ou de adequada disposição final para todos os tipos de resíduos.

Neste contexto e levando-se em consideração que o maior problema das instituições de ensino são os resíduos potencialmente perigosos gerados em laboratórios de ensino e pesquisa, principalmente nos departamentos ou Institutos de Química e a importância do manejo adequado desses resíduos, é imprescindível discorrer sobre os resíduos gerados em laboratórios.

2.3 Resíduos de laboratório

Na grande maioria das instituições, a gestão dos resíduos gerados em atividade de rotina inexistente e a ausência de um órgão fiscalizador eficaz, faz com que os mesmos continuem a ser descartados inadequadamente.

Segundo Lenardão *et al.* (2003), a atividade química é freqüentemente relacionada, direta ou indiretamente, a maioria dos chamados “desastres ambientais”, embora outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambientais. Os resíduos gerados pelos laboratórios químicos apresentam geralmente, um certo grau de periculosidade, e, quando dispostos sem controle junto ao esgoto doméstico ou aos resíduos sólidos urbanos, propiciam o rápido alcance dos poluentes aos corpos receptores e, em alguns casos, inutilizam os esforços desenvolvidos pelas próprias instituições no controle de seus efluentes líquidos e resíduos sólidos. E estas práticas indicam claramente a ausência de qualquer preocupação com os efeitos adversos oriundos da disposição

inadequada dos resíduos. Dentro das instituições de ensino, os laboratórios químicos são vistos como os maiores geradores de resíduos potencialmente perigosos.

Para Amaral *et al.* (2001), as Universidades, como instituições responsáveis pela formação de seus estudantes e, conseqüentemente, pelo seu comportamento como cidadãos, devem estar conscientes e preocupadas com este problema. As atividades de laboratório realizadas seja em aulas experimentais, atividades de pesquisa ou prestação de serviços, geram resíduos que podem oferecer riscos ao meio ambiente e à saúde.

Pedrozo e Philippi (1999), ressaltam a inexistência de programas de gerenciamento de resíduos em instituições de ensino e o conseqüente desconhecimento do volume, tipos de resíduos gerados e das exigências legais para a disposição dos mesmos, evidenciados pela ausência de procedimentos simples, como a neutralização de ácidos e bases antes de seu descarte na rede de esgoto. Da mesma forma, destaca a dificuldade na caracterização da periculosidade dos resíduos sólidos não listados na NBR 10.004, em função da sua biodiversidade, bem como a necessidade de consultar diferentes fontes bibliográficas a fim de se identificar o tratamento e/ou disposição adequados de alguns resíduos perigosos. Já, de acordo com Afonso *et al.* (2003), o gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil começou a ser amplamente discutido nos anos de 1990, sendo de vital importância para as grandes instituições geradoras, incluindo as universidades. A ausência de um órgão fiscalizador, continua o autor, a falta de visão e o descarte inadequado levaram muitas universidades a poluir o meio ambiente, promover o desperdício de material e arcar com o mau gerenciamento dos produtos manipulados ou sintetizados. Houve

realmente um tempo onde os resíduos eram jogados na pia dos laboratórios sem preocupação sequer com a segurança do aluno.

Em Instituições de Ensino Superior é possível encontrar resíduos com potencial de periculosidade oriundos de laboratórios de diferentes áreas, biotecnologia, física, química, microbiologia, saúde, etc. Esses laboratórios merecem atenção especial, uma vez que apesar de gerarem resíduos em quantidades inferiores aos demais setores, produzem resíduos líquidos e sólidos com características potencialmente perigosas. A problemática dos resíduos gerados em laboratório é uma questão polêmica e de ampla abrangência no que diz respeito ao meio ambiente e à saúde humana.

Outro grave problema a ser tratado pelas instituições de ensino são os resíduos passivos, isto é, produtos resultantes de reações químicas, soluções e até mesmo reagentes sem rótulos de identificação, que por muito tempo ficaram estocados e hoje representam problemas a serem resolvidos. Jardim (1998), afirma que um programa de gerenciamento, para ser implementado, deve contemplar dois tipos de resíduos: o ativo, que é aquele gerado continuamente nas atividades rotineiras dentro da unidade geradora e o passivo, que contempla todo aquele resíduo estocado, em geral, não caracterizado, aguardando destinação final (de acordo com o autor, o passivo inclui desde restos reacionais, passando por resíduos sólidos, até frascos de reagentes ainda lacrados mas sem rótulo).

O autor ainda ressalta que a grande maioria das unidades geradoras do Brasil não possuem o resíduo passivo. É importante ressaltar que nos últimos anos, a maioria das instituições de ensino têm implementado ações para sistematizar o tratamento dos resíduos gerados em seus laboratórios e elaborado programas de gerenciamento que abrangem desde as diversas disciplinas que envolvem o uso de

produtos químicos até as atividades de pesquisa e extensão. Por um lado, a inexistência deste tipo de resíduos facilita a implementação de um sistema de gestão de resíduos químicos, mas por outro lado demonstra a falta de orientação e conhecimento na disposição final destes resíduos.

Os resíduos produzidos em laboratório – em função da diversidade das atividades que realizam, bem como dos produtos que manipulam – representam um problema de difícil gestão, não havendo um método ou solução únicos que possam ser generalizados. O principal ator com responsabilidade na gestão dos resíduos é o pesquisador ou o profissional responsável pelo laboratório. (FERREIRA, 1996)

A primeira providência a ser tomada é reduzir a sua geração, escolhendo e utilizando corretamente os produtos de laboratório, estudando as possibilidades que oferecem maior segurança na sua reciclagem, oferecendo condições de segregação segura entre os resíduos considerados perigosos e os resíduos comuns (resíduos comuns misturados com resíduos perigosos passam a ser considerados perigosos).

Para a resolução de tal problema, torna-se necessário à implementação de um sistema de gerenciamento de resíduos de laboratórios que deve contemplar alguns itens básicos, potencializando as possibilidades e os recursos disponíveis, levando em consideração que o problema desses resíduos englobam dois níveis bem demarcados de atenção, a atenção com o pessoal que manuseia esses resíduos e a atenção com a saúde e o meio ambiente (Teixeira, 1996):

- *Responsabilidade*: a unidade geradora deve ser responsável pelos seus resíduos, não repassando a responsabilidade para a instituição ou para o sistema de limpeza urbana onde a instituição está inserida;
- *Envolvimento*: todas as pessoas que trabalham no laboratório devem ter consciência do planejamento do sistema de resíduos que deve ser realizado no laboratório, tomando-se conhecimento das

responsabilidades e obrigações de cada um em relação aos riscos no laboratório;

- *Abrangência*: o planejamento deve cobrir todas as etapas do circuito do resíduo, desde a sua geração até o destino final;
- *Conhecimento dos resíduos*: é fundamental que em um laboratório exista um conhecimento prévio de todos os materiais utilizados, elaborando-se um cadastro dos resíduos, suas características, suas incompatibilidades e os riscos que apresentam à saúde e ao meio ambiente, bem como os procedimentos de esterilização, neutralização e descarte e as respectivas providências em caso de acidente; e
- *Informação e educação*: o treinamento é uma etapa fundamental para que o gerenciamento de resíduos em um laboratório dê resultados. Todos os funcionários devem receber a devida orientação a respeito de como manusear os resíduos de forma correta e com o menor risco possível, o acondicionamento e a estocagem.

Conforme Jardim (1998), a implementação de um programa de gestão de resíduos é algo que exige mudança de atitudes, e por esse motivo, é uma atividade que traz resultados a médio e longo prazo, além de requerer alimentação contínua. Esse programa, uma vez implementado, terá atuação perene dentro da unidade geradora de resíduo, e é muito importante que o mesmo seja muito bem discutido, equacionado e assimilado por todos aqueles que serão os responsáveis pela manutenção e sucesso do mesmo. O autor afirma que existem quatro premissas (e condições) básicas para sustentar um programa desta natureza:

- 1- O apoio institucional irrestrito ao programa;

- 2- A priorização do lado humano do Programa frente ao tecnológico;
- 3- A divulgação das metas estipuladas dentro das várias fases do Programa; e
- 4- A reavaliação contínua dos resultados obtidos e das metas estipuladas.

Dentro destes aspectos é importante que a instituição ou o departamento envolvido estejam realmente dispostos a implementar e sustentar um programa de gerenciamento de resíduos, de forma que o primeiro insucesso ou as dificuldades encontradas no decorrer de sua implantação não sirvam de empecilho para tentativas posteriores.

É importante que em todas as atividades realizadas nos laboratórios (ensino, pesquisa e extensão) as pessoas envolvidas tenham consciência de que o resíduo gerado pode provocar um dano potencial ao meio ambiente e à saúde dos funcionários envolvidos na coleta destes resíduos. A educação de todos os funcionários é primordial, uma vez que através dela todas as pessoas têm acesso ao conhecimento necessário para a manipulação dos resíduos e sua segregação correta.

De acordo com Pedrozo e Philippi (1999):

A implementação de uma política de gerenciamento dos resíduos produzidos pelos pequenos geradores, como os laboratórios, torna-se um instrumento necessário e capaz de minimizar, ou até mesmo impedir, os efeitos adversos por eles causados, dos pontos de vista sanitário e ambiental. Ainda, até a década de 80, a preocupação com a disposição dos resíduos atinha-se aos grandes geradores, presumindo-se que os geradores de pequenas quantidades estivessem aptos para o descarte adequado de seus resíduos e que em decorrência da pequena quantidade, o impacto ambiental fosse desprezível.

Podem ser considerados como resíduos perigosos de laboratório todas as substâncias ou objetos dos quais o seu detentor pretenda se desfazer ou tenha a

obrigação legal de se desfazer e que possam conter uma ou mais substâncias ou produtos perigosos que estejam contaminados, em concentrações que representem um risco para a saúde humana ou para o meio ambiente. Pode-se citar como exemplos, resíduos contaminados com metais pesados (cádmio, chumbo, mercúrio) ou resíduos gerados em estabelecimentos de saúde.

De acordo com Teixeira (1996), os resíduos gerados em laboratório podem ser classificados, de forma geral, em:

- Resíduos infectantes ou infecciosos: “são os resíduos contendo patógenos em quantidade e virulência tais que a exposição aos mesmos de um hospedeiro suscetível pode resultar em uma doença infecciosa”.
- Resíduos especiais: incluem os resíduos radioativos, farmacêuticos e químicos perigosos; e
- Resíduos comuns: são os resíduos que, por suas características, se assemelham aos resíduos gerados no domicílio das pessoas.

A classificação de um resíduo como perigoso traz implicações imediatas quanto ao manuseio, tratamento, transporte e destino final, e aumenta os custos do seu gerenciamento. Cabe ressaltar que os resíduos químicos de laboratórios representam um problema de maior amplitude, em função da multiplicidade de produtos utilizados em pequenas quantidades.

Então, deve-se ter cuidados especiais quando se procede a rotulagem de resíduos de laboratório. É importante considerar quais classificações devem ser usadas (gerais ou específicas) e realizar um diagnóstico pormenorizado de itens, desde as características toxicológicas, os danos causados por esses resíduos à

saúde e ao meio ambiente e as quantidades produzidas nas mais diversas atividades desenvolvidas em um laboratório.

Kaufman (1990) em sua obra apresenta vários estudos sobre gerenciamento de resíduos gerados em laboratórios de instituições de ensino:

- a) como estabelecer um programa de gerenciamento de resíduos em laboratórios;
- b) regulamentações federais e problemas em instituições;
- c) programa de disposição de resíduos;
- d) identificação de produtos químicos desconhecidos;
- e) métodos para manejo e tratamento de resíduos; e
- f) práticas de disposição de resíduos.

O autor destaca aspectos importantes do gerenciamento de resíduos perigosos e não perigosos gerados em laboratórios de instituições de ensino, bem como problemas e soluções encontradas durante a realização do trabalho.

Cabe salientar que laboratórios de ensino e pesquisa apresentam diferenças proporcionais em relação aos grandes geradores de resíduos perigosos e a variação no uso de produtos químicos é diferenciada quando comparada ao uso constante dos produtos pela indústria. Isso é uma decorrência do processo dinâmico de desenvolvimento das atividades de ensino, pesquisa e extensão.

É importante destacar que as universidades, produtoras de conhecimento e formadoras de opinião, em geral, não vêm desempenhando um papel de destaque em relação ao tratamento dos resíduos em seus laboratórios. Pode-se argumentar que a quantidade gerada por esses laboratórios é ínfima, que o seu descarte no meio ambiente não acarreta danos maiores; mas, cumulativamente, os resíduos

gerados nas diversas atividades de uma instituição de ensino superior (ensino, pesquisa e prestação de serviço), podem gerar uma quantidade elevada de resíduos sólidos e líquidos, podendo os mesmos causar danos à saúde e ao meio ambiente. Afonso *et al.* (2003), afirma que dentro deste contexto, diversas instituições federais, estaduais e particulares no Brasil vêm buscando gerenciar e tratar seus resíduos de forma a diminuir o impacto causado ao meio ambiente, criando também um novo hábito a fazer parte da consciência profissional e do senso crítico dos alunos, funcionários e professores.

A produção de resíduos é inerente a qualquer laboratório. É de fundamental importância conhecer os produtos utilizados no laboratório, suas características bem como todas as informações fornecidas no rótulo de cada produto (inflamabilidade, toxicidade, reatividade, etc.). É importante conhecer também a incompatibilidade entre os produtos químicos e as condições de tratamento e armazenamento desses produtos.

Coelho (2001) diz que:

A segurança dos laboratórios e o problema do descarte de resíduos são questões de extrema gravidade no meio universitário brasileiro, público e privado. Professores e alunos estão mais preocupados com os resultados obtidos do que com as soluções que permitam tratar, de maneira correta, os resíduos gerados na busca da solução. O autor continua "... tem-se uma máquina muito eficiente de gerar problemas nos laboratórios, e completamente ineficiente na busca de soluções para o tratamento e descarte do que foi gerado durante uma pesquisa. Por isso, muita coisa é esquecida nos laboratórios, guardada sem identificação ou simplesmente desaparece pia abaixo.

Os laboratórios estão se adequando cada vez mais às normas da Qualidade Total e implantando programas de Boas Práticas de Laboratório. Neste contexto, o manuseio e o descarte dos resíduos gerados tem ganhado destaque especial e devido à diversidade da composição dos resíduos gerados em laboratórios (substâncias tóxicas, inflamáveis, explosivas, corrosivas, reativas, patogênicas),

algumas etapas devem ser seguidas para o efetivo gerenciamento, concomitantemente, ao uso de equipamentos de proteção, conscientização e treinamento do pessoal para o manuseio seguro do ponto de vista de saúde pública e meio ambiente. Para tanto, é fundamental o conhecimento das exigências legais, instrumentos necessários para a classificação dos resíduos gerados em categorias distintas, em função de seu potencial risco (resíduos perigosos e não perigosos, infectantes e não infectantes e radioativos), a partir do que será possível segregá-lo, acondicioná-lo, tratá-lo previamente se houver a necessidade e oportunidade, armazená-lo e transportá-lo ao local de disposição final ou descartá-lo adequadamente (Pedrozo e Philippi, 1999).

Deve-se levar em consideração que nem todos os resíduos gerados em um laboratório, seja de pesquisa ou ensino, podem ser considerados perigosos. A maior preocupação dos pesquisadores tem sido os resíduos químicos que podem ser classificados como especiais, segundo Teixeira (1996). Algumas alternativas podem ser sugeridas para a disposição dos resíduos químicos, dependendo de sua periculosidade e características de concentração e pureza:

- a) Encontrar outro uso para o resíduo (por exemplo, utilizar as sobras de um produto de melhor qualidade em procedimentos onde um de pior qualidade seja adequado, como forma de se desfazer dos resíduos;;
- b) Vender o material que seria descartado como resíduo para empresas que façam uso adequado;
- c) Doar o material (para escolas e cooperativas de catadores/recicladores, por exemplo); e
- d) Purificar para reuso, desde que o processo não interfira na segurança e na eficiência do laboratório.

Levando em conta essas premissas para a questão resíduos, um gerenciamento adequado, conforme Jardim (1998) deve sempre adotar a regra da responsabilidade objetiva, ou seja, quem gerou o resíduo é responsável pelo mesmo, e praticar sempre a seguinte hierarquia de atividades:

1. Prevenção na geração de resíduos (perigosos ou não);
2. Minimizar a proporção de resíduos perigosos que são inevitavelmente gerados;
3. Segregar e concentrar correntes de resíduos de modo a tornar viável e economicamente possível a atividade gerenciadora;
4. Reuso interno ou externo;
5. Reciclar o componente material ou energético do resíduo;
6. Manter todo o resíduo produzido na sua forma mais passível de tratamento; e
7. Tratar e dispor o resíduo de maneira segura.

Ainda, segundo Jardim:

A geração de resíduos químicos nos laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil precisa ser equacionada adequadamente para que haja uma minimização neste volume. Neste cenário onde a omissão é o agente comum, cabe às universidades a iniciativa de desenvolver e implementar um programa de gestão de resíduos regional ou mesmo nacional, revertendo este quadro de tamanha incoerência dentro da vida acadêmica. Através da troca de experiências, da divulgação de resultados pontuais, e principalmente da criação de um espaço onde este tipo de informação possa ser gerenciado, centralizado e disseminado, a solução para a questão dos resíduos gerados em laboratórios de ensino e de pesquisa no Brasil com certeza passará a ser apenas uma questão de tempo. (JARDIM,1998)

Cabe aos pesquisadores, alunos e professores garantir um gerenciamento do laboratório eficaz, observando as condições de trabalho estabelecidas pelos técnicos e administradores e repensando a questão dos resíduos. A minimização

deve ser analisada como fator principal em um laboratório, reduzindo a geração dos mesmos através de uma política de utilização das melhores práticas operacionais possíveis, que devem incluir desde a manutenção da segregação dos resíduos, substituição de produtos perigosos por outros de menor periculosidade, entre outras ações.

Deve-se salientar que uma grande parte dos resíduos gerados e descartados inadequadamente pelos laboratórios de ensino e pesquisa são considerados perigosos. Segundo Valle (1995), os “resíduos perigosos são aqueles resíduos ou mistura de resíduos sólidos que em função de suas características, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, podendo ainda trazer efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada”. A Figura 3 apresenta, segundo o autor, as características que fazem com que um resíduo seja classificado como perigoso. Salienta, ainda que a periculosidade dos resíduos é definida por propriedades físicas, químicas e infecto-contagiosas conforme as apresentadas pela norma NBR 10.004 e ainda acrescenta outra, radiatividade, que não é contemplada pela mesma norma, mas apresenta legislação específica.

A manipulação correta dos resíduos considerados perigosos tem grande importância para o controle de risco por ele apresentado, pois um resíduo aparentemente inofensivo pode causar um dano muito grave. Identificar esses resíduos e a sua fonte geradora é de suma importância para o gerenciamento correto dos resíduos.

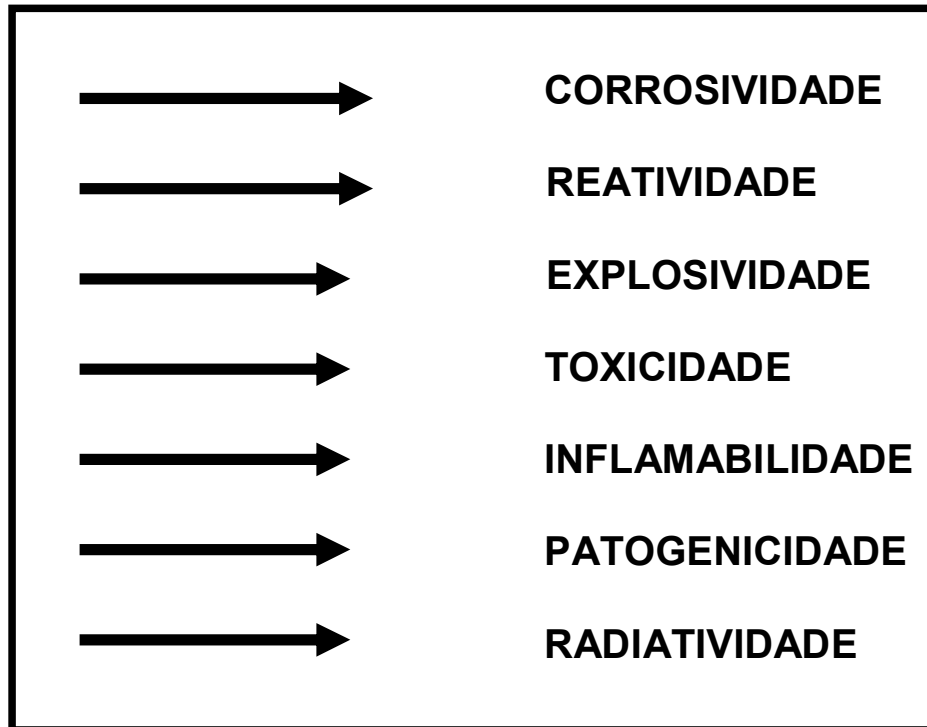


FIGURA 3 – Características de periculosidade dos resíduos (Valle, 1995)

Os resíduos perigosos são resultantes, geralmente, da produção ou utilização de outros produtos e incluem um ou mais compostos que podem ser nocivos à saúde e ao meio ambiente. Dentre os resíduos sólidos ou líquidos, um grupo de poluentes químicos considerados potencialmente nocivos são:

- metais pesados, que apesar de serem componentes naturais do meio ambiente, em concentrações elevadas representam riscos à saúde (ex. dos mais nocivos: mercúrio, cádmio, chumbo e cromo);
- hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno);
- compostos organo-halogenados, que são compostos orgânicos de cloro, bromo ou flúor que estão presentes em alguns pesticidas e solventes orgânicos (ex.: de alguns produtos: DDT (dicloro-difenil-

tricloroetano), PCB's (bifenilas policloradas) e CFC's (cloro-flúor-carbono)) e

- dioxinas e furanos, que são também compostos orgânicos de cloro, sendo alguns deles considerados os compostos mais tóxicos já produzidos pelo homem.

Algumas práticas comuns de eliminação desses resíduos (disposição no solo, queima a céu aberto, diluição em água e deposição em lixeiras de resíduos urbanos) são inadequadas e dão origem à contaminação dos solos, águas superficiais e subterrâneas, contaminação cumulativa em espécies consumidas pelo homem e animais (peixes, vegetais), chuvas ácidas provocadas por emissões gasosas, entre outras. Os procedimentos inadequados para disposição dos resíduos perigosos tornam-se altamente poluente e criam situações potencialmente graves de poluição.

A gestão destes resíduos perigosos deve levar em consideração três linhas de atuação, na seguinte ordem: prevenção, redução e eliminação destes resíduos. Nesse sentido e para atingir uma gestão eficaz, faz-se importante o conhecimento de todas as variáveis que possam interferir nesse processo. É importante conhecer o produto, os resíduos por ele gerados, o manejo adequado e as condições apropriadas para o acondicionamento, estocagem e disposição final dos resíduos.

Dentro dessa premissa de evitar a geração de resíduos ou minimizar a geração, uma nova tendência na maneira como a questão resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma. De acordo com Lenardão *et al.* (2003), esta nova visão do problema, com a proposição de novas e desafiadoras soluções, considera que, fundamentalmente, é preciso buscar uma alternativa que evite ou

minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção (“*end of pipe*”). Esse novo direcionamento na questão da redução do impacto na atividade química ao ambiente vem sendo chamado de “*green chemistry*”, ou química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou ainda, química auto-sustentável.

A química verde ou “*green chemistry*” pode ser definida como o projeto, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente (Lenardão *et al.*, 2003). Este conceito, que pode muito bem ser atribuído às tecnologias limpas, já é bastante comum em aplicações industriais, e vêm gradativamente sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino, pesquisa e extensão.

Dentro dessa visão, os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- a) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- b) o aumento da eficiência de energia ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; e
- c) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

2.3.1 Demanda química de oxigênio - DQO

A questão dos resíduos perigosos gerados em laboratórios químicos certamente é um assunto complexo e que requer estudos detalhados das técnicas de análise utilizadas, responsáveis pela geração de resíduos, sua otimização, para que dessa forma ocorra a minimização e, se possível, a completa eliminação desses resíduos. Segundo Lauffer *et al.* (1999), a DQO é um dos principais parâmetros utilizados na determinação da concentração de matéria orgânica em amostras de efluentes líquidos.

No *Standard Methods* 20^o ed. (APHA/AWWA/WEF,1998), a demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com determinada amostra sobre condições controladas. Essa quantidade de oxidante consumido é expresso em termos de oxigênio equivalente.

Este teste é amplamente usado como um meio de mensuração da “força” orgânica dos resíduos domésticos e industriais e de acordo com Sawyer *et al.* (1994) está baseado no fato de que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados pela ação de um forte agente oxidante sob condições ácidas. Dessa forma, a DQO de uma amostra é determinada pelo residual do agente oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), após a sua digestão.

Durante a determinação da DQO, a matéria orgânica é convertida em dióxido de carbono e água de maneira indiferente a assimilabilidade biológica das substâncias. Uma das principais limitações do teste de DQO é a sua incapacidade para diferenciar entre a matéria orgânica biologicamente oxidável e a matéria orgânica biologicamente inerte. A maior vantagem do teste de DQO é o curto espaço de tempo necessário para a sua avaliação.

Vários agentes oxidantes já foram utilizados para medir a demanda de oxigênio em águas poluídas. Por muito tempo utilizou-se solução de permanganato de potássio como agente oxidante e os resultados eram referidos como oxigênio consumido do permanganato. Segundo Sawyer *et al.* (1994), a oxidação causada pelo permanganato era altamente variável em relação aos vários tipos de compostos presentes na água residuária e o grau de oxidação variava consideravelmente com a força do reagente usado. E, os valores de oxigênio consumido eram sempre menores que os valores de $DBO_{5\text{dias}}$. Ainda segundo o autor, este fato demonstrou a incapacidade do permanganato em alcançar a oxidação em algum ponto final particular.

Outros agentes oxidantes foram estudados, entre eles, o iodeto de potássio e o dicromato de potássio. O dicromato de potássio é o que têm demonstrado ser o mais prático de todos, principalmente por sua capacidade de oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas, quase completamente, a dióxido de carbono e água.

A oxidação de muitos compostos orgânicos ocorre geralmente de 95 a 100% do valor teórico. As principais interferências e limitações são a presença de substâncias como o íon cloreto que reage com íon prata, precipitando na forma de cloreto de prata e inibindo a atividade catalítica da prata. Íons como brometo, iodeto e alguns outros reagentes que inativam o íon prata podem interferir de maneira semelhante. As dificuldades causadas pela presença de cloreto podem ser superadas, mesmo que não completamente, pela complexação com sulfato de mercúrio antes do procedimento de refluxo.

Outro interferente importante é o nitrito (NO_2^-) que exerce uma DQO de 1,1 mg O_2 / mg NO_2^- - N. Devido às concentrações de nitrito em águas raramente

exceder 1 ou 2 mg NO_2^- - N/L, a interferência é considerada insignificante e usualmente é ignorada. Para ignorar uma interferência significativa própria do nitrito, deve-se adicionar 10 mg de ácido sulfâmico para cada mg de NO_2^- - N presente na amostra utilizada.

Conforme Sawyer *et al.* (1994), o teste de DQO é extensivamente utilizado nas análises de resíduos industriais. É um dado particularmente valioso em laudos designados para determinar e controlar perdas para o sistema de esgotos. E, em conjunção com o teste de DBO é útil para indicar condições tóxicas e a presença de substâncias orgânicas biologicamente resistentes. O teste também é amplamente usado nas operações de tratamento devido à velocidade com a qual os resultados podem ser obtidos.

É sabido que o teste de DQO gera um grande volume de resíduos líquidos perigosos. A prata, o cromo hexavalente e os sais de mercúrio utilizados na sua determinação são os principais responsáveis, sendo que o maior problema está no uso do mercúrio. Esses metais, se dispostos de maneira inadequada, representam um risco para o meio. É sabido que os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontra-los em estado puro na natureza. Normalmente se apresentam em concentrações muito pequenas, associadas a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.

Uma vez que os rios deságuam no mar, estes poluentes podem alcançar as águas salgadas, e em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos, representando um estoque

permanente de contaminação para a fauna e a flora aquática. Estas substâncias tóxicas também se depositam no solo ou em corpos d'água de regiões mais distantes, graças à movimentação das massas de ar. Essa preocupação é justificada pelo reconhecido potencial tóxico desses metais quando despejados sem critério no ambiente.

No passado, era uma prática comum diluir a amostra completamente com água de torneira e descarregar ralo abaixo com um bom fluxo de água, mas, em virtude das exigências dos órgãos ambientais e da consciência ambiental dos profissionais ligados aos laboratórios de análises, esses procedimentos não são mais aceitos.

Os três metais citados (prata, cromo hexavalente e mercúrio) são considerados metais pesados com grande capacidade poluidora e que podem ser recuperados e reutilizados evitando danos à saúde e ao meio ambiente e desperdício de recursos.

O cromo é um elemento abundante e ocorre nos seguintes estados de oxidação: Cr^{+2} , Cr^{+3} e Cr^{+6} . Somente as formas trivalente (Cr^{+3}) e hexavalente (Cr^{+6}) têm significado biológico. O cromo trivalente é a forma mais comum encontrada na natureza e o cromo hexavalente tem maior importância industrial. As principais fontes de exposição ao cromo são as indústrias metalúrgicas, onde é utilizado como produto anticorrosivo; em indústrias de cromagem e de cimento; em tintas anticorrosivas e também na formação de ligas com vários metais (aços inoxidáveis). A absorção desse metal ocorre por via respiratória (Cr^{+6}), via oral e dérmica (Cr^{+3}). O cromo armazena-se nos pulmões, pele músculos e tecido adiposo. Os compostos de Cr^{+3} possuem baixa toxicidade, enquanto os compostos de Cr^{+6} podem provocar anemia, alterações hepáticas e renais, além de câncer de pulmão.

Já, o mercúrio está presente em águas doces não contaminadas normalmente na concentração de 50 $\eta\text{g/L}$. Entre as fontes antropogênicas de mercúrio no meio aquático destacam-se as indústrias cloro-álcali de células de mercúrio, vários processos de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgotos, fabricação de certos produtos odontológicos e farmacêuticos, indústrias de tintas, etc. O peixe é considerado um dos maiores contribuintes para a carga de mercúrio no corpo humano, sendo que o mercúrio é mais tóxico na forma de compostos organo-metálicos. A intoxicação aguda, no homem, é caracterizada por náuseas, vômitos, dores abdominais, diarréia, danos nos ossos e morte. Esta intoxicação pode ser fatal em 10 dias. A intoxicação crônica afeta glândulas salivares, rins e altera as funções psicológicas e psicomotoras. No meio ambiente, como todo metal pesado persiste durante décadas no solo e no fundo dos rios, lagoas e represas. Não é metabolizado pelos animais e sofre processo de bioacumulação, afetando mais os animais do topo da cadeia alimentar, entre os quais está o homem.

A prata é um elemento traço de ocorrência natural, que é muito empregado em indústrias de fotografia e imagem, bem como em eletro-eletrônicos de um modo geral. Essa acentuada utilização implica na descarga desse metal para o ambiente, o que representa risco para os organismos aquáticos e terrestres. Essa preocupação é justificada pelo reconhecido potencial tóxico da prata quando despejada sem critérios no ambiente. Conforme Bendassoli *et al.* (2003), o despejo de prata na forma de resíduo representa também um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado. Deve-se ainda mencionar que a prata é um dos exemplos de metais com risco de escassez.

A minimização dos resíduos é algo de extrema importância em um laboratório e resulta em um bom senso econômico: reduz ambos, custos e responsabilidades associadas à disposição de resíduos. Conforme o *Standard Methods* 20° ed. (AWWA/APHA/WEF, 1998), os métodos para a minimização de resíduos incluem a redução na origem, reciclagem, recuperação e o tratamento dos resíduos gerados, que também pode ser considerada uma forma de minimização de impactos ambientais.

A redução na origem pode ser alcançada através da compra e uso de pequenas quantidades de produtos químicos. Quando a compra de uma quantidade maior de produtos químicos parece ser a opção mais econômica, deve-se levar em consideração os custos da disposição dos materiais com as datas de vencimento expiradas. Outra opção para a redução da geração de resíduos é a substituição de materiais perigosos por outros não perigosos, onde for possível, ou então, a utilização de métodos analíticos de micro-escala.

Geralmente, a reciclagem ou recuperação dos resíduos tem um potencial limitado em laboratórios de águas e águas residuárias. Os volumes gerados, muitas vezes, são demasiadamente pequenos para uma recuperação econômica e a necessidade de pureza são demasiadamente grandes. Entretanto, solventes orgânicos muitas vezes podem ser destilados e recuperados para reuso e o mercúrio e a prata podem ser recuperados e reutilizados em atividades que não requerem grau de pureza demasiadamente elevado. Os resíduos que não são enviados para tratamento ou recuperação e ficam armazenados, muitas vezes em condições precárias, constituem-se um perigoso passivo ambiental.

Segundo Alberghini *et al.* (2003), o tratamento dos resíduos químicos gerados em instituições de ensino envolvem grandes desafios, dos quais três estão abaixo citados:

I – Como um Instituto de Ensino e Pesquisa deve agir para que os resíduos químicos gerados não agridam o ambiente ou, melhor ainda, como recuperar resíduos químicos transformando-os em matéria-prima?

II – Como desenvolver no aluno uma consciência ética com relação ao uso e descarte de produtos químicos; e

III – Como professores e técnicos devem proceder para tratar e recuperar os resíduos químicos gerados em seu laboratório?

É de suma importância que os laboratórios levem em consideração essas questões e forneçam condições às pessoas diretamente envolvidas para que possam estabelecer normas, regras e instruções de procedimentos a serem realizados pelos laboratórios. Esses procedimentos aliados à otimização das metodologias até então utilizadas resultarão em menores quantidades de resíduos perigosos gerados e, conseqüentemente, menores custos de disposição e armazenamento. Deve-se salientar que o gerenciamento de resíduos químicos é viável e depende da conscientização e participação de professores, funcionários e alunos. Para que esse gerenciamento tenha êxito, é necessário desenvolver, antes de tudo, uma consciência ética com relação ao uso e descarte de produtos, visando a prevenção da poluição e redução, reaproveitamento e recuperação de materiais, objetivando a conservação ambiental.

2.3.2 Procedimentos analíticos utilizados para a determinação da DQO

O *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (1998) é uma publicação da AWWA/APHA/WEF que regulamenta e recomenda métodos e processos para a análise de águas e águas residuárias. As metodologias ali citadas são aceitas como padrões no mundo inteiro e servem como referência para que laboratórios de análises físico-químicas possam ter um guia de orientação e os resultados de análises realizadas por diferentes laboratórios possam ser comparados, uma vez que as metodologias são padronizadas.

As metodologias utilizadas para a realização deste trabalho estão descritas a seguir e detalhadamente nos anexos 1,2, 3 e 4.

2.3.2.1 Método titulométrico com refluxo aberto

A matéria orgânica e outras substâncias passíveis de oxidação são misturadas com uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A amostra é digerida por refluxo aberto por duas horas. Após o resfriamento da amostra à temperatura ambiente, o dicromato de potássio não digerido remanescente é titulado com uma solução de sulfato ferrosos amoniacal - SFA [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], usando-se uma solução de ferroína como indicador do ponto de viragem, para determinar a quantidade de dicromato de potássio consumido e a matéria oxidada é, então, calculada em termos de oxigênio equivalente. Esta metodologia é aplicável para amostras com DQO esperada entre 50 e 900 mg O_2/L ; para amostras com DQO maior que 900 mg O_2/L , deve-se recorrer a diluição para valores dentro desta faixa.

Amostras com DQO abaixo de 50 mg O₂/L devem seguir o mesmo procedimento, com digestão da amostra por refluxo aberto por duas horas, resfriamento à temperatura ambiente e posterior titulação com SFA. Alguns cuidados adicionais devem ser tomados, como a eliminação de qualquer traço de matéria orgânica do frasco de vidro ou da atmosfera, que podem causar erros grosseiros na determinação.

O aparelho utilizado para a determinação da DQO pelo método titulométrico com refluxo aberto pode ser visualizado na figura 4.



FIGURA 4 – Aparelho de digestão utilizado para determinação da DQO pelo método titulométrico de refluxo aberto

2.3.2.2 Método titulométrico com refluxo fechado

O princípio deste método é o mesmo que no método titulométrico de refluxo aberto, com a oxidação da matéria orgânica através da adição de soluções de

dicromato de potássio e ácido sulfúrico/sulfato de prata. Os compostos orgânicos voláteis são mais bem oxidados no sistema fechado devido ao contato mais efetivo com o agente oxidante empregado na técnica de DQO. As principais diferenças estão no fato de que há uma redução no volume de amostras e reagentes utilizados sendo a amostra digerida em um reator, por um período de duas horas; e esta metodologia é aplicável para amostras com DQO entre 40 e 400 mg O₂/L. Após um período de duas horas, resfria-se a amostra à temperatura ambiente, transfere-se à amostra para um frasco erlenmeyer, adiciona-se solução de ferroína como indicador do ponto de viragem e procede-se a titulação com SFA. O equipamento utilizado para a digestão das amostras está demonstrado na figura 5.

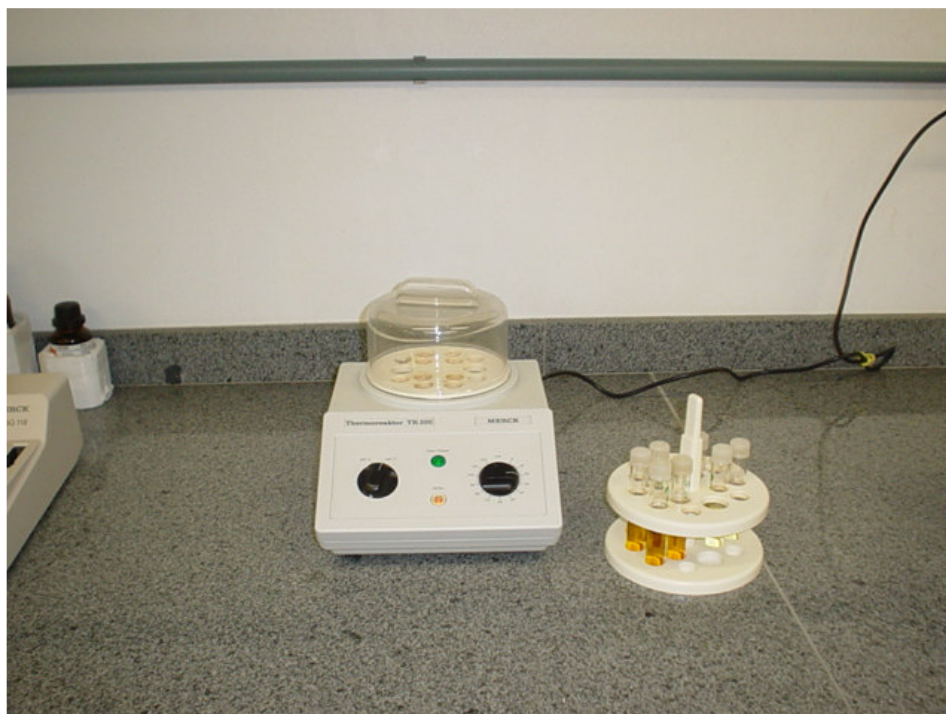


FIGURA 5 – Termoreator utilizado para digestão das amostras nas metodologias realizadas com refluxo fechado.

2.3.2.3 Método colorimétrico com refluxo fechado

O método colorimétrico versa sobre a absorção de radiação ultravioleta e visível por espécies iônicas e moleculares em solução. Consiste em medir a absorção pelo dicromato de potássio residual em um frasco de reação limpo e livre de risco ou arranhões, após a digestão da amostra em refluxo fechado. Essa leitura é realizada em determinados comprimentos de onda, com a utilização de um espectrofotômetro. Os procedimentos utilizados para a digestão da amostra são idênticos aos procedimentos utilizados no método titulométrico com refluxo fechado e pode ser visualizado na figura 5.

Na digestão da amostra, o íon dicromato oxida o material de DQO na amostra. Isto resulta na mudança de estado do cromo hexavalente (Cr^{+6}) para o estado cromo trivalente (Cr^{+3}). Ambas as espécies de cromo são coloridas e absorvidas na região visível do espectro. O íon dicromato (Cr_2O_7)⁻² é fortemente absorvido na região de 400 nm, onde a absorção do íon cromo (Cr^{+3}) é muito menor. O íon cromo absorve fortemente na região de 600 nm, onde o dicromato tem absorção próxima a zero.

Para valores de DQO entre 100 e 900 mg O_2/L , o aumento de Cr^{+3} é determinado na região de 600 nm. Valores menores que 90 mg O_2/L podem ser determinados seguindo o decréscimo do íon dicromato. A maior interferência desta metodologia é a presença de interferentes absorventes em luz visível. Isto inclui material suspenso insolúvel e componentes coloridos.

Na figura 6, encontra-se o espectrofotômetro utilizado para a leitura da absorbância das amostras previamente digeridas.



FIGURA 6 – Espectrofotômetro utilizado para leitura da absorvância das amostras – método colorimétrico.

2.3.2.4 Método colorimétrico com refluxo fechado utilizando kit comercial

Este método é similar ao método colorimétrico com refluxo fechado, sendo os reagentes adquiridos já prontos. A faixa de concentração das amostras também mudou, sendo o método avaliável para amostras com DQO de 100 a 1500 mg O₂/L. O procedimento de digestão de amostras foi o mesmo dos métodos anteriores. O princípio da determinação deste método está interessado com a reação da cor de um reagente específico e o conteúdo da amostra. O teste para fotometria contém todos os reagentes necessários para a realização da análise de DQO. O princípio da determinação fotométrica está preocupado com o enfraquecimento da luz no qual um feixe de luz monocromática experimenta quando passa através de uma solução de análise colorida. A concentração da substância diluída pode ser determinada pela

intensidade de absorção da luz. O processo de determinação em si é muito simples e o resultado é mostrado digitalmente ao se pressionar a tecla “key”.

Na figura 7, encontra-se o fotômetro utilizado para a leitura das amostras, de acordo com o fabricante do kit utilizado para a realização do ensaio.

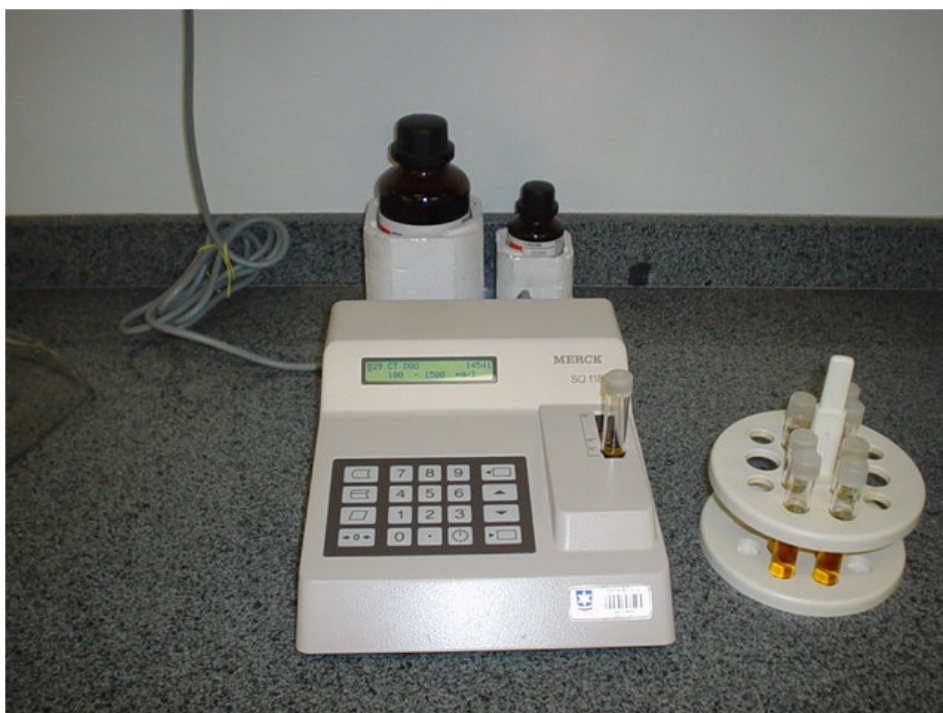


FIGURA 7 - Espectrofotômetro utilizado para leitura da absorbância das amostras – método kit comercial.

A tabela 2.1 faz uma análise comparativa das metodologias relacionando-as ao objetivo deste trabalho, ou seja, a minimização de resíduos.

QUADRO 2.1 – Análise comparativa das metodologias de DQO do ponto de vista ambiental

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

A análise comparativa exposta na tabela 2.1 foi realizada com base em estudos teóricos, levando-se em consideração a quantidade de reagentes utilizados para a realização das metodologias e as informações obtidas do *Standard Methods* 20^o ed (APHA/AWWA/WEF, 1998).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DA PESQUISA

“Oh! Deus, concedei-me paciência para aceitar as coisas que não posso mudar; coragem para mudar as coisas que posso e, sabedoria para distinguir a diferença”.
(R. Niebuhr)

3.1 Caracterização metodológica do estudo

A pesquisa realizada apresenta relativa complexidade no que diz respeito aos fatores envolvidos, sejam os de natureza qualitativa ou quantitativa. Dessa forma, para oportunizar uma abordagem didática da metodologia empregada no presente trabalho, nos próximos itens serão definidos e apresentados alguns tópicos relativos à delimitação metodológica do trabalho.

Segundo Lerípio (2001), a classificação da pesquisa desenvolvida baseia-se nas proposições de Silva & Menezes (2000), que estabelecem quatro maneiras de classificação de uma pesquisa científica: quanto aos objetivos, quanto à forma de abordagem, quanto à natureza, e quanto aos procedimentos adotados. Gil (1999) afirma que, *“embora as pesquisas geralmente apontem para objetivos específicos, estas podem ser classificadas em três grupos: estudos exploratórios, descritivos e explicativos”*.

Quanto aos objetivos o presente trabalho situa-se na categoria de Pesquisa Aplicada, devido ao caráter recente e pouco explorado do tema escolhido. De acordo com Chizzotti (2001) a pesquisa aplicada objetiva, em geral, *“provocar o esclarecimento de uma situação para a tomada de consciência”*. Segundo o mesmo autor, *“um estudo exploratório ocupa o primeiro de cinco níveis diferentes e*

sucessivos, sendo indicado [...] quando existe pouco conhecimento sobre o fenômeno”.

Pesquisas Exploratórias envolvem levantamento bibliográfico, entrevistas com pessoas que tiveram (ou tem) experiências práticas com o problema pesquisado e análise de exemplos que estimulem a compreensão. Possuem ainda a finalidade básica de desenvolver, esclarecer e modificar conceitos e idéias para a formulação de abordagens posteriores. Dessa forma, este tipo de estudo visa proporcionar um maior conhecimento para o pesquisador acerca do assunto, a fim de que esse possa formular problemas mais precisos ou criar hipóteses que possam ser pesquisadas por estudos posteriores (Gil, 1991).

Este trabalho possui uma **forma de abordagem** quantitativa, uma vez que procura enumerar e/ou medir os eventos estudados e emprega instrumental estatístico na análise dos dados.

Silva & Menezes (2000, *apud* LERÍPIO, 2001) classificam este trabalho em relação à natureza como pesquisa aplicada, dada sua intenção de servir como uma ferramenta para a minimização dos resíduos e apoio ao gerenciamento ambiental de laboratórios de análises de uma forma geral. Segundo as autoras, a pesquisa aplicada, além de envolver verdades e interesses locais, “*objetiva gerar conhecimento para aplicação prática em soluções de problemas específicos*”.

Segundo a classificação proposta por Gil (1991), quanto aos procedimentos técnicos adotados, o presente trabalho apresentou uma *Pesquisa Bibliográfica*: elaborada a partir de material já publicado, constituído principalmente de livros, artigos de periódicos e material disponibilizado na Internet e uma *Parte Experimental*, a qual envolveu a realização de análises físico-químicas (DQO) por diferentes metodologias analíticas, a avaliação dos resultados obtidos e um estudo

profundo e detalhado dos do procedimentos utilizados, bem como o estudo de fluxogramas de geração de resíduos.

Para Gil (1991) a principal vantagem da pesquisa bibliográfica consiste no “[...] fato de permitir ao investigador a cobertura de uma ampla gama de fenômenos, muito mais ampla do que aquela que poderia pesquisar diretamente”.

3.2 Descrição detalhada do estudo

O presente trabalho foi dividido em quatro etapas. A primeira etapa constou de uma pesquisa bibliográfica sobre os assuntos envolvidos. Na segunda etapa, foi definida a metodologia e o planejamento de como seriam realizadas as análises e o tipo de amostras. Na terceira etapa realizou-se a parte experimental do trabalho, isto é, as análises físico-químicas de DQO. E na quarta etapa, fez-se a análise dos dados obtidos após a realização das análises de DQO.

3.2.1 Pesquisa bibliográfica

No início do trabalho foi realizada uma pesquisa bibliográfica que abrangeu diversos temas e diferentes níveis de aprofundamento de cada um deles.

Foram pesquisadas de forma contínua e seqüencial bibliografias nacionais e internacionais sobre os temas gestão ambiental, sistemas de gestão, gestão ambiental em instituições de ensino superior, resíduos de laboratório e sobre demanda química de oxigênio.

3.2.2 Planejamento

Nesta etapa, após a revisão bibliográfica foram definidos quais os tipos de amostras seriam utilizados e de que forma seriam realizadas as análises. Optou-se por iniciar os trabalhos com a realização de análises de soluções padrão, preparadas de acordo com o *Standard Methods* 20^o ed (APHA/AWWA/WEF, 1998). Após a definição das concentrações das soluções padrão (50, 500 e 1.000 mg O₂/L), tendo por base uma faixa que abrangesse desde baixas até altas concentrações de DQO, foi definido o tipo de amostra de efluente a ser utilizado.

A definição do tipo de amostra de efluente levou em consideração potenciais interferências que poderiam ser encontradas, como alta quantidade de sólidos e coloração. O tipo de amostra escolhido foi efluente de indústria têxtil.

3.2.3 Parte experimental

Nesta etapa do trabalho, realizou-se a análise de DQO, segundo as metodologias indicadas pelo *Standard Methods* 20^o ed (APHA/AWWA/WEF, 1998). As amostras definidas anteriormente foram processadas de acordo com quatro metodologias diferentes:

- Método titulométrico com refluxo aberto;
- Método titulométrico com refluxo fechado;
- Método colorimétrico com refluxo fechado; e
- Método colorimétrico utilizando um kit comercialmente avaliável.

Durante o processamento das amostras, foi realizado o levantamento das quantidades de resíduos geradas em cada metodologia e as quantidades de energia elétrica e água necessárias para a realização da análise.

3.2.4 Análise dos resultados

Após a realização da parte experimental, os dados foram tabulados e comparados através de gráficos e tabelas.

Para análise dos resultados foram considerados como critérios de avaliação as seguintes designações: alto, médio e baixo. Para o critério de precisão, foi considerada com alta precisão a metodologia que obteve resultados com % de desvio menor ou igual a 5 %, conforme recomendado pelo *Standard Methods* 20^o ed (AWWA/APHA/WEF, 1998); precisão média para a % de desvio entre 5 % e 10 % e baixa precisão para valores de % de desvio superiores a 10 %.

Os custos foram analisados em função dos valores fornecidos por empresa especializada em comercialização e importação de produtos químicos. O valor de cada análise foi calculado em função da quantidade de reagente utilizada para a confecção das soluções e o consumo necessário da solução preparada para a realização da metodologia.

A geração de resíduos e o potencial de geração foram analisados em função do balanço de massa realizado para cada metodologia, segundo os fluxogramas de geração de resíduos elaborados e apresentados no capítulo 4. Já, em relação a segurança do operador foram analisadas as condições em que a metodologia é realizada e as possibilidades de ocorrência de algum imprevisto durante a realização do ensaio.

3.3 Identificação do problema

Quando se comenta sobre geração de resíduos perigosos é comum se fazer associação com indústrias, principalmente indústrias químicas. Geralmente, não se considera que pequenos estabelecimentos, instituições de ensino ou até mesmo residências, possam gerar resíduos com alto potencial de periculosidade. Esses resíduos estão presentes na forma de pilhas e baterias de celular, medicamentos, produtos de limpeza, que se inadequadamente dispostos, podem causar graves danos à saúde e ao meio ambiente.

O laboratório selecionado para a realização deste trabalho foi escolhido e por apresentar características peculiares, diferentes dos demais laboratórios de análises, uma vez que não trabalha apenas com a realização de análises físico-químicas, mas também com ensino e pesquisa.

Uma vez escolhido o laboratório, selecionou-se entre as análises físico-químicas realizadas aquela que gerasse a maior quantidade de resíduos perigosos. A análise escolhida foi a demanda química de oxigênio, que muitas vezes gera uma quantidade muito superior de resíduos perigosos que a amostra propriamente analisada.

3.4 Características da Instituição onde foi realizada a pesquisa

A Instituição de Ensino Superior escolhida para a pesquisa foi a Universidade de Caxias do Sul. Fundada em 1967, teve como origem as faculdades de Ciências Econômicas, de Filosofia, de Direito e as Escolas de Enfermagem Madre Justina Inês e da Municipal de Belas Artes. Atualmente abrange 70

municípios, devido ao seu recente processo de regionalização. É uma Instituição de ensino superior, entidade jurídica de direito privado, mantida pela Fundação Universidade de Caxias do Sul. O principal objetivo da Universidade de Caxias do Sul é sua inserção regional, resolvendo problemas da comunidade a qual faz parte.

Atualmente, segundo os dados do gabinete do reitor referentes ao 2º semestre de 2003 (UCS, 2003), a Universidade é composta por 10 núcleos Universitários, com 32.260 alunos matriculados em seus cursos de graduação, pós-graduação, segundo grau, seqüenciais, língua estrangeira e terceira idade. Conta com 1.251 professores que lecionam nos diferentes cursos de graduação, escolas de 2º Grau e pós-graduação. A Universidade ainda conta com 833 funcionários. Também oferece 51 cursos de Pós-Graduação, 38 cursos de Graduação, 10 cursos Seqüenciais e 117 turmas do Programa de Línguas Estrangeiras- PLE.

Na Cidade Universitária há cinco Centros, com 22 departamentos que contam com uma rede de laboratórios que oferecem um suporte ao ensino universitário, onde também são desenvolvidas atividades de extensão e pesquisa (atualmente estão sendo desenvolvidos 251 projetos de pesquisa nos diversos departamentos da Cidade Universitária).

3.4.1 Instituto de Saneamento Ambiental

Em março de 1999 foi criado o Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM. Atualmente, o ISAM desenvolve atividades de Licenciamento Ambiental envolvendo desde ações/atividades técnicas, bem como a consolidação de diretrizes que embasam a Política Ambiental da UCS, dentre as quais: Gerenciamento de

Resíduos Líquidos, Gerenciamento de Resíduos Sólidos, Gerenciamento de Energia e Água e Planos de Ocupação do espaço: vegetação e uso do solo.

Este Instituto tem por objetivos: a) realizar estudos e pesquisas na área de resíduos, dando prioridade aquelas cujos objetivos busquem soluções para problemas regionais e nacionais; b) prestar assistência técnico-científica e serviços especializados a municípios, empresas e outras entidades, com o objetivo de prevenir, minimizar, tratar e dispor resíduos sólidos, líquidos e gasosos; c) realizar cursos, seminários, simpósios, estágios e outras atividades técnico-científicas, que objetivem a prestação de serviços especializados, qualificação de recursos humanos e a socialização do conhecimento produzido, tendo em vista o aprimoramento das condições sanitárias regionais e d) oferecer assessoria técnica a entidades públicas e privadas, na observância de normas técnicas e padrões de qualidade, com vistas à obtenção de certificados de conformidade, e ao cumprimento da legislação pertinente.

3.4.2 Laboratório de Saneamento – LASAN

O laboratório em que foi realizado este trabalho foi o Laboratório de Saneamento do ISAM que é cadastrado como Laboratório de Análises Ambientais junto a FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler) e foi criado em 1991 para atender às atividades de ensino, pesquisa e prestação de serviços. Tem por objetivo dar suporte laboratorial à comunidade e para isso, busca desenvolver atividades a partir de problemas concretos que a mesma enfrenta na área ambiental.

As rotinas de análises de águas, águas residuárias (esgoto doméstico e efluentes industriais) e de resíduos sólidos (domésticos, industriais, de serviços de saúde e comerciais) vem sendo desenvolvidas gradativamente, na medida em que são desenvolvidas novas pesquisas no Instituto. As principais análises realizadas pelo LASAN são demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio total e amoniacal, fósforo, óleos e graxas, nitratos e nitritos, surfactantes, entre outras.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

*“Tudo vale a pena,
quando a alma não é pequena”.*
(Fernando Pessoa)

4.1 Definição das amostras utilizadas para determinação da DQO

Para a realização das análises foram utilizadas soluções padrões e amostras de efluente de uma indústria têxtil. Os padrões foram escolhidos em função da faixa de concentração de trabalho das metodologias, abrangendo desde baixas concentrações até concentrações onde fosse necessário diluir a diluição da amostra. Os padrões escolhidos foram: 50, 500 e 1.000 mg O₂/L, respectivamente. Esses padrões foram preparados segundo a metodologia analítica proposta no *Standard Methods* 20^o ed. (AWWA/APHA/WEF, 1998), utilizando-se hidrogenoftalato de potássio (HOOC₆H₄COOK), conforme segue:

Padrão hidrogenoftalato de potássio: Macerar levemente o hidrogenoftalato de potássio e secar a peso constante a 110 °C. Dissolver 425 mg em água destilada e diluir a 1.000 mL. O hidrogenoftalato de potássio tem uma DQO teórica de 1,176 mg de O₂/mg e esta solução apresenta uma DQO de 500 µg O₂/mL. Esta solução é estável quando refrigerada, mas não por tempo indeterminado. Deve-se ficar alerta ao desenvolvimento de crescimento biológico visível. Na prática, deve-se preparar e transferir esta solução sob condições estéreis. A preparação semanal usual é satisfatória.

Para as concentrações de 50 e 1.000 mg O₂/L foi utilizada quantidade correspondente a este valor esperado de DQO, utilizando-se como regra que o hidrogenoftalato de potássio apresenta DQO de 1,176 mg de O₂/mg.

Para a amostra de efluente, escolheu-se uma indústria têxtil pelo fato do efluente apresentar características peculiares, como a presença de coloração, que poderia causar interferências no método colorimétrico e uma elevada concentração de sólidos suspensos nas amostras.

4.1.1 Coleta das amostras

As coletas foram realizadas segundo critérios estabelecidos no *Standard Methods* 20° ed. (AWWA/APHA/WEF, 1998). Foi realizada uma coleta simples, ou seja, a coleta de uma amostra em um local específico durante um curto período de tempo. As amostras foram preservadas com adição de ácido sulfúrico concentrado para obtenção de pH < 2, com posterior estocagem em refrigerador, com tempo máximo para análise da amostra de sete dias.

4.2 Análise dos dados

De cada uma das seis amostras, foram realizadas replicações verdadeiras, ou seja, para cada amostra fez-se 10 ensaios. Esse procedimento teve por objetivo garantir a reprodutibilidade das metodologias, através dos cálculos das médias, dos desvios padrão e do percentual de desvio das amostras.

O percentual de desvio foi o dado de maior interesse, pois, de acordo com o *Standard Methods* 20° ed. (AWWA/APHA/WEF, 1998), a metodologia é considerada

reprodutível, se houver, entre o resultado das amostras um erro percentual de 5 %.

Para o cálculo do percentual de desvio, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\% \text{ desvio} = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \times 100 \quad (\text{equação 4.1})$$

Para as soluções padrão, analisou-se a precisão em relação aos valores alcançados na realização dos ensaios. Para as amostras de efluente de indústria têxtil, foi utilizado o conceito de exatidão, ou seja, o quão próximos os valores se aproximaram em relação à análise de referência (método titulométrico com refluxo aberto).

É importante ressaltar para melhor entendimento, os conceitos de exatidão e precisão. Exatidão é o grau de concorrência entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro do mensurando. Define o fato de um resultado ser a representação real ou correta da grandeza medida. É atributo, e um certo resultado ou instrumento é apenas exato ou não exato. Não existe, portanto, resultado ou instrumento mais exato do que outro. Quando um resultado ou instrumento é exato, dada uma certa referência, pode-se dizer que há compatibilidade com essa referência.

Já precisão pode ser definida como o fator que exprime o grau de dispersão dos resultados, tendo-se graus, com maior ou menor precisão.

4.3 Coleta de dados sobre a geração de resíduos

Durante a realização dos ensaios de DQO, foram observados todos os reagentes utilizados nas etapas de preparação, processamento e lavagem/secagem dos materiais utilizados. Com esses dados foram montados fluxogramas de entrada

e saída para cada metodologia. Também foi quantificada a quantidade de resíduos gerados pelas análises, o consumo de energia elétrica e de água, através de medida de vazão.

4.4 Análise comparativa dos resultados

Após a realização das metodologias analíticas, os resultados foram plotados em gráficos comparativos, bem como realizada análise estatística dos resultados encontrados para cada processo. Nos apêndices 5 a 11 encontram-se os resultados tabelados detalhadamente para cada amostra. No decorrer do capítulo estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios na forma de gráficos comparativos entre as metodologias para cada amostra.

Os resultados encontrados durante a realização das análises foram comparados segundo o critério exposto no *Standard Methods*, que admite um erro percentual de aproximadamente 5 % e a análise estatística realizada, com cálculo das médias, dos desvios padrão e o percentual de desvio para cada metodologia estão demonstrados em quadros, subseqüentes aos gráficos.

Em um primeiro momento, foram avaliadas as soluções padrão para aferir a precisão das metodologias analíticas; após, foram utilizadas amostras provenientes de efluente de uma indústria têxtil, com o intuito de se avaliar a exatidão das metodologias analíticas recomendadas pela APHA.

4.4.1 Solução padrão de 50 mg O₂/L

A solução padrão de 50 mg O₂/L foi preparada conforme descrito no procedimento experimental 4.1. Os resultados detalhados obtidos após a realização das metodologias encontram-se no apêndice 5. Na figura 8 é possível visualizar uma comparação entre os resultados obtidos nas metodologias analíticas em que a solução padrão foi testada.

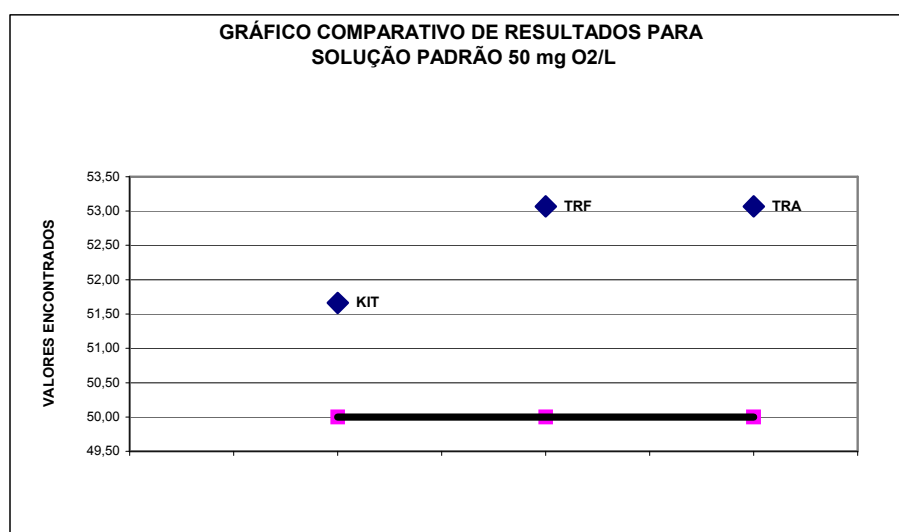


FIGURA 8 – Gráfico comparativo de resultados para solução padrão 50 mg O₂/L

Os resultados obtidos para a solução padrão de 50 mg de O₂/L foram considerados precisos, com o percentual de desvio considerado aceitável, demonstrando a reprodutibilidade do método, conforme pode ser visualizado no gráfico.

QUADRO 4.1 - Análise estatística para solução padrão de 50 mg O₂/L

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto
Média	51,66	53,07	53,07
Desvio padrão	2,41	2,16	2,16
% desvio	4,66	4,08	4,08

A exceção foi o método colorimétrico, pois não foi possível realizar as leituras em função da baixa concentração da solução padrão de hidrogenofalato de potássio. Por mais cuidadosa que fosse a pesagem do reagente, as quantidades a serem pesadas eram ínfimas, dificultando a preparação da solução. Dessa forma, pode-se considerar que esta metodologia para amostras com baixas concentrações não é recomendável.

4.4.2 Solução padrão de 500 mg O₂/L

A solução padrão de 500 mg O₂/L foi preparada conforme descrito no item 4.1, obedecendo sempre às regras de pesagem e aferimento das soluções, para minimizar os erros daí oriundos. Os resultados detalhados obtidos após a realização das metodologias encontram-se no apêndice 6. Na figura 9 é possível visualizar uma comparação entre os resultados obtidos nas metodologias analíticas em que a solução padrão foi testada.

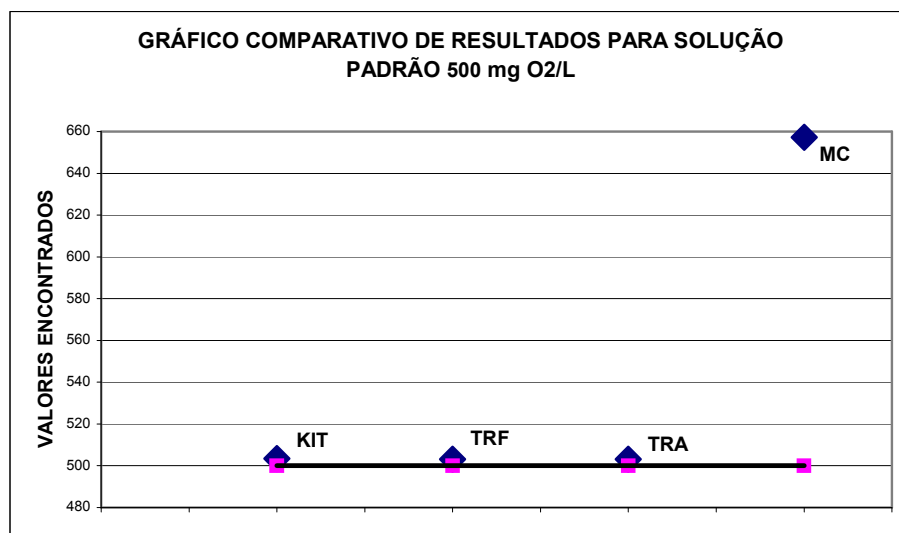


FIGURA 9 – Gráfico comparativo de resultados para solução padrão 500 mg O₂/L

Segundo pode ser visualizado no gráfico, as metodologias KIT, TRF e TRA obtiveram valores muito próximos ao da solução padrão, enquanto que no MC, os valores ficaram muito acima do que deveria ser encontrado.

QUADRO 4.2 - Análise estatística para solução padrão de 500 mg O₂/L

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto	Método colorimétrico
Média	503,48	503,20	503,17	657,23
Desvio padrão	6,99	9,34	14,40	34,52
% desvio	1,39	1,86	2,86	5,25

Segundo o quadro 4.2, é possível afirmar que as metodologias analíticas estudadas são precisas e apresentam reprodutibilidade, quando a amostra analisada é uma solução padrão. Os valores da porcentagem (%) desvio apresentam-se dentro dos limites recomendados pela APHA, que é de 5 %.

4.4.3 Solução padrão de 1.000 mg O₂/L

Da mesma forma que as soluções padrão de 50 e 500 mg de O₂/L, a solução de 1.000 mg de O₂/L foi preparada segundo o *Standard Methods*. Os valores encontrados estão descritos detalhadamente no apêndice 7. Na figura 10 é possível visualizar uma comparação entre os resultados obtidos nas metodologias analíticas em que a solução padrão de 1.000 mg O₂/L foi utilizada.

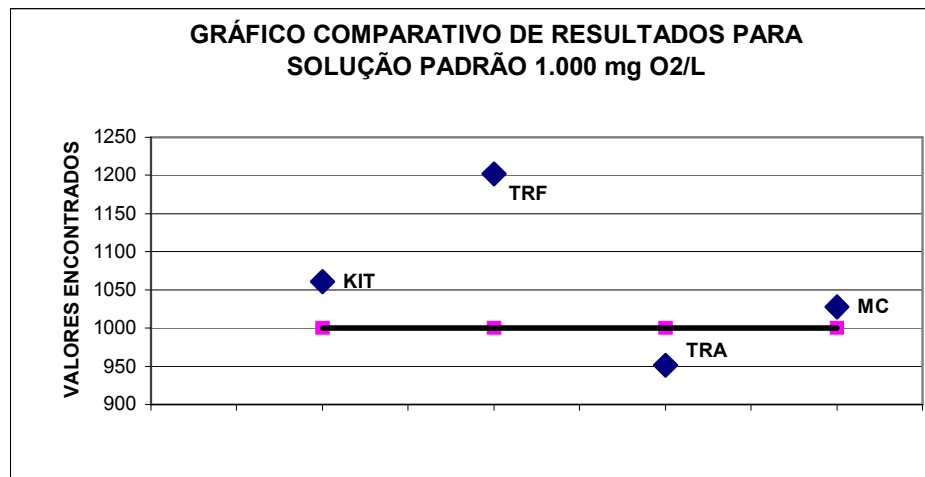


FIGURA 10 – Gráfico comparativo de resultados para solução padrão 1.000 mg O₂/L

De acordo com o gráfico, pode-se perceber que há pequenas variações nos valores da DQO encontrada para cada metodologia. Essas variações podem ocorrer devido às pequenas diferenças existentes entre uma metodologia e outra.

No quadro 4.3 estão demonstradas as médias encontradas após a realização das quatro metodologias. Vale lembrar que os métodos foram realizados para um total de 10 amostras da mesma solução e os valores percentuais de desvio encontram-se dentro do limite especificado para o teste ser considerado reprodutível.

QUADRO 4.3 - Análise estatística para solução padrão de 1.000 mg O₂/L

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto	Método colorimétrico
Média	1.060,78	1.202,18	951,21	1.027,36
Desvio padrão	17,28	42,41	34,34	11,21
% desvio	1,63	3,53	3,61	1,09

Observando-se os quadros 4.1, 4.2 e 4.3 pode-se perceber que o percentuais de desvio para as soluções padrão encontrados permaneceram dentro da faixa dos 5 %. Isso pode ser justificado pelo fato de que soluções padrão não apresentam problemas como a presença de nitritos ou sólidos que podem interferir

no resultado da análise. As diferenças encontradas podem ser atribuídas a preparação das soluções utilizadas para a digestão das amostras, bem como a preparação das soluções padrão.

4.4.4 Amostras de efluentes de indústria têxtil

A segunda etapa foi realizada com a análise de amostras de efluente de indústria têxtil. Foram coletadas três amostras, em dias alternados, para estabelecer quais das metodologias analíticas apresentaria maior exatidão. Os resultados estão apresentados a seguir. É importante ressaltar que a terceira amostra foi analisada filtrada e não filtrada, para se verificar se a filtração do efluente influencia no resultado final da DQO. Os resultados detalhados estão demonstrados nos apêndices 8, 9, 10 e 11, respectivamente.

Cabe ressaltar que todas as amostras analisadas foram diluídas, utilizando-se as mesmas diluições para todas as amostras, em função do alcance de cada metodologia, conforme quadro 4.4.

QUADRO 4.4 – Limites de detecção de cada metodologia e diluições utilizadas para as amostras de efluente de indústria têxtil

METODOLOGIA		LIMITES DE DETECÇÃO DO MÉTODO (mg O ₂ /L)	DILUIÇÃO UTILIZADA
<i>Kit comercial</i>		100 – 1.500*	Sem diluição
Método titulométrico	com refluxo aberto	50 - 900	1:2
Método titulométrico	com refluxo fechado	40 - 400	1:4
Método colorimétrico		100 –900**	1:2

* - Para valores menores que 100, utiliza-se outro kit, cujo alcance é de 10 – 150 mg O₂/L.

** - Para valores menores que 90, a leitura no espectrofotômetro é realizada a 420 nm.

4.4.4.1 Amostra 1

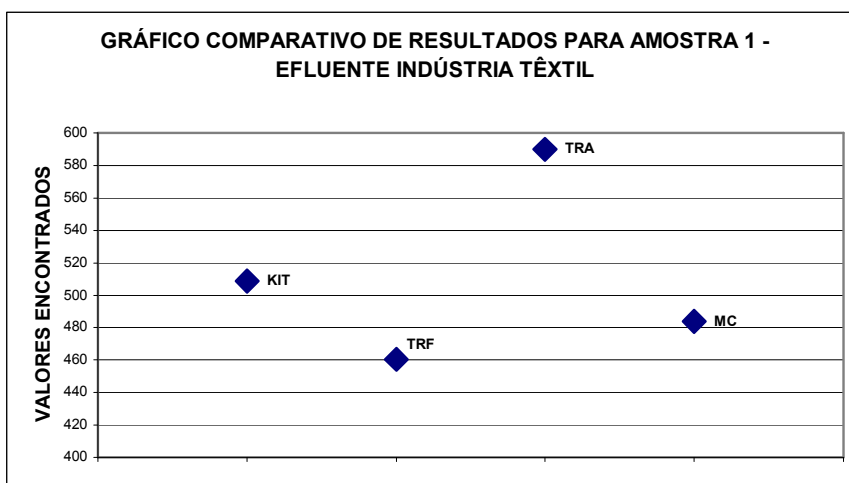


FIGURA 11 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 1 – Efluente de indústria têxtil

Conforme mostra a figura 11 há uma variação entre os valores encontrados em cada metodologia. Essas variações podem ter ocorrido em função das características das amostras e da quantidade de amostra utilizada, uma vez que as metodologias que utilizam menor quantidade de amostra (KIT, TRA e TRF) obtiveram resultados próximos.

QUADRO 4.5 - Análise estatística para amostra 1 – efluente de indústria têxtil

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto	Método colorimétrico
Média	508,82	460,63	589,94	483,74
Desvio padrão	5,72	43,19	48,08	37,29
% desvio	1,12	9,38	8,15	7,71

As porcentagens (%) de desvio apresentadas para esta amostra de efluente nas diferentes metodologias, com exceção do método *kit comercial*, ficou acima do valor recomendado pela APHA.

4.4.4.2 Amostra 2

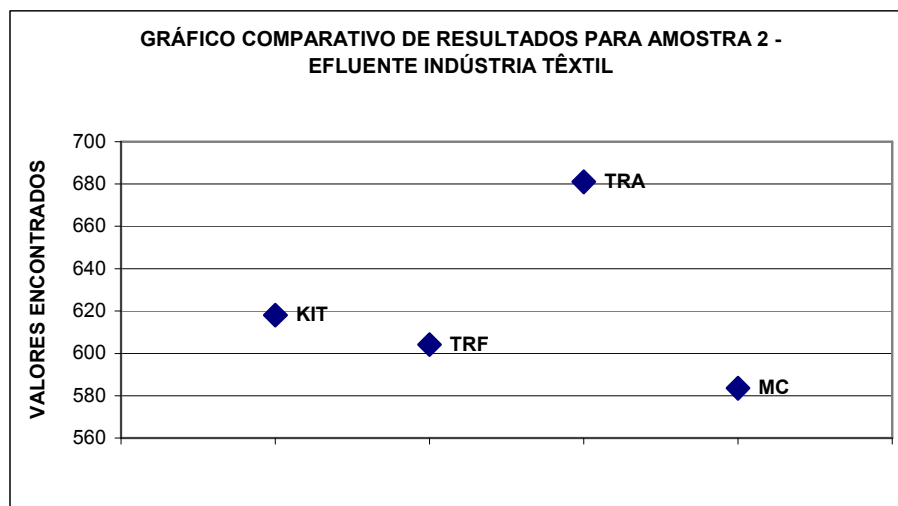


FIGURA 12 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 2 – Efluente de indústria têxtil

Da mesma forma como demonstrado para a amostra 1, a figura 12 demonstra que a variação nos resultados reduz-se para as amostras que utilizam menor quantidade de amostra. Há uma variação em torno de 10 % nos valores encontrados nas metodologias KIT, TRF e MC com relação a metodologia TRA.

QUADRO 4.6 - Análise estatística para amostra 2 – efluente de indústria têxtil

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto	Método colorimétrico
Média	617,98	604,16	681,01	583,48
Desvio padrão	20,99	29,76	72,56	82,56
% desvio	3,40	4,92	10,66	14,15

A porcentagem (%) de desvio apresentada pelas metodologias titulométrica com refluxo aberto e pelo método colorimétrico estão muito acima do recomendado pela APHA (5%), indicando nestes casos baixa reprodutibilidade destas metodologias.

4.4.4.3 Amostra 3

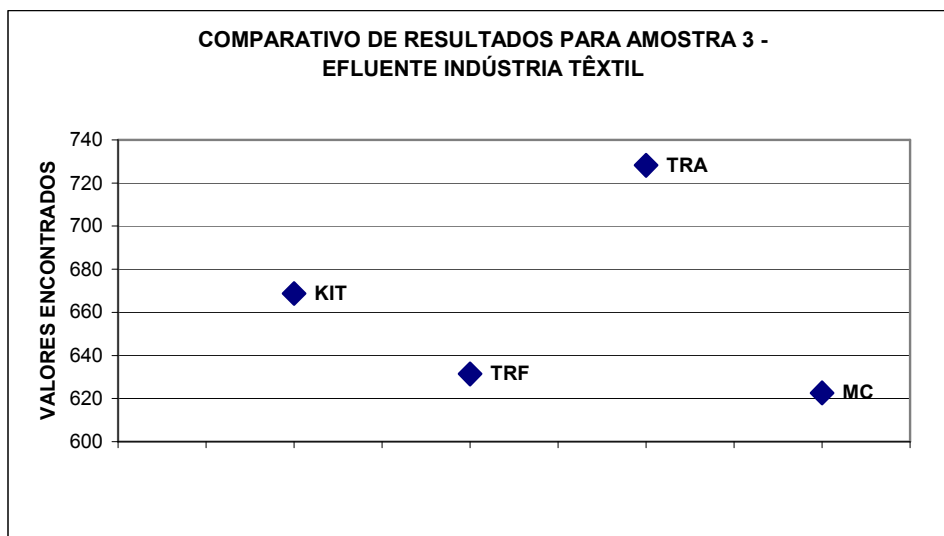


FIGURA 13 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 3 – Efluente de indústria têxtil

Comportamento semelhante aos observados com as amostras 1 e 2 pode ser observado com a amostra 3 e verificado na figura 13. A variação entre os valores encontrados é que se altera, ficando em torno de 13 % com relação à metodologia TRA.

QUADRO 4.7 - Análise estatística para amostra 3 – efluente de indústria têxtil

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto	Método colorimétrico
Média	668,72	631,41	728,18	622,64
Desvio padrão	18,92	43,30	64,18	31,42
% desvio	2,83	6,86	8,81	5,04

A porcentagem (%) de desvio apresentada para as metodologias titulométricas com refluxo aberto e fechado estão acima dos 5 % recomendados pela APHA, o que pode indicar pouca reprodutibilidade dos métodos.

4.4.4.4 Amostra 3 filtrada

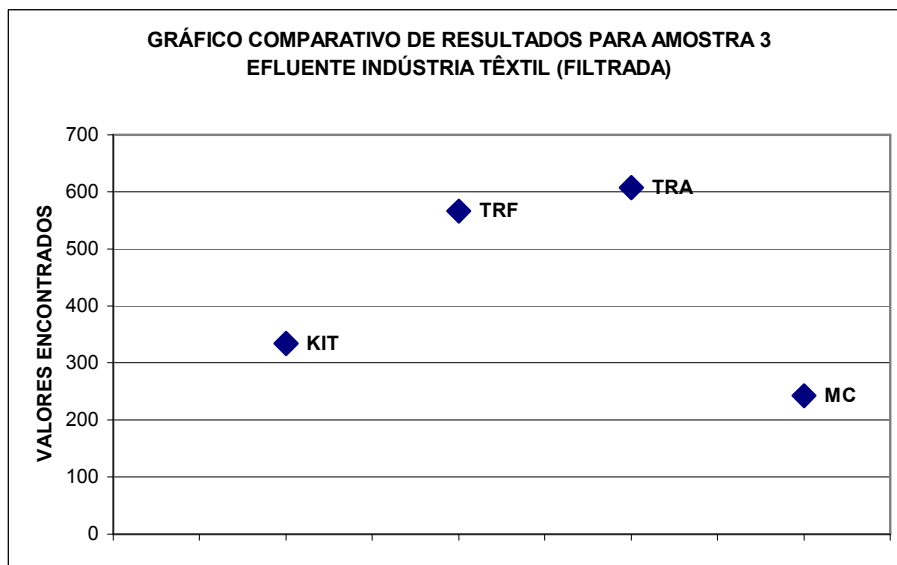


FIGURA 14 – Gráfico comparativo de resultados para amostra 3 filtrada – Efluente de indústria têxtil

Os valores encontrados na análise da amostra filtrada não apresentam o comportamento semelhante aos observados com as amostras não filtradas. Há uma redução nos valores encontrados e uma maior variação dos resultados entre as metodologias. Cabe ressaltar a significativa redução nos resultados entre as metodologias colorimétricas (*kit comercial* e método colorimétrico) quando comparados às amostras não filtradas. Essa redução pode ser devido a menor quantidade de sólidos em suspensão após a filtração da amostra.

A filtração das amostras demonstra que parte da DQO existente no efluente está presente na forma de DQO particulada, isto é, a DQO que está presente no efluente na forma de sólidos.

QUADRO 4.8 - Análise estatística para amostra 3 filtrada – efluente de indústria têxtil

	<i>Kit comercial</i>	Titulométrico – refluxo fechado	Titulométrico – refluxo aberto	Método colorimétrico
Média	333,82	565,71	607,63	242,71
Desvio padrão	8,01	56,98	32,47	16,65
% desvio	2,40	10,07	5,34	6,86

Analisando-se os valores obtidos na análise estatística para as amostras oriundas de efluentes de uma indústria têxtil muitas são as variáveis que podem interferir na determinação da DQO. No método colorimétrico a presença de sólidos é uma delas, bem como a coloração das amostras. Não houve necessidade de clarificar as amostras, uma vez que as amostras apresentavam-se límpidas e, em função da diluição utilizada, a coloração deixou de ser um problema. Os sólidos, na sua grande maioria, são digeridos durante o processo de digestão.

Utilizou-se o método titulométrico com refluxo aberto como metodologia padrão para a análise dos efluentes de indústria têxtil, por ser esta a metodologia credenciada junto ao órgão ambiental do estado do Rio Grande do Sul. Nas três amostras analisadas, verificou-se que o método que mais se aproximou dos valores encontrados foi o que utilizou o *kit comercial*, como pode ser observado na quadro 4.9. Isso pode ser um indicativo de que o volume de amostra não é fator determinante para a realização da análise de DQO.

QUADRO 4.9 – Diferença percentual entre as metodologias KIT, MC e TRF e o método titulométrico com refluxo aberto

	Kit comercial	Método titulométrico refluxo fechado	Método colorimétrico
Amostra 1	13,75	21,22	18,0
Amostra 2	9,26	11,28	14,32
Amostra 3	8,16	13,29	14,49
Amostra 3 filtrada	45,1	6,89	60,0

Também é importante ressaltar a diferença de resultados encontrada em relação à amostra três, a qual foi processada filtrada e não filtrada. Para essa amostra foi realizada a determinação da quantidade de sólidos totais, que apresentou o resultado de 6.070,50 mg/L, quantidade considerada alta. Nesse sentido, pode-se detectar que a filtração da amostra influencia no resultado final, uma vez que ao se realizar a filtração parte da DQO é retirada juntamente com os sólidos, ou seja, a DQO particulada.

Deve ser notado que os valores encontrados nos resultados das metodologias analíticas para a amostra filtrada apresentaram uma variação muito grande entre os métodos titulométricos e colorimétricos. Pode-se dizer que o volume de amostra, neste caso, interfere no resultado final; motivo este pela qual houve essa diferença. A redução dos valores entre a amostra filtrada e não filtrada foi da ordem de 10 % para o método titulométrico com refluxo fechado e 16,7 % para o método titulométrico com refluxo aberto. A redução maior no método com refluxo aberto pode ser explicada pelo volume de amostra que é utilizado em relação ao método titulométrico com refluxo fechado (50mL e 2,5 mL, respectivamente).

Outro fator que deve ser comentado é a diferença encontrada nos resultados em relação ao método colorimétrico e o *kit comercial*, uma vez que ambos utilizam a espectrofotometria para a determinação dos valores de DQO. Uma das hipóteses

para essa diferença pode ser a concentração das soluções utilizadas para a digestão, uma das únicas diferenças na preparação das amostras. As soluções de digestão do *kit comercial* não indicam a concentração dos reagentes utilizados, apenas a sua composição. Mas em função da digestão ser aparentemente melhor no método do *kit comercial* – o tempo de digestão é o mesmo, as amostras digeridas com as soluções do *kit comercial* apresentaram visualmente uma menor quantidade de material em suspensão após a digestão – pode-se supor que as soluções do *kit comercial* são mais concentradas que as preparadas de acordo com o método colorimétrico.

Como consequência, os valores encontrados para o método *kit comercial* apresentam menor dispersão nos resultados, já que a menor quantidade de sólidos presente na amostra não influencia nas leituras realizadas no fotômetro; o mesmo não ocorre com o método colorimétrico em função da presença maior de sólidos em suspensão na amostra, uma vez que os sólidos presentes promovem uma dispersão do feixe de luz, ocasionando diferenças consideráveis entre as duas metodologias.

4.5 Análise dos gráficos de dispersão obtidos para as soluções padrão

Após a análise dos gráficos comparativos, fez-se os gráficos de dispersão das soluções padrão para cada metodologia. Com esses gráficos pretende-se avaliar o quanto cada metodologia é reprodutível e quais metodologias apresentam resultados mais próximos ao da solução padrão.

4.5.1 Solução padrão 50 mg O₂/L

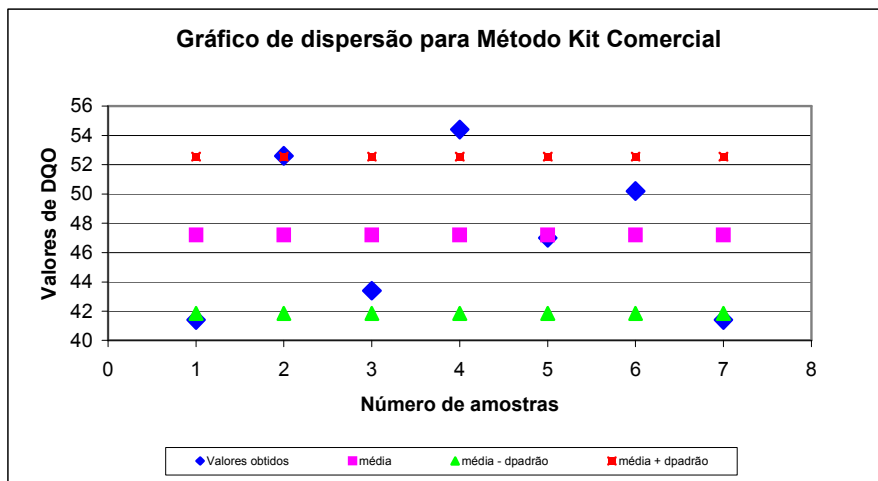


FIGURA 15 - Gráfico de dispersão para *Kit comercial* 50 mg O₂/L

O método do *kit comercial* para a solução padrão de 50 mg O₂/L apresentou, conforme figura 15, valores muito dispersos, com a maioria dos valores apresentando resultados menores que o da solução padrão. Cabe ressaltar que para esta metodologia utilizou-se a solução comercial para valores de DQO entre 10 – 150 mg O₂/L.

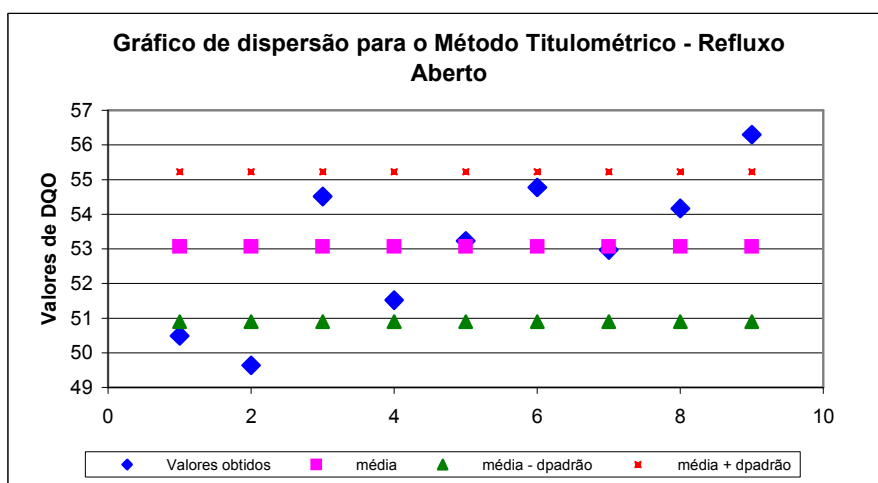


FIGURA 16 - Gráfico de dispersão para Método titulométrico refluxo aberto 50 mg O₂/L

Na figura 16 pode ser observado o comportamento da metodologia titulométrica com refluxo aberto onde os valores encontrados também ficaram bastante dispersos e, como pode ser verificado, apenas um ponto ficou próximo ao valor da solução padrão.

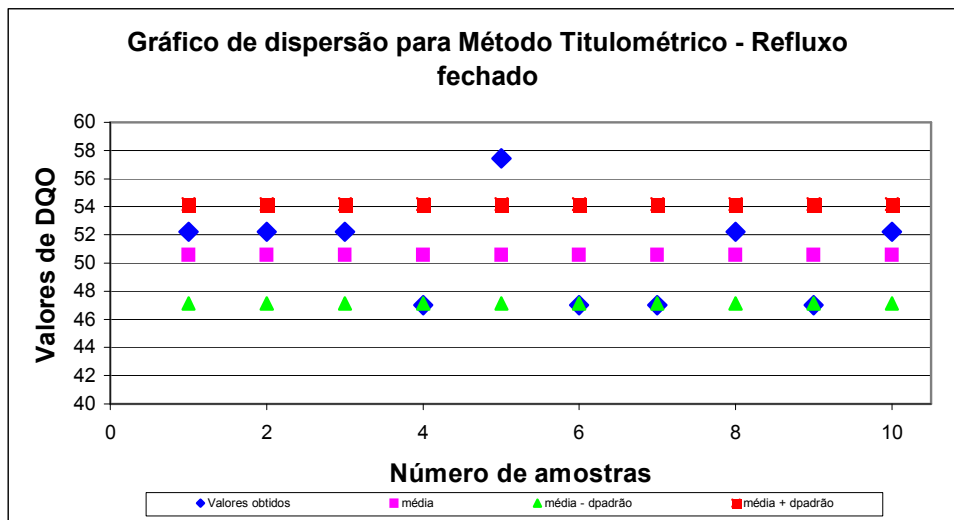


FIGURA 17 - Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo fechado 50 mg O₂/L

Das três metodologias realizadas para essa concentração, o método titulométrico com refluxo fechado foi o que apresentou melhor comportamento (figura 17). Houve menor dispersão entre os pontos, com valores encontrados bem próximos ao da solução padrão.

Observando-se os gráficos de dispersão para a solução padrão de 50 mg O₂/L, pode-se afirmar que a metodologia que apresentou melhor comportamento para amostras com baixa concentração é o método titulométrico com refluxo fechado.

4.5.2 Padrão 500 mg O₂/L

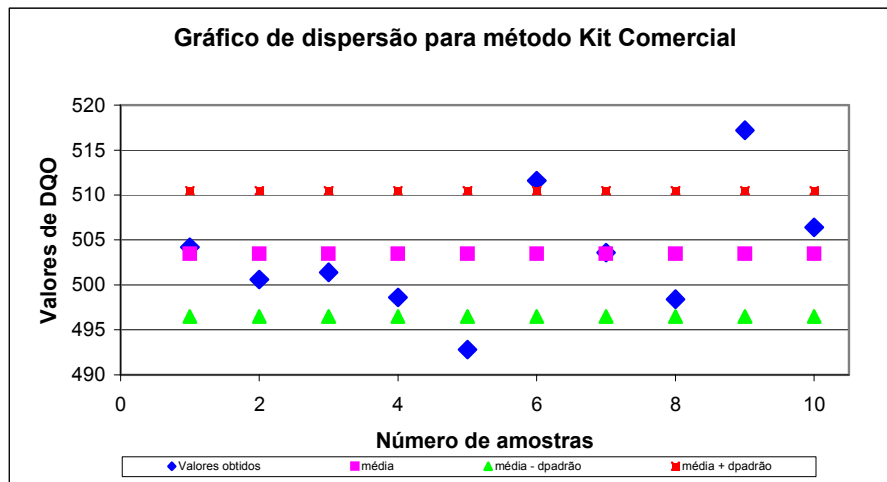


FIGURA 18 - Gráfico de dispersão para método *kit comercial* 500 mg O₂/L

Para o método *kit comercial*, conforme figura 18, a dispersão dos pontos foi pequena, com a maioria dos valores encontrados situando-se entre a média e a (média – desvio padrão). Esse comportamento demonstra que há reprodutibilidade da metodologia, uma vez que para esta solução padrão os valores encontrados ficaram próximos ao valor da solução.

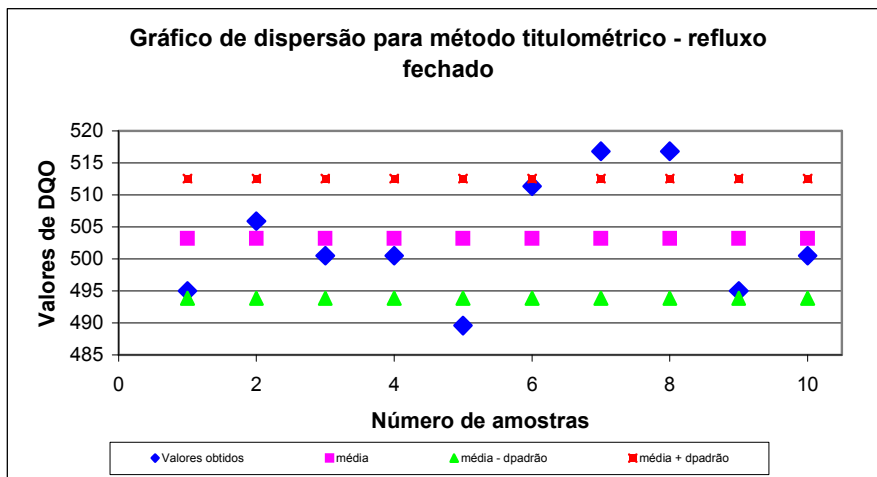


FIGURA 19 - Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo fechado 500 mg O₂/L

A dispersão dos valores encontrados no gráfico de dispersão para o método titulométrico com refluxo fechado, demonstrado na figura 19, foi maior em comparação a metodologia *kit comercial*. Houve um afastamento que pode ser considerado muito grande dos pontos em relação à média obtida, indicando que o método não é reprodutível. Também vale lembrar que em função da quantidade reduzida de amostra, qualquer imprecisão no momento da titulação pode interferir nos valores encontrados.

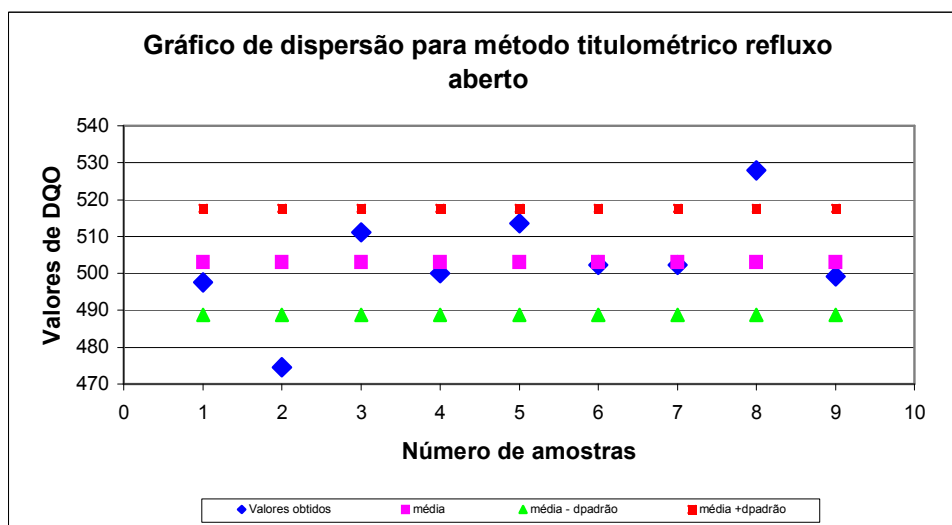


FIGURA 20 - Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo aberto 500 mg O₂/L

Para o método titulométrico com refluxo aberto (figura 20) não houve muita dispersão dos pontos, todos ficando agrupados próximos ao valor da média, indicando uma boa reprodutibilidade da metodologia.

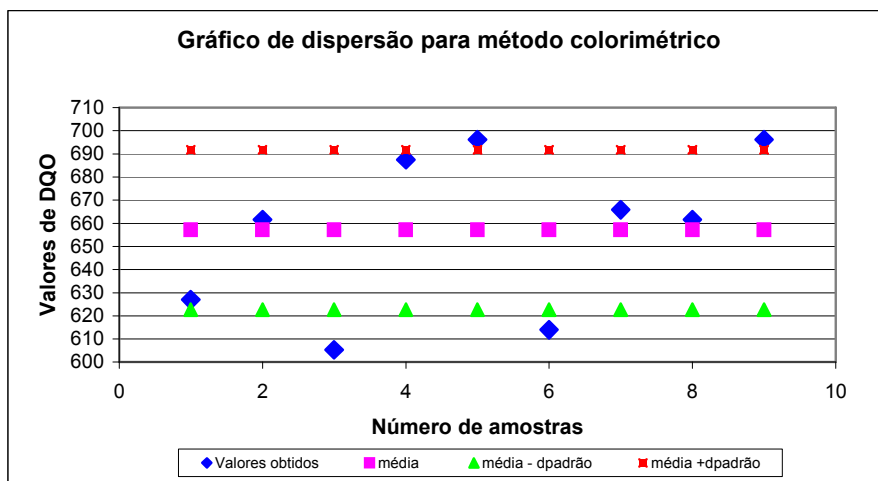


FIGURA 21 - Gráfico de dispersão para método colorimétrico 500 mg O₂/L

Para o método colorimétrico não houve reprodutibilidade alguma, como pode ser visualizado na figura 21, uma vez que os valores encontrados se distanciam e muito do valor da solução padrão.

Para essa faixa de concentração, as metodologias que apresentaram o melhor comportamento foram o *kit comercial* e o método titulométrico com refluxo aberto, ambas com os valores obtidos muito próximo do valor da concentração da solução padrão.

4.5.3 Padrão 1.000 mg O₂/L

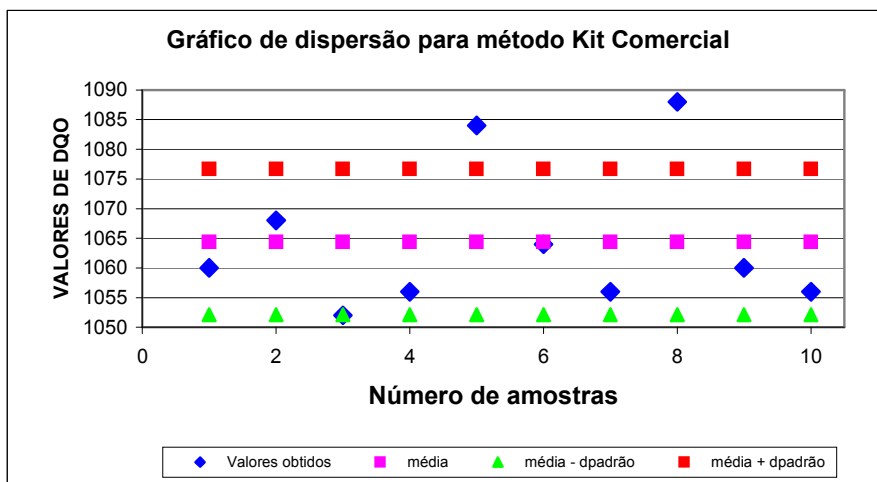


FIGURA 22 - Gráfico de dispersão para método *kit comercial* 1.000 mg O₂/L

A dispersão entre os pontos obtidos pelo método do *kit comercial* (figura 22) para esta concentração foi pequena, com apenas duas leituras muito acima dos valores da média. Isso é um indicativo de que o método apresenta reprodutibilidade e precisão.

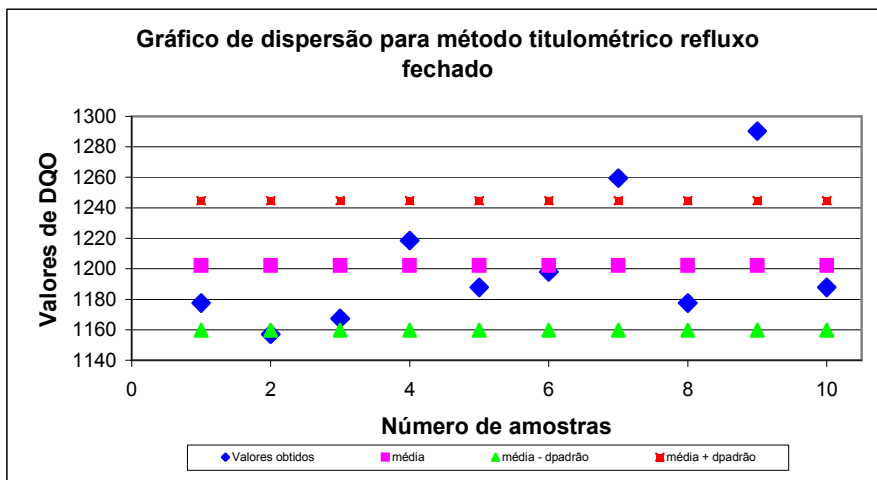


FIGURA 23 - Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo fechado 1.000 mg O₂/L

Para o método titulométrico com refluxo fechado houve grande dispersão dos pontos em torno da média (figura 23). Esta metodologia não é muito precisa, já que os valores encontrados foram muito acima dos valores da solução padrão (aproximadamente 20 % acima do valor da solução). Isto é um indicativo que esta metodologia não apresenta precisão, pois os pontos estão muito dispersos. Isso pode ser função da pouca quantidade de amostra e da precisão dos resultados que depende muito das habilidades do operador; qualquer quantidade de reagente que for utilizado a mais na titulação poderá ocasionar erros elevados no momento de se proceder aos cálculos.

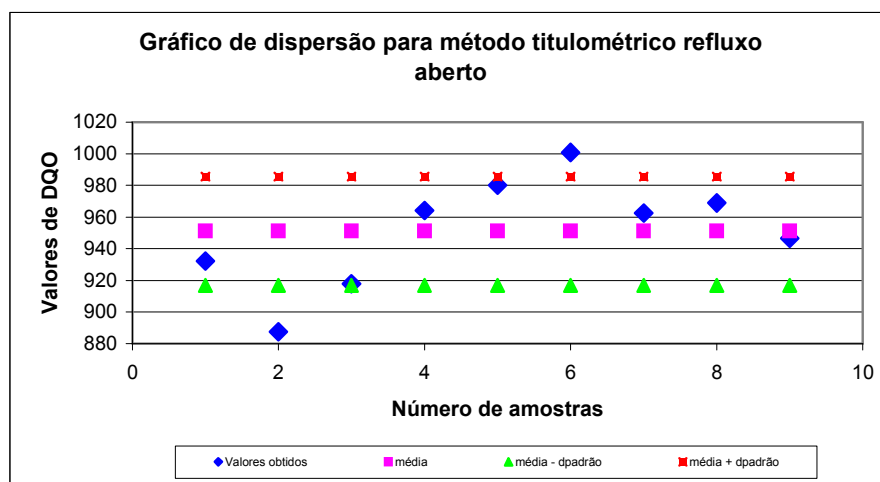


FIGURA 24 - Gráfico de dispersão para método titulométrico refluxo aberto 1.000 mg O₂/L

Para o método titulométrico com refluxo aberto (figura 24) o valor da média encontrado foi menor que o valor da concentração da solução. Os valores encontrados apresentaram precisão, ficando concentrados em torno da média obtida.

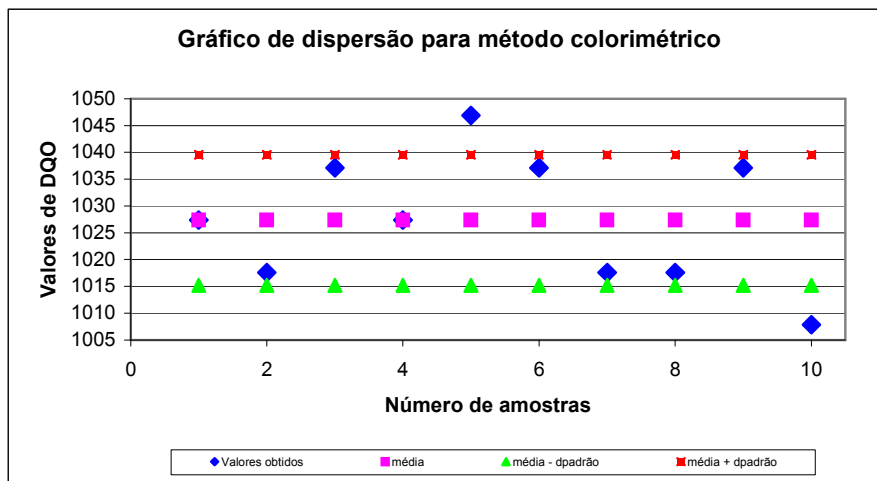


FIGURA 25 - Gráfico de dispersão para método colorimétrico 1.000 mg O₂/L

Para o método colorimétrico o valor da média encontrado foi maior que o valor da concentração da solução. Os valores encontrados apresentaram precisão, ficando concentrados em torno da média.

De uma forma geral, todas as metodologias apresentam peculiaridades que devem ser levadas em consideração na hora do processamento de uma amostra. O método colorimétrico não é recomendável para baixas concentrações, uma vez que, conforme a APHA, o resultado passa a ser qualitativo e não quantitativo. Para amostras com alto teor de sólidos em suspensão, para que esta metodologia apresente melhores resultados é recomendável que se faça a filtração da amostra, o que interfere no resultado final, pois parte da DQO é retirada com os sólidos, na forma de DQO particulada.

Para que o método titulométrico com refluxo fechado apresente bons resultados torna-se necessário que o operador seja extremamente hábil, pois em função da pouca quantidade de amostra, qualquer erro na titulação compromete o resultado final do ensaio.

No método titulométrico com refluxo aberto os resultados foram satisfatórios em todas as análises, com os valores obtidos permanecendo próximo aos valores das concentrações da solução padrão. Essa metodologia apresenta alta reprodutibilidade e boa precisão, mas apresenta o inconveniente de gerar uma quantidade de resíduos muito elevada em relação às demais metodologias.

Já, o método que utiliza o *kit comercial*, mesmo com a quantidade de amostra reduzida, também apresentou resultados satisfatórios em todas as análises com os valores próximos aos valores da solução padrão. Isso indica uma boa precisão do método e uma boa reprodutibilidade, com a geração de resíduos extremamente reduzida, o que representa uma vantagem para essa metodologia. Como desvantagem para essa metodologia há a presença de sólidos na amostra, ou seja, se houver uma elevada concentração de sólidos na amostra poderá ocorrer erro na leitura, pois a mesma também é realizada colorimetricamente.

4.6 Avaliação ambiental das metodologias utilizadas, usando como parâmetros consumo de água, de energia elétrica e geração de resíduos perigosos

Para cada metodologia utilizada foi feito um fluxograma da análise em estudo, os quais estão representados nas figuras 26, 27, 28 e 29.

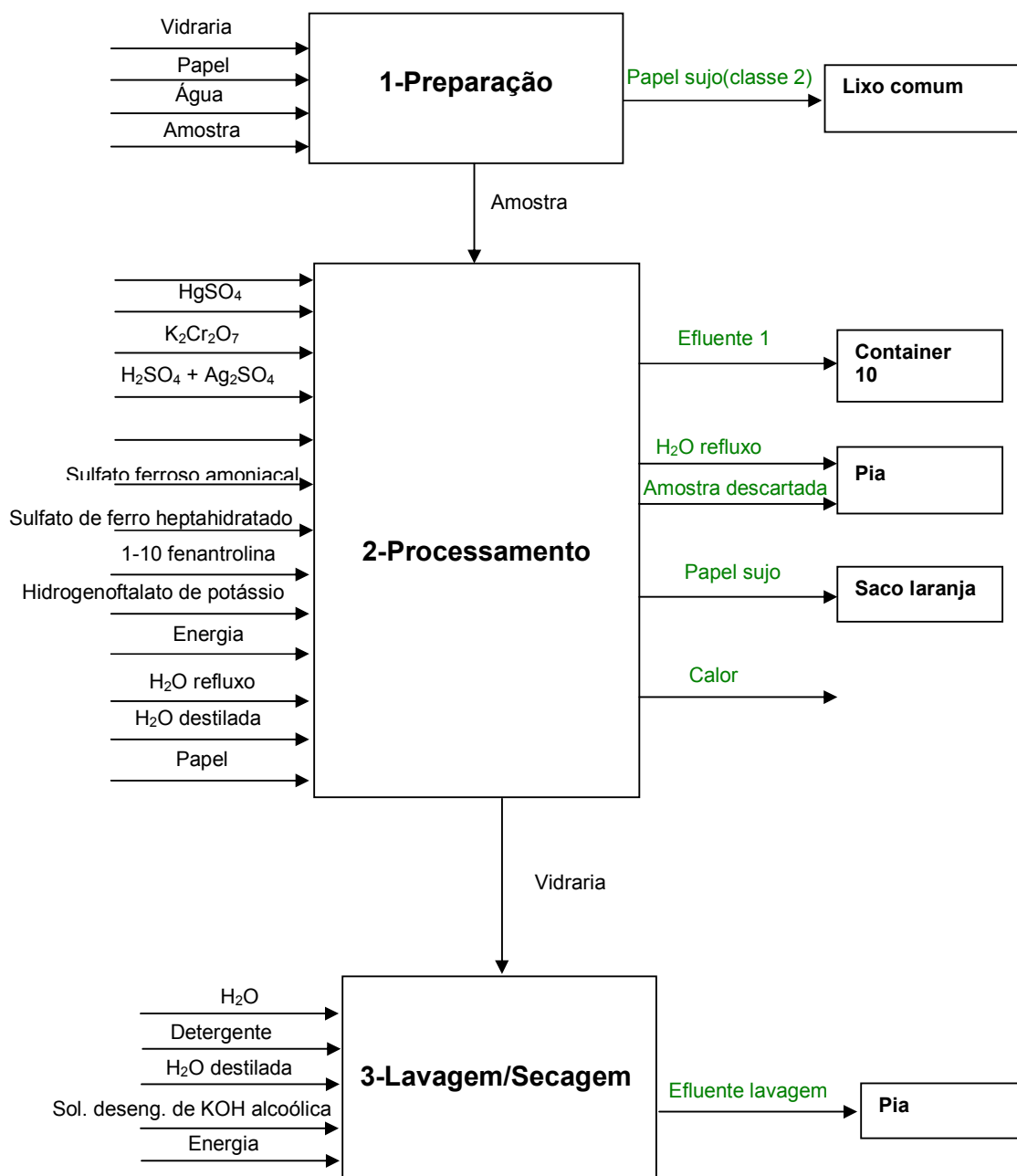


FIGURA 26 - Fluxograma da geração de resíduos da análise de DQO para método titulométrico com refluxo aberto

Fonte: Rebelo, D., 2003.

A figura 26 demonstra a quantidade de material que é utilizada para a realização da metodologia por refluxo aberto, bem como os tipos de resíduos que são gerados após a realização da amostra. O container 10, para onde é enviado o efluente, isto é, a amostra após ser processada, é onde ficam armazenados os resíduos contendo cromo até serem enviados para a Central de Armazenamento da Universidade de Caxias do Sul. Foi realizado, também, um levantamento da geração de resíduos líquidos para cada metodologia, que estão demonstrados nos quadros 4.10 a 4.13.

QUADRO 4.10 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra pelo método titulométrico por refluxo aberto

REAGENTE	QUANTIDADE NECESSÁRIA mL
Amostra	50
Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,25 N	25
Reagente ($H_2SO_4 + Ag_2SO_4 + HgSO_4$)	75
Sulfato ferroso amoniacal (SFA)	25
Indicador ferroína	0,15
Água destilada	150
Branco	325,15
Padronização	125,15
Quantidade total de reagentes	775,45

Para a realização de uma amostra por essa metodologia, vale lembrar que é necessário fazer um branco e a padronização do reagente utilizado para a titulação (SFA). Esse procedimento gera uma quantidade adicional de 325,15 mL provenientes dos reagentes utilizados para o branco e aproximadamente 125 mL de reagentes utilizados para a padronização.

Os demais fluxogramas, demonstrados nas figuras 27, 28 e 29 tiveram como matriz o fluxograma realizado em um trabalho de pesquisa paralelo a este (demonstrado na figura 26) e podem ser observados a seguir. Cabe salientar que os resíduos gerados são os mesmos, com o mesmo grau de periculosidade que o método do refluxo aberto. O que os diferencia deste método é justamente as quantidades geradas, o consumo reduzido de energia elétrica e o não consumo de água durante o processo de refluxo.

No quadro 4.11 estão listadas as quantidades de resíduos geradas para o processamento de uma amostra pelo método titulométrico com refluxo fechado.

QUADRO 4.11 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra pelo método titulométrico por refluxo fechado

REAGENTE	QUANTIDADE NECESSÁRIA (mL)
Amostra	2,5
Solução de digestão ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + HgSO_4$)	1,5
Reagente ($H_2SO_4 + Ag_2SO_4$)	3,5
Sulfato ferroso amoniacal (SFA)	1,5
Indicador ferroína	0,15
Branco	9,15
Padronização	20,15
Quantidade total de reagentes	38,45

É necessário ressaltar que nesta metodologia também há a realização de um branco e padronização da solução titulante, cujas quantidades estão listadas no quadro 4.11.

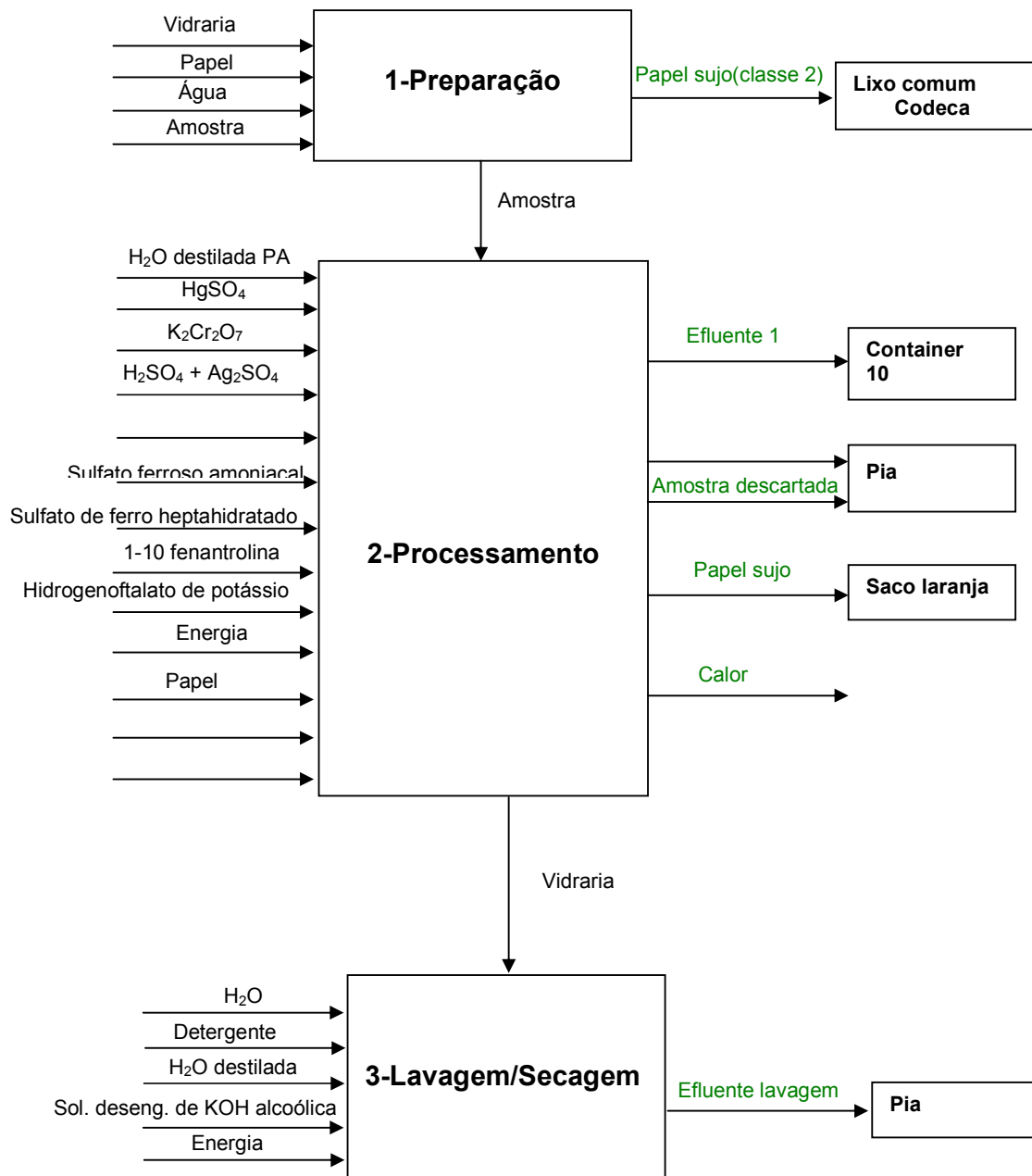


FIGURA 27 - Fluxograma da geração de resíduos da análise de DQO para método titulométrico com refluxo fechado

Fonte: Rebelo, D., 2003.

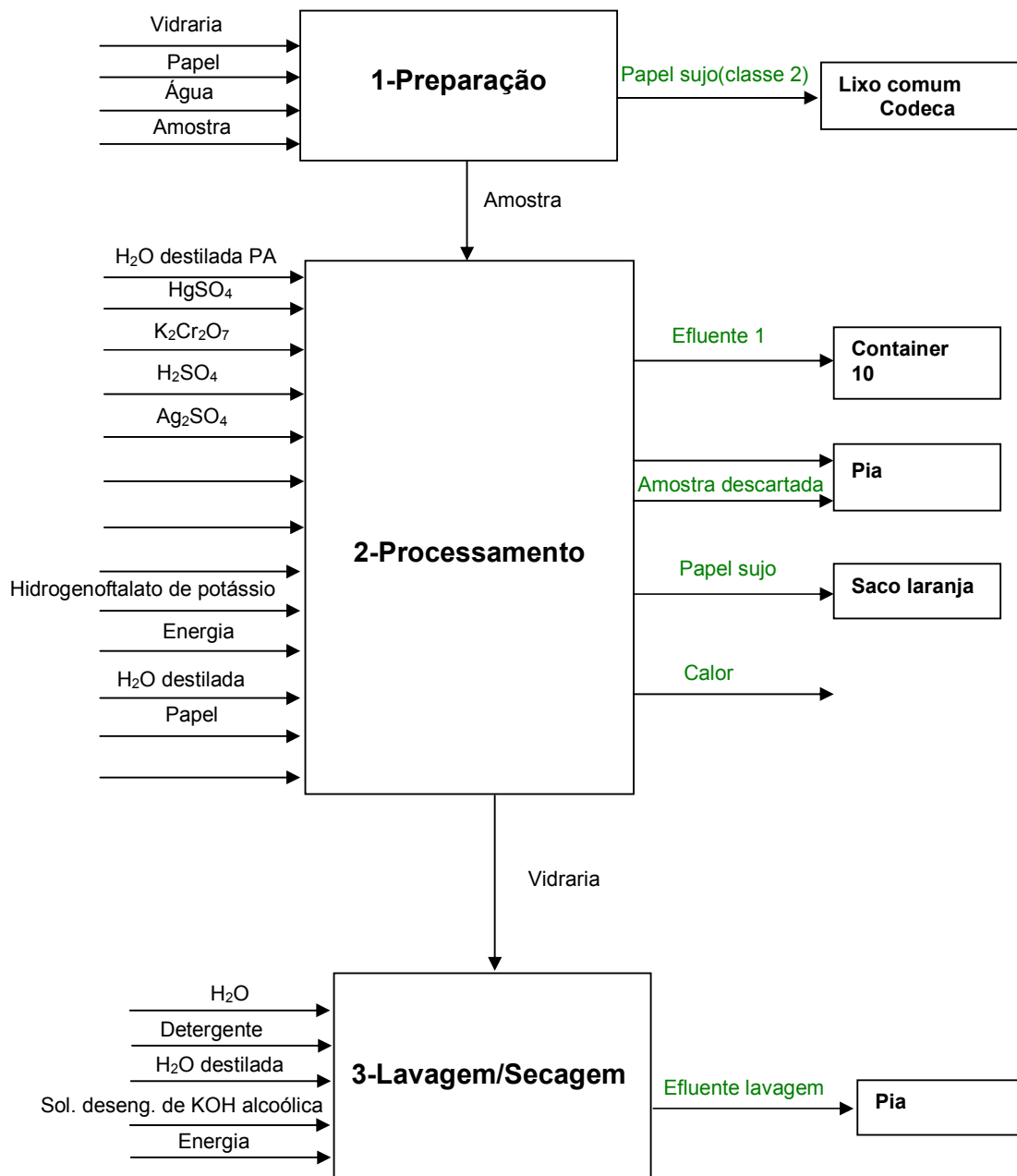


FIGURA 28 - Fluxograma da geração de resíduos da análise de DQO para método colorimétrico

Fonte: Rebelo, D., 2003.

No quadro 4.12, estão listadas as quantidades de resíduos gerados pelo método colorimétrico.

QUADRO 4.12 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra pelo método colorimétrico

REAGENTE	QUANTIDADE NECESSÁRIA (mL)
Amostra	2,5
Solução de digestão ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + HgSO_4$)	1,5
Reagente $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$	3,5
Branco	7,5
Curva de calibração (6 pontos)	45,0
Quantidade total de reagentes	60,0

Para o cálculo da quantidade de reagentes utilizados na metodologia colorimétrica foi considerado a realização da curva de calibração, que, de acordo com a metodologia, deve ser preparada cada vez que se prepara uma nova solução de digestão.

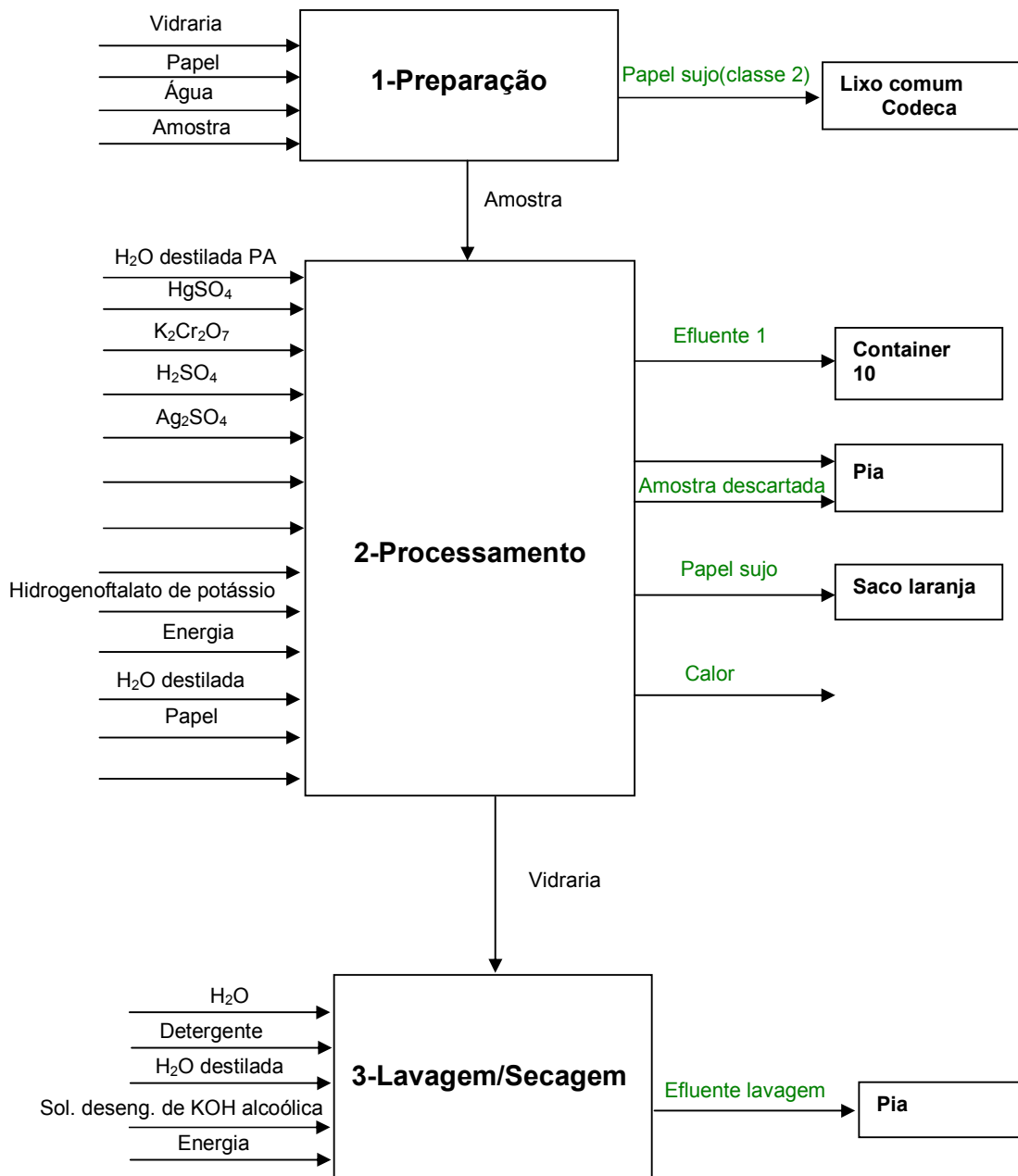


FIGURA 29 - Fluxograma da geração de resíduos da análise de DQO para método utilizando *kit comercial*

Fonte: Rebelo, D., 2003.

O quadro 4.13 demonstra a quantidade de resíduos gerados pelo método do *kit comercial*.

QUADRO 4.13 – Quantidade de reagentes utilizados para processamento de uma amostra utilizando *kit comercial*

REAGENTE	QUANTIDADE NECESSÁRIA (mL)
Amostra	3,0
Solução A ($\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HgSO}_4$)	0,3
Solução B ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	2,3
Branco	5,6
Quantidade total de reagentes	11,2

No quadro 4.13 está listada a quantidade de soluções utilizadas pelo método do *kit comercial*, sempre considerando que é necessário fazer um branco para otimizar a leitura da amostra no fotômetro.

Os fluxogramas representados nas figuras 27, 28 e 29 foram feitos de acordo com o fluxograma representado na figura 26, para o método de refluxo aberto, que fez parte de um trabalho paralelo a este, realizado na Universidade de Caxias do Sul. Este trabalho teve por objetivo avaliar a geração de resíduos em uma instituição de ensino superior utilizando ferramentas de sistema de gestão ambiental. A metodologia de DQO foi escolhida por ser uma metodologia potencialmente geradora de resíduos perigosos e, também, como estudo complementar a este trabalho.

Após a realização dos fluxogramas, estimou-se a quantidade de resíduos perigosos gerados para a análise de uma amostra em cada metodologia, já demonstradas nos quadros 4.10 a 4.13, e a quantidade de água e energia elétrica consumida na realização do ensaio.

No quadro 4.14, encontra-se a quantidade de resíduos geradas por cada metodologia, tendo por base as quantidades de reagentes utilizadas em cada metodologia.

QUADRO 4.14 - Quantidade de resíduo gerada para realização de análise de DQO para uma amostra nas diferentes metodologias

METODOLOGIA	QUANTIDADE DE RESÍDUO GERADO (mL)
Método titulométrico com refluxo aberto	775,45
Método titulométrico com refluxo fechado	38,45
Método colorimétrico	60,0
Método utilizando <i>kit comercial</i>	11,2

No quadro 4.14 é possível verificar que a metodologia titulométrica com refluxo aberto gera uma quantidade de resíduo elevada, quando comparada às demais metodologias. O resíduo gerado por todas as metodologias é similar, mudando apenas a concentração dos reagentes presentes nas soluções. Esse resíduo gerado é considerado classe I, perigoso, pois contém metais pesados como cromo hexavalente, mercúrio e prata em sua composição. Também, deve-se ressaltar que na realização das metodologias titulométrica por refluxo aberto e fechado sempre haverá a necessidade de se fazer um branco da amostra e a padronização do reagente SFA.

Para facilitar o entendimento, salienta-se o percentual de redução na geração de resíduos das demais metodologias quando comparadas ao método titulométrico com refluxo aberto:

- 95,0% de redução para o método titulométrico com refluxo fechado;
- 92,26 % de redução para o método colorimétrico; e
- 98,56 % de redução para o método que utiliza o *kit comercial*.

Esses percentuais de redução levam sempre em consideração a pior das situações, ou seja, quando há realização da curva padrão para o método colorimétrico e do branco para o método que utiliza o *kit comercial*. Sem se levar em consideração essas quantidades, esses percentuais aumentarão ainda mais em relação à redução da geração de resíduos. Outro fator importante de salientar é que essa redução na geração de resíduos reflete diretamente na área destinada ao armazenamento de resíduos nos laboratórios, ocupando um espaço que poderia ser destinado a outras atividades.

Para as metodologias colorimétricas (o *kit comercial* também é colorimétrico, a diferença reside no fato de as soluções serem as recomendadas pelo fabricante do equipamento) a necessidade de se fazer o branco ou a curva padrão vai depender da quantidade de solução utilizada e o seu tempo de duração. Isto é, para o método colorimétrico será necessário realizar a curva padrão a cada vez que uma nova solução de digestão for feita; e, para o *kit comercial*, a cada vez que um novo frasco das soluções utilizadas para a digestão for iniciado.

Pode-se fazer uma estimativa de quantas análises é possível fazer até que um novo branco ou uma nova curva padrão seja necessária:

- *Kit comercial:*

Solução A – frasco contendo 100 mL

Solução B – frasco contendo 250 mL

Tendo por base as quantidades utilizadas para cada amostra, 0,3 mL e 2,3 mL, respectivamente, o número mínimo de análises antes que um novo branco seja feito será de 108.

- Método colorimétrico

Volume da solução de digestão – 100 mL

Para cada amostra utiliza-se 1,5 mL da solução de digestão; com a realização da curva padrão (cinco pontos), mais os branco necessários e a amostra, utilizam-se 12 mL. Com o volume restante é possível realizar 19 análises. Aumentando-se o volume da solução de digestão a ser preparada, a quantidade de análises aumentará, sem que haja necessidade de se repetir à curva padrão.

QUADRO 4.15 - Energia elétrica consumida para a digestão de uma amostra.

METODOLOGIA	QUANTIDADE DE ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA (KW.h)
Método titulométrico com refluxo aberto	4,5 [*]
Método titulométrico com refluxo fechado	0,69 ^{**}
Método colorimétrico	0,69 ^{**}
Método utilizando <i>kit comercial</i>	0,69 ^{**}

- Quantidade de energia elétrica consumida durante a realização da análise; tempo de refluxo de 2 horas, mais 30 minutos do aquecimento até a ebulição da amostra, resultando em um tempo total de 2 h e 30 min.

** Tempo necessário para o aquecimento do reator: 18 min; tempo de refluxo – 2 h. Tempo total para refluxo das amostras: 2 h e 18 min.

De acordo com o quadro 4.15 vale observar que a redução no consumo de energia elétrica entre o método titulométrico com refluxo aberto e as demais metodologias é da ordem de 84,7 %. Já, no que diz respeito ao consumo de água, a redução do consumo é da ordem de 100 % em relação ao método titulométrico com refluxo aberto e as demais metodologias, como pode ser observado na QUADRO 4.16.

QUADRO 4.16 – Quantidade de água consumida durante refluxo de uma amostra

METODOLOGIA	QUANTIDADE DE ÁGUA CONSUMIDA (L)
Método titulométrico com refluxo aberto	155,2
Método titulométrico com refluxo fechado	Não há consumo de água
Método colorimétrico	Não há consumo de água
Método utilizando <i>kit comercial</i>	Não há consumo de água

* Quantidade de água durante a realização da análise; tempo de refluxo de 2 horas, mais 30 minutos desde o aquecimento da amostra até sua ebulição, resultando em um tempo total de 2 h e 30 min.

Em seguida ao levantamento sobre a geração de resíduos foi realizada pesquisa em estabelecimento especializado em venda de produtos químicos a respeito do custo de cada reagente. Os reagentes utilizados na pesquisa são classificados como P.A. (para análise), de marca reconhecida por sua qualidade. No quadro 4.17, está indicado o custo de cada reagente.

QUADRO 4.17 – Valor dos reagentes utilizados nas análises de DQO

PRODUTO	QUANTIDADE	CUSTO (R\$)
Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$)	500 g	699,88
Ácido sulfúrico 95-97% (H_2SO_4)	1.000 mL	61,49
1,10-fenantrolina 1-hidrato (ferroína)	10 g	553,50
Ferro (II) sulfato 7-hidrato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	500 g	256,16
Mercúrio (II) sulfato ($HgSO_4$)	50 g	402,11
Sulfato de prata puríssimo (Ag_2SO_4)	50 g	270,06
Sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)	500 g	456,00
Solução A DQO – <i>kit comercial</i>	65 mL	342,00
Solução B DQO – <i>kit comercial</i>	495 mL	342,00

De acordo com os valores fornecidos, foi calculado o custo de cada solução, tomando-se para base de cálculo as quantidades de reagentes necessárias para cada solução, segundo cada metodologia indicada nos apêndices 1 a 4. Os valores encontrados para cada metodologia estão listados nos quadros 4.18 a 4.21.

QUADRO 4.18 - Custo das soluções para o método titulométrico com refluxo aberto

SOLUÇÃO	VOLUME (mL ou g)	CUSTO/L (R\$)	CUSTO POR g ou mL (R\$)
Dicromato de potássio 0,25 N	1.000	17,16	0,02
Reagente $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$	1.000	91,19	0,09
Solução indicadora fenantrolina	100	82,55	0,825
Sulfato ferroso amoniacal	1.000	90,38	0,09
Sulfato de mercúrio	50	402,11	8,04

QUADRO 4.19 -Custo das soluções para o método titulométrico com refluxo fechado

SOLUÇÃO	VOLUME (mL ou g)	CUSTO/L (R\$)	CUSTO POR g ou mL (R\$)
Solução de digestão	1.000	284,61	0,29
Reagente H ₂ SO ₄ + Ag ₂ SO ₄	1.000	91,19	0,09
Solução indicadora fenantrolina	100	82,55	0,825
Sulfato ferroso amoniacal	1.000	37,47	0,04

QUADRO 4.20 - Custo das soluções para o método colorimétrico

SOLUÇÃO	VOLUME (mL ou g)	CUSTO/L (R\$)	CUSTO POR g ou mL (R\$)
Solução de digestão	1.000	292,05	0,29
Reagente H ₂ SO ₄ + Ag ₂ SO ₄	1.000	91,19	0,09

QUADRO 4.21 - Custo das soluções para o método *kit comercial*

SOLUÇÃO	VOLUME (mL ou g)	CUSTO/L (R\$)	CUSTO POR g ou mL (R\$)
Solução A	650	342,00	5,26
Solução B	495	342,00	0,69

A partir dos custos demonstrados para cada metodologia, foi possível calcular o custo de cada análise, incluindo-se neste custo os brancos, a padronização da solução titulante e a curva de calibração de acordo com a necessidade de cada metodologia e explanados no quadro 4.22.

QUADRO 4.22 - Custo por amostra para cada metodologia

METODOLOGIA	CUSTO POR AMOSTRA (R\$)
Método titulométrico com refluxo aberto	39,79
Método titulométrico com refluxo fechado	7,64
Método colorimétrico	6,08
Método utilizando <i>kit comercial</i>	6,34

Vale ressaltar que nos custos demonstrados no quadro 4.22, não estão incluídos os gastos com água e energia elétrica requeridos para o processamento das amostras.

Depois da realização dos ensaios, tornou-se visível que a metodologia titulométrica com refluxo aberto é considerada a mais impactante em termos de geração de resíduos perigosos e consumo de água e energia elétrica, segundo os quadros apresentados. Além de apresentar um custo muito elevado em relação as demais metodologias.

É possível reduzir as quantidades de amostras e reagentes utilizados para a realização da metodologia de refluxo aberto, mas mesmo assim as quantidades de resíduo geradas e o consumo de água e energia continuariam elevados. O ideal, para se evitar a geração de resíduos, é a mudança de metodologia utilizada, optando por uma que gere menor quantidade e reduza o consumo de água e energia.

Nos meses de janeiro e fevereiro de 2004, o Laboratório de Saneamento – LASAN analisou um total de 194 amostras, numa média mensal de 92 análises/mês. Com base nesses números, o laboratório realiza uma média de cinco análises de DQO diariamente, pela metodologia credenciada junto ao órgão ambiental, isto é, o método titulométrico com refluxo aberto.

Assim, foi gerado um total de 38.469,2 mL (aproximadamente 38,5 L) de resíduo líquido classe I, contendo sais de mercúrio, cromo hexavalente e prata em sua composição. Neste total, está inserida a quantidade de 18 brancos e 18 padronizações da solução titulante. No final de um ano, tendo como base 92 análises realizadas mensalmente, a quantidade de resíduo gerada seria de 462 L.

Se o resíduo gerado fosse enviado para um aterro de resíduos perigosos, acarretaria em um custo para a destinação final de R\$ 180,00/m³, sem considerar o transporte, realizado por uma empresa licenciada, que ficaria em torno de R\$ 700,00, já que a Central de destinação final de resíduos perigosos fica a aproximadamente 150 Km de distância da unidade geradora. Esse valor poderia ser aplicado em pesquisas com vistas à redução ou minimização de resíduos em metodologias analíticas ou ainda, em atividades com vistas à educação e sensibilização ambiental.

De acordo com os resultados demonstrados nos quadros no decorrer deste capítulo, é de suma importância que se repense a respeito do uso de uma metodologia em que a geração de resíduos é tão elevada quando comparada às demais metodologias existentes e aprovadas pelo *Standard Methods* 20^o ed. (AWWA/APHA/WEF, 1998). Comparando-se os resultados, chega-se a conclusão de que para se gerar a quantidade de resíduos estimada para uma amostra do método titulométrico com refluxo aberto, seria possível analisar **137** amostras pelo método utilizando o *kit comercial*; **20** amostras pelo método titulométrico com refluxo fechado e **31** amostras pelo método colorimétrico, incluindo-se nesse valor a realização de duas curvas padrão.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

“Nós vivemos até agora na suposição de que o que era bom para nós era bom para o mundo. Foi um engano. Precisamos alterar a nossa existência de modo a que seja possível viver com a convicção contrária, de que o que é bom para o mundo há de ser bom para nós”.

(T. Graedel)

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos pela realização das análises de DQO permitem afirmar que é possível realizar a substituição da metodologia utilizada (método titulométrico com refluxo aberto) por outra metodologia referenciada no *Standard Methods*. Também, é importante salientar, que uma mesma metodologia não precisa, necessariamente, ser utilizada para todos os tipos de amostras. Dentre as metodologias utilizadas, foi possível identificar para que faixa de concentração as mesmas podem ser utilizadas.

Outro fator importante e que deve ser levado em consideração é que mesmo que se utilize a metodologia que gere a maior quantidade de resíduos, as quantidades de reagentes a serem utilizados podem ser reduzidas, minimizando dessa forma, a quantidade de resíduos gerada sem perdas nos resultados obtidos.

Ainda, segundo o que foi realizado na parte experimental do trabalho, foi possível confrontar as informações teóricas obtidas durante a revisão bibliográfica, conforme visto na tabela 2.1. De acordo com o levantamento de dados realizado no

decorrer deste trabalho de pesquisa, pode-se chegar aos resultados expostos nos quadros 5.1 a 5.4.

QUADRO 5.1 – Resultados obtidos para a metodologia titulométrica com refluxo aberto de acordo com as soluções padrão

PARÂMETRO	RESULTADOS OBTIDOS		
	50 mg O ₂ /L	500 mg O ₂ /L	1.000 mg O ₂ /L
Precisão (% de desvio)	4,08	2,86	3,61
Custo por amostra (R\$)		39,79	
Geração de resíduos (mL)		775,45	
Potencial de geração de resíduos		Elevado	
Segurança do operador		Possibilidade de queimaduras e explosões	
Consumo de água (L)		155,2	
Consumo de energia (kW)		4,5	

QUADRO 5.2 – Resultados obtidos para a metodologia titulométrica com refluxo fechado de acordo com as soluções padrão

PARÂMETRO	RESULTADOS OBTIDOS		
	50 mg O ₂ /L	500 mg O ₂ /L	1.000 mg O ₂ /L
Precisão (% de desvio)	4,08	1,86	3,53
Custo por amostra (R\$)		7,64	
Geração de resíduos (mL)		38,45	
Potencial de geração de resíduos		Médio	
Segurança do operador		Possibilidade de explosões no bloco de aquecimento e queimaduras.	
Consumo de água (L)		Não há consumo de água	
Consumo de energia (kW)		0,69	

QUADRO 5.3 – Resultados obtidos para a metodologia colorimétrica de acordo com as soluções padrão

PARÂMETRO	RESULTADOS OBTIDOS		
	50 mg O ₂ /L	500 mg O ₂ /L	1.000 mg O ₂ /L
Precisão (% de desvio)	/	5,25	1,09
Custo por amostra (R\$)		6,08	
Geração de resíduos (mL)		60,0	
Potencial de geração de resíduos		Reduzido	
Segurança do operador		Possibilidade de explosões no bloco de aquecimento e queimaduras.	
Consumo de água (L)		Não há consumo de água	
Consumo de energia (kW)		0,69	

QUADRO 5.4 – Resultados obtidos para a metodologia utilizando *kit comercial* de acordo com as soluções padrão

PARÂMETRO	RESULTADOS OBTIDOS		
	50 mg O ₂ /L	500 mg O ₂ /L	1.000 mg O ₂ /L
Precisão (% de desvio)	4,66	1,39	1,63
Custo por amostra (R\$)		6,34	
Geração de resíduos (mL)		11,2	
Potencial de geração de resíduos		Reduzido	
Segurança do operador		Possibilidade de explosões no bloco de aquecimento e queimaduras.	
Consumo de água (L)		Não há consumo de água	
Consumo de energia (kW)		0,69	

Os resultados obtidos e detalhados nos quadros 5.1 a 5.4 podem ser resumidos de acordo com o quadro 5.5.

QUADRO 5.5 – Análise comparativa das metodologias de DQO do ponto de vista ambiental, após a realização da parte experimental

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 utilizando kit comercial	Alta	Baixo	Baixa	Reduzido	Média

Com a realização da parte experimental do trabalho, pode-se observar que alguns itens sofreram modificações em relação à análise teórica. Os resultados demonstrados nos quadros 5.1 a 5.4 são referentes ao uso de soluções padrão para a realização das metodologias. A precisão dos métodos titulométrico com refluxo fechado e colorimétrico torna-se reduzida quando forem utilizadas amostras com coloração ou sólidos em suspensão, em função de uma série de fatores que podem causar interferência se não forem bem controlados. Dentre eles pode-se citar a habilidade do operador para o método titulométrico com refluxo fechado e a presença de sólidos em suspensão para o método colorimétrico.

De qualquer maneira, os resultados alcançados demonstraram que é possível otimizar a realização de metodologias analíticas, minimizando a geração de resíduos e até mesmo melhorando o desempenho das metodologias analíticas. Com isso, fica demonstrado que o objetivo geral deste trabalho foi atingido, pois os resultados demonstraram que é viável utilizar outra metodologia analítica, sem perdas significativas nos valores obtidos e com uma minimização de resíduos na ordem de 95 %, em média, chegando a 85 % no consumo de energia elétrica e 100 % no consumo de água.

Desta forma, os objetivos específicos propostos também foram atendidos, uma vez que este trabalho serve de parâmetro para que outros estudos similares sejam feitos com outras metodologias analíticas, servindo como subsídio ao órgão ambiental para o credenciamento de análises com menor potencial poluidor.

Em relação ao objetivo específico “estabelecer fluxogramas contendo balanço de massa para cada metodologia utilizada, isto é, avaliar as diversas etapas do procedimento analítico, desde a preparação das amostras até a lavagem das vidrarias, bem como o consumo de água e energia elétrica necessário para o procedimento” foi realizado com êxito, com a elaboração de fluxogramas de balanço de massa, orientando as demais etapas do trabalho.

Da mesma forma, o segundo objetivo específico “estabelecer as precisões dos métodos para as diversas faixas de DQO avaliadas” foi alcançado, uma vez que para todas as metodologias foi possível estabelecer as porcentagens de desvio e definir qual metodologia apresenta melhores resultados e em que faixa de DQO pode ser utilizada.

Também com a realização desse trabalho será possível fornecer subsídios aos laboratórios e órgãos ambientais para a adoção de uma metodologia de DQO que gere uma quantidade menor de resíduos do que a metodologia comumente utilizada, uma vez que ficou constatado que não há diferenças significativas entre as metodologias no que diz respeito aos resultados encontrados, já que é possível utilizar metodologias, com menor demanda de reagentes sem perdas significativas na precisão dos resultados e que gerem uma menor quantidade de resíduos.

De todas as metodologias avaliadas a que apresentou a menor geração de resíduos e a melhor relação custo/benefício, foi o método que utilizou o kit comercial, uma vez que as soluções já vêm preparadas e a quantidade de resíduos gerada é

ínfima. Pode-se argumentar que a utilização de uma quantidade reduzida de amostra em relação ao método mais utilizado (método titulométrico com refluxo aberto) possibilite uma margem de erro maior no processamento das amostras. Cabe ressaltar que não foram realizados estudos mais aprofundados em relação a composição química das soluções prontas e que essa quantidade ínfima pode ser mais impactante do que a quantidade gerada pelo método titulométrico por refluxo aberto.

Sem dúvida, esse é um fator importante. Mas a redução nos resultados não é tão significativa e nos dias atuais, onde a problemática ambiental é cada vez maior, torna-se inviável a realização de análises que gerem quantidades elevadas de resíduos, com potencial de periculosidade. Também se deve ressaltar que quanto maiores forem as quantidades de resíduos geradas, maiores serão as áreas necessárias para seu armazenamento, custos com tratamento e ainda, estará se deixando um passivo ambiental, em muitos casos.

Com os resultados demonstrados anteriormente, os laboratórios de análises físico-químicas poderiam utilizar outras metodologias para a realização de análises sem prejuízo técnico nos valores encontrados, que gerem menor quantidade de resíduos perigosos e tenham um consumo reduzido de água e energia.

Urge, levando em consideração todo o trabalho que tem sido realizado por instituições no sentido de conscientizar e educar as pessoas em relação ao meio ambiente, que as mudanças iniciem por técnicos, professores e estudantes que estão em contato direto com a geração de resíduos potencialmente perigosos e que tem em suas mãos a possibilidade de minimizar, reduzir, recuperar e estudar meios de não gerar qualquer tipo de resíduo potencialmente perigoso.

A dificuldade que as instituições de ensino e pesquisa enfrentam em relação a geração de resíduos é em relação a quantidade e diversidade dos resíduos gerados. Mas, pode-se comprovar que com estudos das metodologias utilizadas é possível encontrar meios que reduzam esse “desperdício” de material, já que metodologias que utilizam menor quantidade de material não apresentam diferenças significantes nos seus resultados.

As instituições de ensino superior devem ter como premissa básica à sensibilização de seus estudantes e nada melhor do que propor atividades de ensino e pesquisa que conduzam o aluno a encontrar soluções no sentido de minimizar a geração dos resíduos. Deve-se criar alternativas além do habitual “ralo abaixo” ou armazenamento; é primordial que os futuros profissionais tenham consciência de que a minimização é a melhor alternativa!

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

No decorrer deste estudo, pôde-se perceber como trabalhos futuros:

- Estudo de viabilidade técnica e econômica de reaproveitamento dos resíduos gerados por metodologias analíticas, isto é, que os resíduos gerados durante a realização da metodologia de DQO possam ser reaproveitados. Para tanto, deve-se fazer um estudo detalhado da relação custo/benefício deste reaproveitamento, iniciando-se com um estudo detalhado das reações químicas envolvidas, fazendo-se a verificação dos gastos com energia elétrica, consumo de água e uso de outros reagentes e comparando-os ao valor da estocagem do resíduo.

- Estudo da composição química das soluções prontas do kit comercial para verificação de seu potencial poluidor;
- Otimização de todas as metodologias utilizadas por laboratórios de análises físico-químicas, ou seja, estudo comparativo entre as metodologias utilizadas e as recomendadas para verificar o potencial de geração de resíduos de cada uma delas;
- Desenvolvimento de um banco de dados informatizado que possibilite o levantamento dos resíduos gerados durante a realização das metodologias analíticas.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C. *et al.* **Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final.** Revista Química Nova, volume 26, n° 4 jul/ago 2003, p. 602 – 611.

ALBERGHINI, L. B. A. *et al.* **Laboratório de resíduos químicos do campus USP – São Paulo – resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário.** Revista Química Nova, volume 26, n° 2, mar/abr 2003, p. 291 –295.

ALMEIDA, J. R.de, MELLO, C. dos S. & CAVALCANTI, Y. **Gestão ambiental: planejamento, avaliação, implantação, operação e verificação.** Rio de Janeiro (RJ): Thex Editora, 2000, 257 p.

AMARAL, S. T. *et al.* **Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.** Revista Química Nova, volume 24, n° 3, mai/jun 2001, p. 419 - 423.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION & WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** Washington (USA): 20° edition, 1998.

BENDASSOLLI, J. A., TAVARES, G. A. *et al.* **Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos.** Revista Química Nova, volume 26, n° 4, mai/jun 2003, p. 578 - 581.

BRASIL - ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 10.004 - Resíduos Sólidos – Classificação**, 1987.

BRASIL - ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 14.001 - Sistemas de gestão – Diretrizes para o uso**, 1996.

CALLENBACH, E.; CAPRA, F.; GOLDMAN, L.; LUTZ, R. & MARBURG, S. **Gerenciamento Ecológico - (Eco - Management) - Guia do Instituto Elmwood de Auditoria Ecológica e Negócios Sustentáveis.** São Paulo, Ed. Cultrix. 1993. 203 p.

CAMPOS, L. M. de S. **Um estudo para a definição e identificação dos custos da qualidade ambiental.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC): Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.

CHIZZOTTI, A. **A pesquisa em ciências humanas e sociais.** São Paulo: Cortez Editora, 2° edição, 1995.

COELHO, F. A. S. **Segurança química nas instituições de ensino superior.** Revista Ciência Hoje, volume 29, nº 169, mar 2001, p. 63 - 65.

DE BACKER, P. **Gestão ambiental: a administração verde.** Rio de Janeiro (RJ): Qualitymark Ed., 252 p., 1995.

DONNAIRE, D.A. **A gestão ambiental na empresa.** São Paulo (SP): Editora Atlas, 133 pp., 1995.

ENNES, Y.M. **A tecnologia apropriada nas infra-estruturas dos campi universitário.** Revista Bio. Rio de Janeiro (RJ): Ano V, n.º 4, pp. 64 - 72, jul/ago, 1993.

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

GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social.** São Paulo: Ed. Atlas, 1991. 157 p.

JARDIM, W. F. **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa.** Revista Química Nova, volume 21, nº 5, set/out 98, p 671 – 673.

JUCHEM, P.A. **Gestão e auditoria ambiental.** Curitiba (PR): FAE – Faculdade de Administração e Economia/ CDE – Centro de Desenvolvimento Empresarial, 106 pp., 1995.

KAUFMAN, J. A. **Waste Disposal in Academic Institutions.** Toronto (Canada): Lewis Publishers, Inc., 1990.

KUHNEN, ARIANE, CASTILHOS Jr, ARMANDO BORGES & SOARES, SEBASTIÃO ROBERTO. **Gestão de resíduos sólidos em estabelecimentos universitários no Brasil – o caso do campus da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.** In Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996.

LAUFER, J., CHERNICHARO, C. .A L. *et al.* Análise crítica das metodologias colorimétrica e titulométrica para determinação da demanda química de oxigênio em amostras de esgotos sanitários. In **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.** Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, pp. 259 - 267, 1999.

LENARDÃO, E.J., FREITAG, R.A. *et al.* **“Green chemistry” - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa.** Revista Química Nova, volume 26, nº 1, jan/fev 2003, p. 123 -129.

LERÍPIO, A.A. **GAIA – um método de gerenciamento de aspectos e impactos ambientais.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC): Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

LOPES, R. L., AMARAL, E.S. do, BISPO, F. B. & OLÍMPIO, J. M. Gerenciamento de resíduos sólidos em grandes estabelecimentos de ensino – do pensar ao fazer. In **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, pp. 3628 - 3633, 1999.

PEDROZO, M. F. M. e PHILIPPI JR., A. Disposição de resíduos de laboratório _ Estudo de caso. In **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, pp. 3877 - 3885, 1999.

REBELO, D.P. **Avaliação da geração de resíduos em uma instituição de ensino superior utilizando ferramentas de sistemas de gestão ambiental**. Relatório de estágio supervisionado do Programa Alfa. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul (RS): Universidade de Caxias do Sul, 2003.

SAWYER, C. N. *et al.* **Chemistry for environmental engineering**. McGraw-Hill International Edition, 4º ed., 1994.

SCHMITZ, A. C. **Gerenciamento de laboratórios de uma instituição de ensino superior**. Monografia apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade de Caxias do Sul (Especialização em Gestão do Meio Ambiente). Caxias do Sul (RS): Universidade de Caxias do Sul, 1999.

SEBRAE. **Curso de Gestão Ambiental para micro e pequena empresa**. Porto Alegre (RS), jun/jul, 2000.

SILVA, E. L. & MENEZES, E.M. **Metodologia da Pesquisa e Elaboração de Dissertação**. Florianópolis: LED/UFSC, 2000. 118 p.

SOUZA, J.M. **Metodologia para gestão integrada da qualidade, meio ambiente, saúde e segurança no trabalho**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC): Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

TEIXEIRA, P. (org.). **Biossegurança: uma abordagem multidisciplinar**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 1996, 362 p.

UCS (Universidade da Caxias do Sul). Correspondência interna de novembro de 2003 – GABI / INT. Caxias do Sul (RS): Universidade de Caxias do Sul, 2003.

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

ZANELA, G., COUTINHO, S. V. *et al.* Gestão e gerenciamento ambiental na Universidade Federal de Blumenau – uma imagem positiva. In **Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Joinville (SC): Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

APENDICE 1

ANÁLISE DE DQO - MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO

1. Materiais

- a. Aparelho de refluxo, consistindo em um frasco erlenmeyer de 250 ou 500 mL com gargalo 24/40 de vidro despolido, condensador de 300 mm do tipo Liebig, West ou equivalente com junta 24/40 de vidro despolido e uma chapa quente com suficiente poder para produzir no mínimo $1,4 \text{ W/cm}^2$ de superfície aquecida, ou equivalente.
- b. Misturador
- c. Pipetas volumétricas.

2. Reagentes

- a. Solução padrão de dicromato de potássio 0,04167 M: dissolver 12,259 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, grau padrão primário, previamente seco a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, em água destilada e diluir a 1000 mL. Este reagente está sujeito a uma reação de redução de seis elétrons; a concentração equivalente é $6 \times 0,04167 \text{ M}$ ou 0,2500N.
- b. Reagente ácido sulfúrico: adicionar Ag_2SO_4 , grau técnico ou reagente, cristal ou pó, para concentrar o ácido sulfúrico a razão de 5,5 g Ag_2SO_4 / Kg H_2SO_4 . Deixar descansar por 1 a 2 dias para dissolução. Misturar.
- c. Solução indicadora ferroína: dissolver 1,485 g de 1,10- fenantrolina monohidratada e 695 mg de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e diluir a 100 mL. Esta solução indicadora pode ser adquirida já preparada.

- d. Titulante padrão sulfato ferroso amoniacal (SFA), aproximadamente 0,25 M: dissolver 98 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, resfriar e diluir a 1000 mL. Padronizar esta solução diariamente com uma solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, como segue:

Padronização: diluir 25 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ padrão para aproximadamente 100 mL. Adicionar 30 mL de ácido sulfúrico concentrado e resfriar. Titular com SFA usando de 0,1 a 0,15 mL (2 a 3 gotas) de indicador ferroína.

$$\text{Molaridade SFA} = \frac{\text{volume solução } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,04167M titulada, mL}}{\text{volume SFA usado na titulação, mL}} \times 0,25$$

- e. Sulfato de mercúrio, HgSO_4 , cristal ou pó.
- f. Ácido sulfâmico, requerido somente se houver interferência de nitrito a ser eliminada.

3. Procedimento

- a. Tratamento da amostra com DQO maior que 50 mg O_2/L : Misturar a amostra, se necessário e pipetar 50 mL dentro do frasco de refluxo de 500 mL. Para amostras com DQO maior que 900 mg O_2/L , usar uma porção menor diluída a 50 mL. Adicionar 1 g de HgSO_4 , várias pérolas de vidro, e muito vagarosamente, adicionar 5 mL de H_2SO_4 reagente, misturando para dissolver o sulfato de mercúrio. Resfriar a mistura para evitar possíveis perdas de materiais voláteis. Adicionar 25 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,04167 M e misturar. Conecte o frasco ao condensador e ligue a água de refrigeração. Adicionar o H_2SO_4 reagente remanescente (70 mL) através do gargalo aberto do condensador. Continuar agitando com agitador magnético e

misturando enquanto adiciona o ácido sulfúrico reagente. PRECAUÇÃO: Misturar delicadamente a mistura de refluxo após aplicar o aquecimento para prevenir aquecimento local do fundo do frasco e uma possível perda por bolhas do conteúdo do frasco.

Cobrir a saída do gargalo com um pequeno béquer para prevenir entrada de material externo na mistura refluxante e refluxar por 2 horas. Resfriar e lavar o condensador com água destilada. Desconectar o condensador do refluxo e diluir a mistura para aproximadamente 2 vezes seu volume com água destilada. Resfriar a temperatura ambiente e titular o excesso de $K_2Cr_2O_7$ com a solução de SFA, usando de 0,10 a 0,15 mL (2 a 3 gotas) de indicador ferroína. Apesar da quantidade do indicador ferroína não ser crítica, usar a mesma quantidade para todas as titulações. Tome como ponto final da titulação a 1° mudança de cor de azul-esverdeado para marrom-avermelhado persistindo por 1 minuto ou mais. Determinações em duplicata devem concordar em 5% da média. Amostras com sólidos suspensos ou componentes que demorem a oxidar podem requerer determinações adicionais. O azul-esverdeado pode reaparecer. Da mesma maneira, refluxar e titular um branco contendo os reagentes e um volume de água destilada igual ao da amostra.

b. Procedimento alternativo para amostras com baixa DQO: seguir o procedimento 3a com duas exceções: (i) usar o padrão $K_2Cr_2O_7$ 0,004167 M e (ii) titular com SFA 0,025 M padronizado. Ter um cuidado extremo com este procedimento, porque qualquer traço de matéria orgânica no frasco de vidro ou da atmosfera pode causar erros grosseiros. Se um aumento na sensibilidade for requerido, concentrar um grande volume de amostra, após digerir sobre refluxo como segue: adicionar todos os reagentes para a amostra maior que 50 mL e reduzir o volume total para 150 mL.

por ebulição no frasco de refluxo aberto para a atmosfera sem o condensador acoplado. Computar a quantidade a HgSO_4 a ser adicionada (após concentração) com base na razão de peso de 10:1, $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$, usando a quantidade de Cl^- presente no volume original de amostra. Conduzir um branco reagente através do mesmo procedimento. Este técnica tem a vantagem de concentrar a amostra sem perdas significantes de materiais voláteis facilmente digeridos. Materiais voláteis de difícil digestão como ácidos voláteis são perdidos, mas uma melhora é obtida sobre métodos ordinários de concentração evaporativa.

4. Cálculos

$$DQO \text{ como } mg \frac{O_2}{L} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{mL \text{ de amostra}}$$

onde:

A – mL de SFA usado para o branco

B – mL de SFA usado para a amostra

M – molaridade do SFA

8000 – peso miliequivalente de oxigênio X 1000 mL/L.

APÊNDICE 2

ANÁLISE DE DQO - MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO

1. Materiais

a. Recipiente de digestão: preferivelmente usar tubo de cultura de vidro borossilicato, 16 x 100 mm, 20 x 150 mm ou 25 x 150 mm, com tampas de atarraxar de teflon. Alternativamente, usar ampolas de vidro borossilicato, com capacidade de 10 mL e 19 a 20 mm de diâmetro.

b. Bloco de aquecimento ou esquema similar para operar a 150 ± 2 °C, com orifícios para acomodar os recipientes de digestão. O uso de tubos de cultura provavelmente requer que as tampas do recipiente fiquem para fora para proteger as tampas do calor. CUIDADO: não usar um forno devido à possibilidade de vazamento das amostras, gerando uma atmosfera corrosiva e possivelmente explosiva. Além do mais, as tampas dos tubos de cultura podem não resistir a temperatura de 150 °C no forno.

c. Microbureta.

d. Lacs de ampolas: usar somente lacs mecânicos para garantir vedação forte e resistente.

2. Reagentes

a. Solução padrão de digestão dicromato de potássio 0,01667M: adicionar, para aproximadamente 500 mL de água destilada, 4,903 g de $K_2Cr_2O_7$, grau padrão primário, previamente seco a 150 °C por 2 horas, 167 mL de ácido

sulfúrico concentrado e 33,3 g de HgSO_4 . Dissolver, resfriar a temperatura ambiente e diluir para 1000 mL.

- b. Reagente ácido sulfúrico: adicionar Ag_2SO_4 , grau técnico ou reagente, cristal ou pó, para concentrar o ácido sulfúrico a razão de 5,5 g Ag_2SO_4 / Kg H_2SO_4 . Deixar descansar por 1 a 2 dias para dissolução. Misturar.
- c. Solução indicadora ferroína: Solução indicadora ferroína: dissolver 1,485 g de 1,10- fenantrolina monohidratada e 695 mg de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e diluir a 100 mL. Esta solução indicadora pode ser adquirida comercialmente. Diluir este reagente por um fator de 5 (1 + 4).
- d. Titulante sulfato ferroso amoniacal (SFA), aproximadamente 0,10M: dissolver 39,2 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Adicionar 20 mL de H_2SO_4 concentrado, resfriar e diluir para 1000 mL. Padronizar a solução diariamente contra solução digestão padrão $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, como segue:

Pipetar 5 mL da solução de digestão dentro de um pequeno béquer. Adicionar 10 mL de água reagente para substituir a amostra. Resfriar a temperatura ambiente. Adicionar 1 ou 2 gotas de indicador ferroína diluído e titular com SFA.

$$\text{Molaridade SFA} = \frac{\text{volume solução } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,01667M titulada, mL}}{\text{volume SFA usado na titulação, mL}} \times 0,10$$

- e. Ácido sulfâmico: requerido somente se houver interferência de nitrito a ser eliminada.

3. Procedimento

Enxaguar os tubos de cultura e tampas com H_2SO_4 20% antes do 1° uso para prevenir contaminação. Ver a tabela abaixo para definir o volume de amostra e reagentes próprios. Fazer medidas volumétricas tão exatas como práticas; usar artigos volumétricos classe A. Os volumes mais críticos são o da amostra e o da solução de digestão. Usar uma microbureta para as titulações. Medir $\text{H}_2\text{SO}_4 \pm 0,1$ mL. O uso de pipetadores manuais com pipetas que não molham (polietileno) é prático e adequado. Colocar a amostra no tubo de cultura ou ampola e adicionar a solução de digestão. Adicionar H_2SO_4 cuidadosamente no interior do frasco de modo que uma camada de ácido seja formada abaixo da solução da amostra.

TABELA 1 – Quantidade de amostra e reagente para diversos tamanhos de frascos de digestão

Recipiente de digestão	Volume amostra, mL	Solução de digestão, mL	Reagente H_2SO_4 , mL	Volume total final, mL
Tamanho do tubo de cultura				
16 x 100 mm	2,50	1,50	3,50	7,50
20 x 150 mm	5,00	3,00	7,00	15,00
25 x 150 mm	10,00	6,00	14,00	30,00
Ampola padrão, 10 mL	2,50	1,50	3,50	7,50

Colocar os tubos no bloco digestor pré-aquecido a 150 °C e refluxar por 2 horas, colocando um “escudo” protetor. PRECAUÇÃO: Esses recipientes fechados podem estar sob pressão dos gases gerados durante a digestão. Faz-se necessário o uso de protetor facial e luvas enquanto os frascos estiverem sendo manuseados.

Se o ácido sulfúrico for omitido ou reduzido na concentração, uma pressão muito alta e perigosa pode ser gerada a 150 °C. Resfriar a temperatura ambiente e colocar os recipientes em uma estante. Algum sulfato de mercúrio pode precipitar,

mas isto não afetará a análise. Remover a tampa do tubo de cultura e adicionar um pequeno agitador magnético de teflon. Se a ampola for usada, transferir o conteúdo para um grande recipiente para titulação. Adicionar 0,05 a 0,10 mL (1 a 2 gotas) de indicador ferroína e misturar rapidamente com o agitador magnético enquanto titula com SFA 0,10M padronizado. O ponto final é uma mudança de cor de azul-esverdeado para marrom-avermelhado, apesar de que o azul esverdeado pode reaparecer após minutos. Da mesma maneira, refluxar e titular um branco contendo os reagentes e um volume de água destilada igual ao das amostras.

4. Cálculos

$$DQO \text{ como } mg \frac{O_2}{L} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{mL \text{ de amostra}}$$

onde:

A – mL de SFA usado para o branco

B – mL de SFA usado para a amostra

M – molaridade do SFA

8000 – peso miliequivalente de oxigênio X 1000 mL/L.

Preferivelmente analisar as amostras em duplicata devido à pequena quantidade de amostra. Amostras heterogêneas podem requerer múltiplas determinações para a exatidão da análise. Os resultados devem concordar em $\pm 5\%$ de sua média, a menos que as condições da amostra imponham o contrário.

APÊNDICE 3

ANÁLISE DE DQO - MÉTODO COLORIMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO

1. Materiais

a. Recipiente de digestão: preferivelmente usar tubo de cultura de vidro borossilicato, 16 x 100 mm, 20 x 150 mm ou 25 x 150 mm. Alternativamente, usar ampolas de vidro borossilicato, com capacidade de 10 mL e 19 a 20 mm de diâmetro. Garantir que os recipientes sejam de qualidade óptica. Outros tipos de celas de absorção com caminho óptico variável podem ser usadas. Usar o coeficiente de extinção dos íons de interesse para aproximação.

b. Bloco de aquecimento ou esquema similar para operar a 150 ± 2 °C, com orifícios para acomodar os recipientes de digestão. O uso de tubos de cultura provavelmente requer que as tampas do recipiente fiquem para fora para proteger as tampas do calor. CUIDADO: não usar um forno devido à possibilidade de vazamento das amostras, gerando uma atmosfera corrosiva e possivelmente explosiva. Além do mais, as tampas dos tubos de cultura podem não resistir a temperatura de 150 °C no forno.

c. Espectrofotômetro, para uso a 600 nm e/ou 420 nm com adaptador para ampolas ou tubos de 16-, 20- ou 25 mm. Verificar que o instrumento opere na região de 420 e 600 nm. Valores levemente diferentes desses podem ser encontrados dependendo da banda espectral do instrumento.

2. Reagentes

- a. Solução de digestão, alto alcance: adicionar para aproximadamente 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, grau padrão primário, seco a 150 °C

por 2 horas, 167 mL de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g de HgSO_4 . Dissolver, resfriar a temperatura ambiente e diluir a 1000 mL.

- b. Solução de digestão, baixo alcance: preparar como em 2a, mas usar apenas 1,022 g de dicromato de potássio.
- c. Reagente ácido sulfúrico: adicionar Ag_2SO_4 , grau técnico ou reagente, cristal ou pó, para concentrar o ácido sulfúrico a razão de 5,5 g Ag_2SO_4 / Kg H_2SO_4 . Deixar descansar por 1 a 2 dias para dissolução. Misturar.
- d. Ácido sulfâmico, requerido somente se houver interferência de nitrito a ser eliminada.

3. Procedimento

a. Tratamento da amostra: medir um volume adequado de amostra e reagente dentro do tubo ou ampola como indicado na Tabela 1. Preparar, digerir e resfriar amostras, branco e um ou mais padrões como apontado no Método Titulométrico por Refluxo Fechado. Mantenha as precauções de segurança.

TABELA 1 – Quantidade de amostra e reagente para diversos tamanhos de frascos de digestão

Recipiente de digestão	Volume amostra, mL	Solução de digestão, mL	Reagente H_2SO_4 , mL	Volume total final, mL
Tamanho do tubo de cultura				
16 x 100 mm	2,50	1,50	3,50	7,50
20 x 150 mm	5,00	3,00	7,00	15,00
25 x 150 mm	10,00	6,00	14,00	30,00
Ampola padrão, 10 mL	2,50	1,50	3,50	7,50

É crítico que o volume de cada componente seja conhecido e que o volume total seja o mesmo em cada recipiente de reação. Se o controle volumétrico for

difícil, transferir a amostra digerida, diluir para um volume conhecido e proceder a leitura.

b. Medida da redução de dicromato: resfriar a amostra a temperatura ambiente vagarosamente para evitar formação de precipitado. Uma vez que as amostras foram resfriadas, ventilar, se necessário para aliviar qualquer pressão gerada durante a digestão. Misturar o conteúdo dos recipientes para misturar a água condensada e a água livre de matéria insolúvel. Deixar a matéria suspensa assentar e garantir que o caminho ótico esteja limpo. Medir a absorção de cada amostra, branco e padrão no comprimento de onda selecionado (420 ou 600 nm). A 600 nm usar um branco não digerido como solução referência. Analisar o branco digerido para confirmar a qualidade dos reagentes analíticos e determinar o branco da DQO; subtrair a DQO do branco da DQO da amostra. Alternativamente, usar um branco digerido como solução de referência, uma vez que esteja estabelecido que o branco tem DQO reduzida. A 420 nm, usar água reagente como uma solução referência. Medir todas as amostras, brancos e padrões contra esta solução. A medida de absorção de um branco não digerido contendo dicromato, com água reagente substituindo a amostra, mostrará a absorção inicial do dicromato. Qualquer amostra digerida, branco ou padrão que tenha um valor de DQO mostrará baixa absorbância devido ao decréscimo do íon dicromato. Analisar o branco digerido com água reagente substituindo a amostra para garantir a qualidade dos reagentes e determinar a contribuição dos reagentes no decréscimo da absorbância durante a digestão realizada. A diferença entre a absorbância de uma dada amostra digerida e o branco digerido é a medida de DQO da amostra. Quando as amostras estiverem analisadas, plotar a diferença de absorbância do branco digerido e absorbância do padrão digerido versus os valores da DQO para cada padrão.

c. Preparação da curva de calibração: preparar no mínimo cinco padrões da solução de hidrogenoftalato de potássio com DQO equivalente para cobrir cada faixa de concentração. Elevar ao volume com água reagente. Usar os mesmos volumes de reagentes, tubos ou tamanho de ampolas e procedimento de digestão que para a amostra. Preparar a curva de calibração para cada novo lote de tubos ou ampolas ou quando os padrões preparados em 3a diferirem em $\geq 5\%$ da curva de calibração. A curva deve ser linear. Entretanto, alguma não linearidade pode ocorrer, dependendo do instrumento usado e da precisão global necessária.

4. Cálculos

Se os padrões, brancos e amostras forem processados sob as mesmas condições de volume e comprimento de caminho óptico, calcular a DQO como segue:

$$DQO \text{ como } mg \frac{O_2}{L} = \frac{mg \ O_2 \text{ no volume } finAL \ x \ 1000}{mL \ de \ amostra}$$

Preferivelmente analisar as amostras em duplicata devido à pequena quantidade de amostra. Amostras heterogêneas podem requerer múltiplas determinações para análises exatas. Essas não devem diferir em sua média em $\pm 5\%$ para o teste de DQO de alto alcance, a menos que as condições para a amostra digam o contrário. No procedimento para baixo alcance, os resultados abaixo de 25 mg/L tendem a ser mais qualitativos que quantitativos.

APÊNDICE 4

ANÁLISE DE DQO - MÉTODO COLORIMÉTRICO UTILIZANDO KIT COMERCIAL

1. Materiais

- a. Recipiente de digestão: tubo de cultura de vidro borossilicato, de 16 x 100 mm com tampas de atarraxar de teflon.
- b. Termoreator TR 300: para operar a 150 ± 2 °C, com orifícios para acomodar os recipientes de digestão.
- c. Fotômetro SQ 118.

2. Reagentes

- a. Solução A - Kit comercial Spectroquant.
- b. Solução B – Kit comercial Spectroquant.

3. Procedimento

Enxaguar os tubos de cultura e tampas com H₂SO₄ 20% antes do 1° uso para prevenir contaminação. Fazer medidas volumétricas tão exatas como práticas; usar artigos volumétricos classe A. Adicionar ao tubo de cultura 3 mL de amostra, 0,3 mL da solução e 2,3 mL da solução B¹.

Colocar os tubos no bloco digestor pré-aquecido a 150 °C e refluxar por 2 horas, colocando um “escudo” protetor. PRECAUÇÃO: Esses recipientes fechados podem estar sob pressão dos gases gerados durante a digestão. Faz-se necessário o uso de protetor facial e luvas enquanto os frascos estiverem sendo manuseados.

¹ As quantidades de reagentes variam de acordo com a DQO esperada. Essas quantidades referem-se a faixa de 100 – 1500 mg O₂/L.

Após as duas horas, remover o tubo de cultura do bloco de aquecimento e deixar resfriar a temperatura ambiente. Após 10 minutos agitar o tubo de cultura e deixar em repouso novamente.

Para a leitura no fotômetro, selecionar o método a ser utilizado de acordo com orientações do fabricante e proceder à leitura do branco. Os tubos de cultura devem ser limpos com papel absorvente e álcool antes da leitura da absorbância. Ter o cuidado de não deixar marcas no tubo, que podem alterar o resultado obtido. O valor de DQO obtido aparece na tela do fotômetro. Se houver diluições, multiplicar o resultado pelo número de vezes que a amostra foi diluída.

APÊNDICE 5

RESULTADOS OBTIDOS PARA SOLUÇÃO PADRÃO 50 mg O₂/L

KIT COMERCIAL						
Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
52	51	51	51	51	51,2	0,45
56	56	55	55	56	55,6	0,55
52	51	52	52	52	51,8	0,45
51	51	51	51	50	50,8	0,45
51	50	51	50	49	50,2	0,84
54	53	50	55	52	52,8	1,92
54	52	52	51	54	52,6	1,34
55	54	55	54	54	54,4	0,55
50	50	51	50	50	50,2	0,45
46	47	48	47	47	47	0,71

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO

(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

52,22
52,22
52,22
47
57,44
47
47
52,22
47
52,22

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO

(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

50,49
49,64
54,51
51,52
53,23
54,77
52,97
54,17
56,3

APÊNDICE 6

RESULTADOS OBTIDOS PARA SOLUÇÃO PADRÃO 500 mg O₂/L

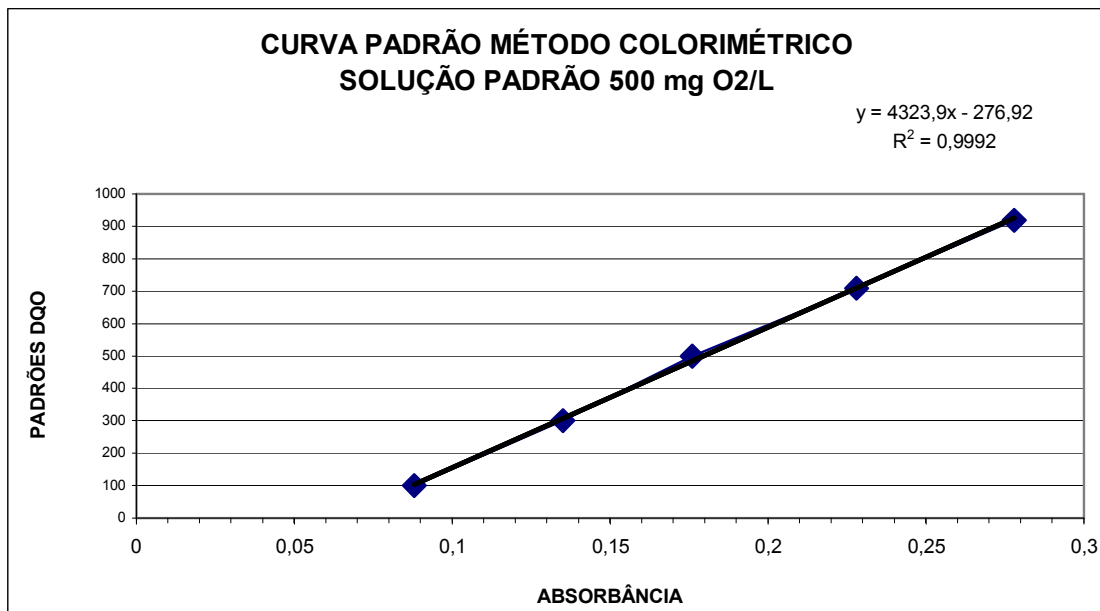
KIT COMERCIAL						
Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
501	505	508	503	504	504,2	2,59
498	510	495	501	499	500,6	5,68
500	505	507	498	497	501,4	4,39
491	493	503	505	501	498,6	6,23
489	504	492	491	488	492,8	6,46
503	506	510	522	517	511,6	7,83
514	498	506	501	499	503,6	6,58
490	502	499	498	503	498,4	5,13
520	518	516	514	518	517,2	2,28
501	498	509	511	513	506,4	6,54

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO (Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

495,0
505,9
500,5
500,5
489,6
511,36
516,8
516,8
495,0
500,5

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO (Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

497,6
511,13
499,99
513,52
502,38
502,38
527,85
499,19
474,51



MÉTODO COLORIMÉTRICO
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

626,97
661,56
605,35
687,50
696,15
613,99
665,88
661,56
696,15

APÊNDICE 7

RESULTADOS OBTIDOS PARA SOLUÇÃO PADRÃO 1000 mg O₂/L

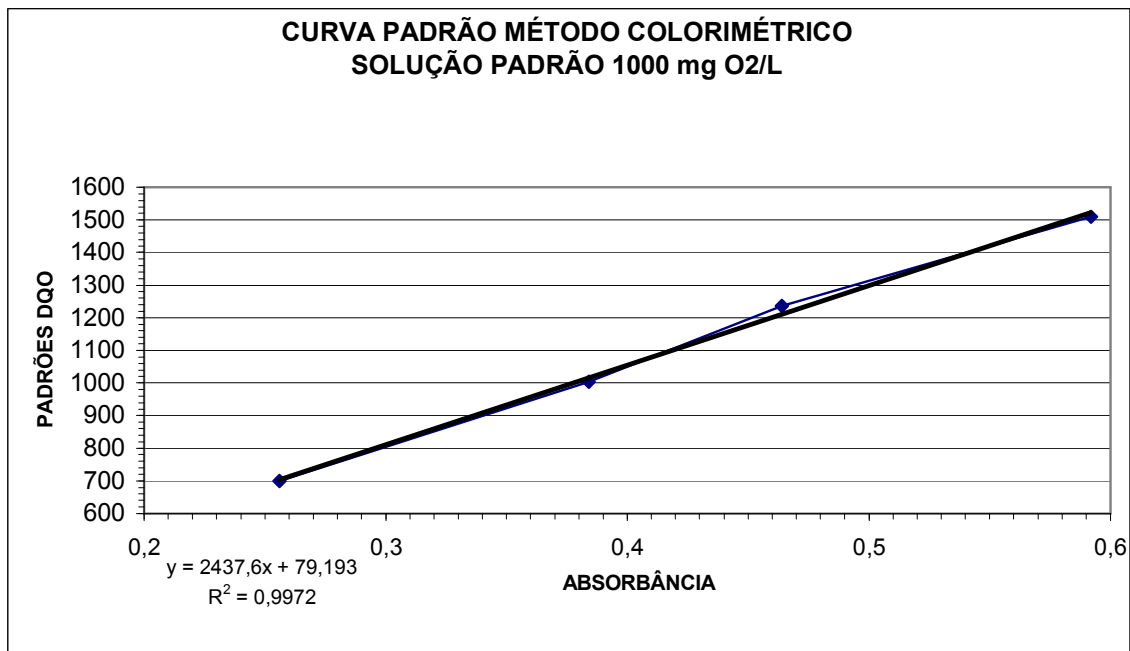
KIT COMERCIAL						
Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
1045	1065	1060	1050	1080	1060	13,69
1065	1043	1058	1086	1088	1068	19,09
1050	1054	1058	1044	1054	1052	5,29
1052	1056	1058	1060	1054	1056	3,16
1088	1084	1080	1092	1076	1084	6,32
1062	1062	1066	1068	1062	1064	2,83
1057	1055	1054	1056	1058	1056	1,58
1088	1092	1090	1070	1100	1088	11,05
1040	1070	1055	1070	1065	1060	12,75
1052	1057	1057	1054	1060	1056	3,08

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO (Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

1177,6
1157,12
1167,36
1218,56
1187,84
1198,1
1259,52
1177,6
1290,24
1187,84

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO (Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

932,26
887,64
917,91
964,13
980,1
1000,8
962,53
968,91
946,6



MÉTODO COLORIMÉTRICO
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

1027,36
1017,61
1037,11
1027,36
1046,86
1037,11
1017,61
1017,61
1037,11

APÊNDICE 8

RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA 1 – EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL

KIT COMERCIAL

Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
512	522	515	518	523	518	4,64
512	510	520	510	513	513	4,12
510	505	504	508	504	506,2	2,68
514	518	514	518	517	516,2	2,05
505	505	501	505	509	505	2,83
505	511	504	503	512	507	4,18
507	502	512	504	510	507	4,12
501	500	501	505	513	504	5,39
502	498	502	497	501	500	2,35
513	514	510	509	513	511,8	2,17

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO

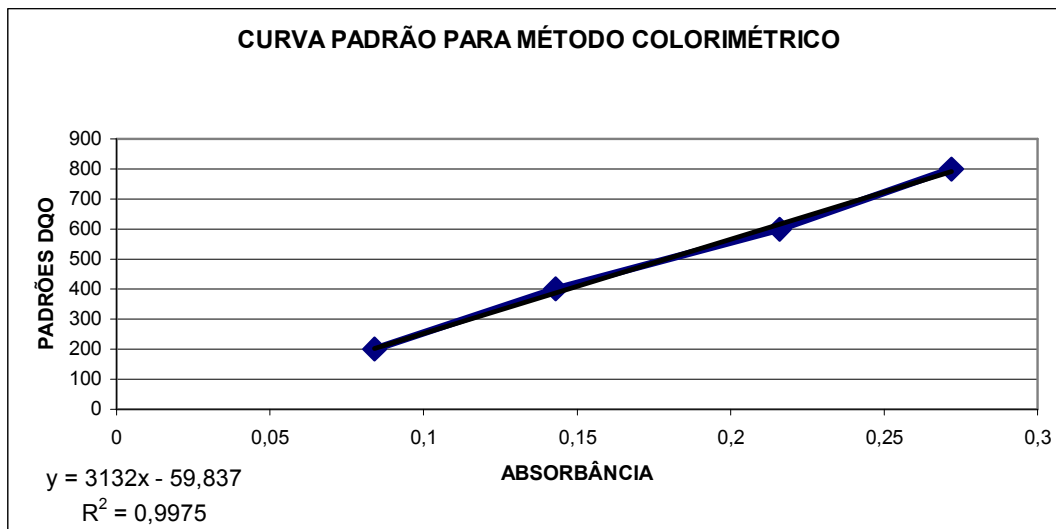
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

397,31
471,81
533,89
397,31
496,64
459,4
484,22
434,56
484,22
446,98

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO

(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

527,12
646,07
577,64
677,03
590,67
576,01
576,82
547,49



MÉTODO COLORIMÉTRICO
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

510,19
466,34
510,19
528,98
428,76
497,66
503,92
422,49
485,13

APÊNDICE 9

RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA 2 – EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL

KIT COMERCIAL

Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
603	607	605	604	607	605,2	1,79
610	618	619	624	611	616,4	5,86
617	622	619	618	622	619,6	2,30
667	673	673	673	671	671,4	2,61
613	605	606	613	612	609,8	3,96
617	615	613	612	614	614,2	1,92
606	605	607	605	606	605,8	0,84
602	602	601	601	601	601,4	0,55
624	614	617	621	614	618	4,42
603	607	605	604	607	605,2	1,79

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO

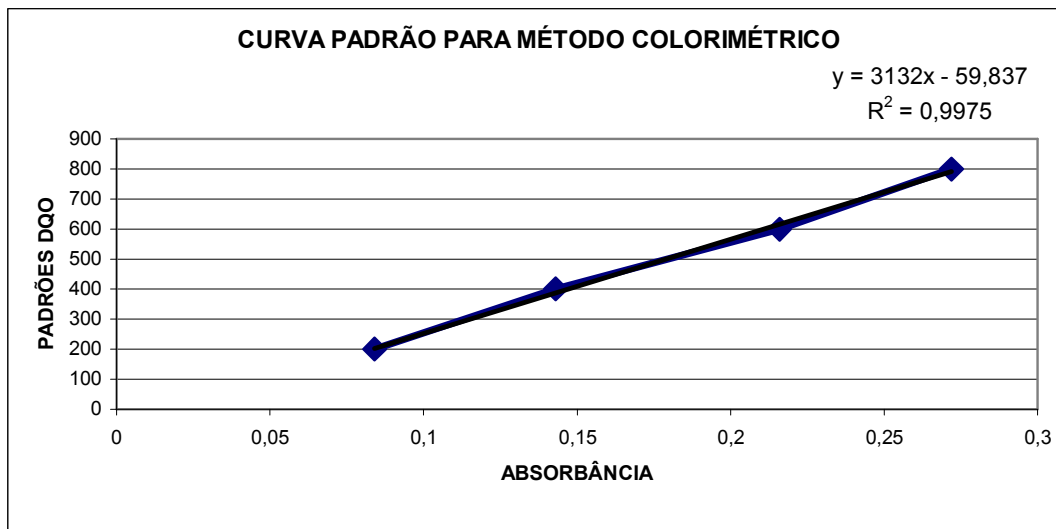
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

552,96
634,88
624,64
604,16
593,92
604,16
624,64
624,64
624,64
552,96

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO

(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

581,3
565,5
591,07
680,56
740,72
722,67
721,92
738,46



MÉTODO COLORIMÉTRICO
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

488,263

444,415

720,031

557,167

532,111

588,487

613,543

676,183

619,807

APÊNDICE 10

RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA 3 – EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL

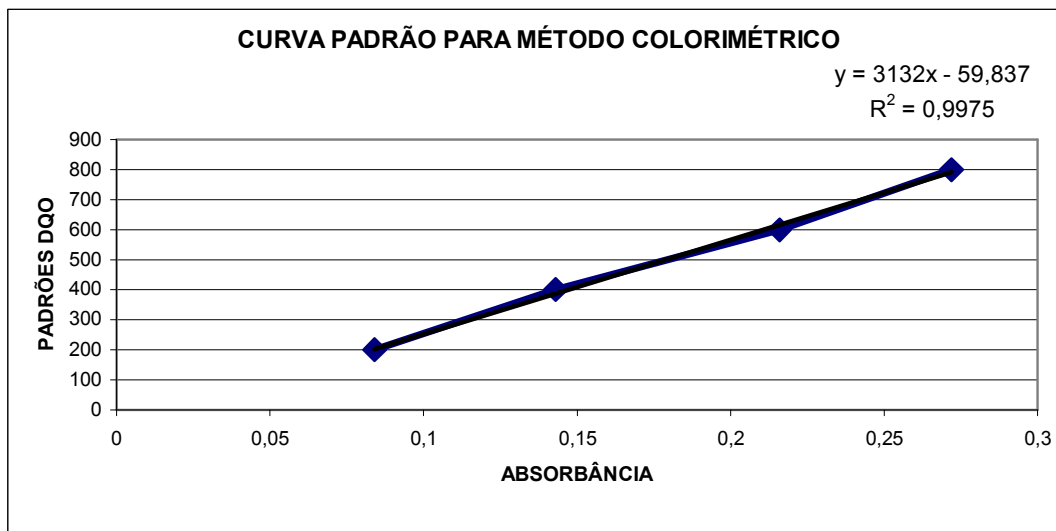
KIT COMERCIAL						
Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
651	651	653	651	651	651,4	0,89
668	663	663	673	669	667,2	4,27
657	664	681	652	683	667,4	14,01
664	666	666	662	660	663,6	2,61
674	669	673	676	672	672,8	2,59
662	651	652	656	652	654,6	4,56
656	658	671	658	661	660,8	5,97
667	665	668	664	675	667,8	4,32
666	659	663	663	660	662,2	2,77
717	722	717	722	719	719,4	2,51

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO (Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

645,89
634,75
645,89
579,07
567,94
634,75
601,34
690,43
612,48
701,57

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO (Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

755,29
743,54
781
750,15
756,76
744,27
756,76
774,39



MÉTODO COLORIMÉTRICO
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

645,192

588,816

638,928

645,192

607,608

601,344

632,664

620,136

676,512

APÊNDICE 11

RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA 3 FILTRADA - EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL

KIT COMERCIAL

Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
322	325	325	326	329	325,4	2,51
332	329	329	332	329	330,2	1,64
331	329	328	325	330	328,6	2,30
344	356	349	352	343	348,8	5,45
342	345	343	344	341	343	1,58
327	329	327	326	326	327	1,22
332	332	331	329	331	331	1,22
334	334	338	333	337	335,2	2,17
326	328	329	326	328	327,4	1,34
342	341	342	342	341	341,6	0,55

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO FECHADO

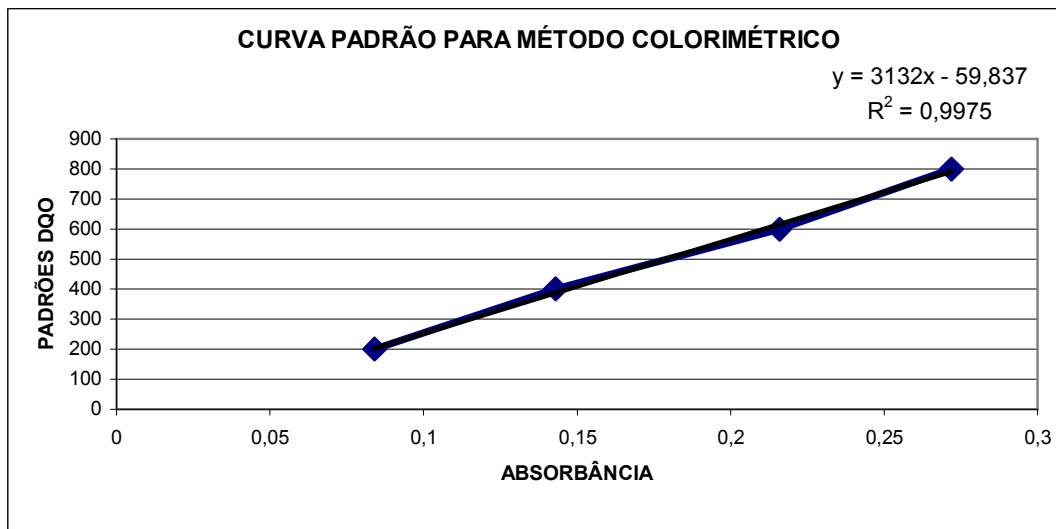
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

634,75
534,52
512,26
556,8
623,62
445,44
601,34
579,07
567,95
601,34

MÉTODO TITULOMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO

(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

637,14
621,23
606,04
600,98
613,27
553,25
549,63
638,42



MÉTODO COLORIMÉTRICO
(Valores de DQO encontrados em mg O₂/L)

225,175
256,495
231,439
237,703
243,967
281,551
250,231
237,703
231,439
