

Experiência 10. TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE CROMO (VI)

1. Objetivos

Ao final desta atividade experimental, deseja-se que o aluno seja capaz de:

- Reconhecer a importância do tratamento e deposição correta de resíduos, em especial do cromo(VI).
- Entender corretamente os princípios do equilíbrio ácido-base envolvendo os íons cromato-dicromato em solução aquosa.
- Assumir a responsabilidade e entender a importância que cada um de nós possui em relação à preservação do meio ambiente

2. Questões de estudo

- Como tratar os resíduos de cromo produzidos na atividade experimental sobre equilíbrio químico?
- Por que devemos tratar os resíduos de Cr^{6+} ?
- Qual a importância em minimizar a produção de resíduos e tratar corretamente os resíduos gerados?

3. Introdução

3.1. Tratamento de resíduos

Os resíduos gerados em laboratórios de ensino e pesquisa de Química possuem algumas particularidades que os diferenciam daqueles gerados em unidades industriais. Dentre estas particularidades, pode-se destacar o baixo volume e a grande diversidade de composições, que gera dificuldade em estabelecer um tratamento químico e/ou uma disposição final padrão para todos.

A reciclagem e o tratamento de resíduos, tanto os gerados pelas indústrias ou em laboratórios de ensino e pesquisa, vem contribuindo para a redução da contaminação ambiental. Entretanto, as técnicas de tratamento podem apresentar alto custo e necessidade de pessoal treinado, tornando-se desvantajosas.

O tratamento de resíduos consiste no conjunto de métodos e operações necessárias para respeitar as legislações aplicáveis aos resíduos, desde a sua produção até o destino final com o intuito de diminuir o impacto negativo na saúde humana, bem como no ambiente. Pode consistir numa deposição final, ou um tratamento intermediário, que diminua a periculosidade dos mesmos, possibilitando a sua reutilização ou reciclagem.

3.2. Química Verde

A partir do maior esclarecimento dos efeitos danosos de muitos produtos e processos químicos, iniciaram-se as preocupações em diminuir ou minimizar os danos gerados por estas atividades e, concomitantemente surgiu em Química o conceito de Química Verde. Este conceito pode ser definido como o desenho, o desenvolvimento e a

implementação de processos e de produtos químicos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente.

A partir do surgimento do conceito de uma Química mais amigável ambientalmente, cada vez mais busca-se a utilização de técnicas químicas e metodológicas que reduzam ou eliminem o uso de solventes, reagentes, produtos e subprodutos que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente. Neste sentido, há basicamente doze tópicos que precisam ser buscados e atingidos quando se pretende implementar a *química verde* em uma indústria ou instituição de ensino e/ou pesquisa na área de química:

1. Prevenção. Evitar a formação de resíduos tóxicos é mais barato do que tratá-los depois que eles são produzidos.

2. Eficiência Atômica. Desenvolver as metodologias sintéticas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final.

3. Síntese Segura. Visar desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

4. Desenvolvimento de Produtos Seguros. Buscar desenvolver produtos que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.

5. Solventes e Auxiliares Seguros. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) deve, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.

6. Eficiência Energética. Reconhecer os impactos ambientais e econômicos da energia utilizada pelos processos químicos, e desenvolver processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes.

7. Fontes Renováveis de Matéria-Prima. Sempre que for técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser priorizada em detrimento de fontes não renováveis.

8. Evitar a Formação de Derivados. A utilização de processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser minimizadas.

9. Catálise. Utilização de catalisadores e reagentes tão seletivos quanto possível, para ganhar em velocidade, rendimento e gerar menos resíduos.

10. Produtos Degradáveis. Projetar produtos químicos que ao final de sua função se degradem em produtos inócuos e que não persistem no ambiente.

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição. Busca por metodologias que permitam o monitoramento e controle em tempo real do processo reacional, detectando a formação de substâncias tóxicas antes de sua geração.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. Escolha de substâncias, bem como de processos químicos, para a minimização do risco de acidentes (vazamentos, incêndios e explosões).

Resumidamente, ao se procurar tecnologias que empregam a Química Verde, deve-se estar atento a três pontos principais:

- i) Rotas sintéticas eficientes, seguras e viáveis.
- ii) Condições reacionais energeticamente favoráveis.
- iii) Desenvolvimento de produtos químicos com a menor toxicidade possível.

3.3. Cromo

O Cromo é um elemento químico que silenciosamente faz parte de nossas vidas. Tem uma relação importante com nossa saúde, com nossa economia e com o meio ambiente. É um elemento traço essencial, mas também tóxico para o ser humano. O estado trivalente, ou seja, o cromo(III) tem ocorrência natural, enquanto o cromo(VI) e o cromo(0) são geralmente produzidos por processos industriais.

Na forma de cromo(III) (Cr^{3+}), faz parte do centro de biomoléculas que se encontram em pequeníssimas quantidades em nosso organismo. Sua principal função está relacionada ao metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos graxos. Na indústria, o cromo é empregado principalmente na fabricação de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), é empregado na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos. Compostos de cromo são usados na indústria de tratamentos superficiais, como por exemplo: na eletrodeposição de cromo (galvanoplastia e processo por cromado), manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento de madeira e tratamento de água (inibidor de corrosão na água utilizada em torres de resfriamento).

Na forma de cromo(VI), o cromo é reconhecido como um carcinógeno humano. A exposição ao cromo hexavalente pode ocorrer através da inalação, contato com a pele e ingestão. Além de câncer, a exposição pode causar dermatite alérgica, úlceras na pele, cicatrizes e até perfurações do septo nasal. O filme “Erin Brockovich - Uma Mulher de Talento”, além da beleza e a interpretação de Julia Roberts (ganhadora do Oscar por sua atuação neste filme), conta a história dos trágicos efeitos da contaminação por cromo da população de uma cidade nos Estados Unidos. A história é baseada em fato verídico sobre uma indústria que contaminava as águas de uma pequena cidade com cromo(VI), provocando câncer em muitas pessoas.

O cromo é bioacumulativo, tornando-se necessários cuidados especiais tanto na manipulação dos compostos de cromo durante o processo industrial, bem como no tratamento dos resíduos gerados. Resíduos não convenientemente tratados e simplesmente abandonados em corpos d'água, aterros industriais ou mesmo lixeiras clandestinas, possuem alto poder de contaminação e o cromo irá atingir facilmente os lençóis freáticos, os reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água. No solo pode ser absorvido por plantas, que posteriormente servirão de alimento diretamente a animais e aos seres humanos. A história passada no filme não está longe da realidade brasileira, uma vez que as quantidades de cromo que são liberadas no meio ambiente sem o tratamento adequado pelas indústrias são preocupantes.

3.4. Tratamento dos resíduos de cromo(VI)

A preocupação com a toxicidade dos resíduos de cromo trouxe consigo o desenvolvimento de técnicas de tratamento para os mesmos. A absorção em carvão ativado, a biossorção em cascas de arroz, a adsorção utilizando fibras de coco, a redução eletroquímica, osmose reversa e a retenção em resinas de troca iônica estão entre algumas técnicas de tratamento de resíduos de cromo, além da precipitação química que será utilizada nesta prática experimental.

O tratamento dos resíduos de cromo(VI) utilizando a precipitação química, é uma seqüência da prática sobre o “ESTUDO DO EQUILÍBRIO CROMATO-DICROMATO”, onde evidenciou-se o equilíbrio cromato-dicromato através da adição de espécies ácidas e básicas:



A acidificação do meio residual contendo a mistura cromato-dicromato garantirá o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos íons dicromato, desejáveis para o tratamento por precipitação química.

Grande parte dos resíduos de cromo(VI) gerados pelas indústrias e em laboratórios de ensino e pesquisa, são oriundos da utilização do dicromato de potássio. Este composto é usado como um agente de oxidação, na produção de corantes, em indústrias de cola, manufatura de vidro, fotografia, curtimento do couro, produtos de cerâmica e também em tratamentos de madeira contra podridão e envelhecimento.

Na **Figura 1** é apresentada a representação da fórmula estrutural do íon dicromato:

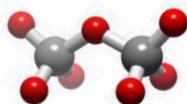
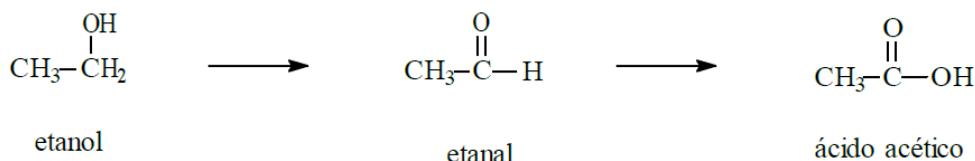


Figura 1. Fórmula estrutural do íon dicromato (cromo em cinza e oxigênio em vermelho).

O Cr^{6+} presente nos íons dicromato é um forte agente oxidante, com um potencial de redução de + 1,33 eV em meio ácido:



O etanol, também chamado de álcool etílico, pode ser utilizado como agente redutor do cromo(VI), numa reação de oxidação formando acetaldeído (etanal) e sucessivamente o ácido acético:



Na **Figura 2** é apresentado o nóx de cada átomo nas estruturas do etanol, etanal e do ácido acético durante o processo de redução do cromo(VI) a cromo(III):

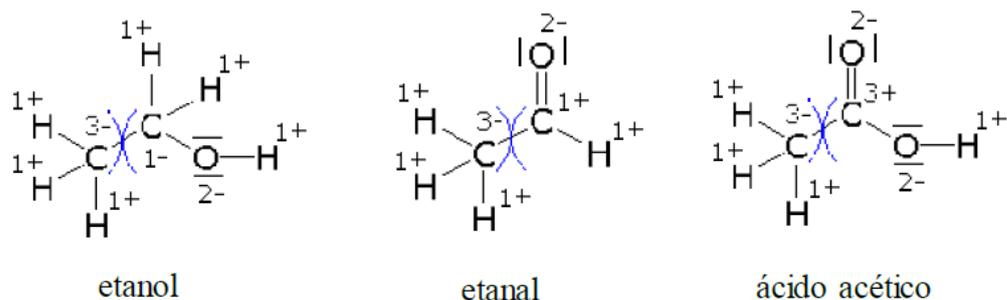
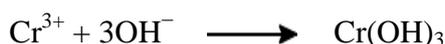


Figura 2. Nóx para os átomos nas estruturas do etanol, etanal e ácido acético.

A equação iônica geral da reação entre o dicromato e o etanol em meio ácido é:



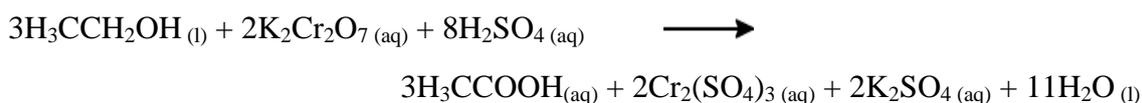
Após a redução de todo cromo(VI) a cromo(III), a solução é neutralizada, e um excesso de base gera a precipitação do hidróxido de cromo (III):



O produto da neutralização, o hidróxido de cromo (III), é pouco solúvel em água ($K_s = 6,3 \times 10^{-31}$) devendo precipitar da solução de neutralização. Após ser filtrado em funil de Büchner e secado adequadamente numa estufa, o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pode ser utilizado como pigmento, mordente e catalisador para algumas reações orgânicas.

Curiosidade:

A reação entre o etanol e o cromo(VI) em meio ácido, mais especificamente utilizando o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), fundamenta o princípio do funcionamento de um tipo de bafômetro para a detecção de álcool etílico:



A detecção da embriaguez por esse instrumento é visual. A coloração inicial é amarelo-alaranjada, devido ao cromo(VI), e a final é verde-azulada pela presença de cromo(III) que é verde e de cromo(II) que é azul. E este processo é gerado pela oxidação do etanol a etanal ou a ácido acético, e a conseqüente redução do cromo(VI) presente no dicromato de potássio.

4. Procedimento experimental

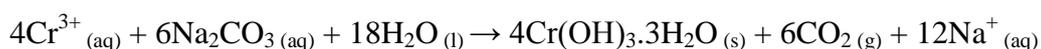
1- Em um béquer de 250 mL coloca-se 50 mL da solução dos resíduos de cromato-dicromato com 3,0 mL de etanol (álcool etílico 95%). Esta mistura é acidificada, adicionando-se aos poucos 7,5 mL de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 9,0 mol L⁻¹ e agitando levemente com um bastão de vidro.

Obs.: A temperatura da solução não deve ultrapassar 60°C, devido à formação de subprodutos a alta temperatura, como complexos de crômio solúveis.

2- Deixa-se a mistura reagindo na capela química, com o exaustor ligado por cerca de 30 min, até fixar a cor azul. Se necessário, deve-se adicionar mais ácido sulfúrico.

3- Em seguida adiciona-se lentamente cerca de 8,0 g carbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$) agitando com um bastão de vidro, até que não se observe a liberação de bolhas de gás carbônico ($\text{pH} \approx 8$).

4- Após cessar a liberação de gás carbônico, deixa-se a mistura em repouso (digestão/decantação) até a completa precipitação do hidróxido de cromo(III) trihidratado ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que é um pó azul esverdeado e é muito pouco solúvel em água.



Filtra-se o sólido sob sucção a vácuo em funil de Büchner, lavando com água para posteriormente secar na estufa ($\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$). O hidróxido de cromo(III), depois de seco, pode ser armazenado apropriadamente como substância não oxidante.

Obs.: Quando a concentração dos íons dicromato nos resíduos utilizados para tratamento é conhecida, pode-se calcular o rendimento através da massa de hidróxido de cromo(III) obtida.

5- A solução restante, cujo pH deverá estar próximo de 8, pode ser descartada na pia, com grande quantidade de água.

5. Questionário

1- Qual é a relação entre a experiência desenvolvida e os conceitos de Química Verde?

2- Partindo de 50 mL de uma solução de concentração $2,0\text{ mol L}^{-1}$ de dicromato de potássio, e admitindo que tanto o álcool etílico quanto o ácido sulfúrico foram usados em excesso, calcule o rendimento percentual obtido no tratamento do Cr^{+6} sabendo que a massa de hidróxido de cromo(III) produzido foi 12,5 g. Mostre os cálculos.

3- Qual a função do álcool etílico e do ácido sulfúrico nas reações realizadas neste experimento?