

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ESTEVÃO RUBLOSKI PEREIRA XAVIER

**ELABORAÇÃO DE UM MANUAL PARA O CONTROLE DE QUALIDADE
DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2021

ESTEVÃO RUBLOSKI PEREIRA XAVIER

**ELABORAÇÃO DE UM MANUAL PARA O CONTROLE DE QUALIDADE
DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao curso superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés

APUCARANA

2021



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Apucarana
COLIQ – Coordenação do Curso Superior de
Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

ELABORAÇÃO DE UM MANUAL PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO

Por

ESTEVÃO RUBLOSKI PEREIRA XAVIER

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos 18 dias do mês de Agosto do ano de 2021, às 22h00min, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química, linha de pesquisa química ambiental, do Curso Superior de Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela banca examinadora composta pelos professores/servidores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés – ORIENTADOR

Prof. Dr. Rafael Block Samulewski – EXAMINADOR

Prof. Dr. André Luiz Tessaro – EXAMINADOR

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me ajudar na realização desse sonho e por sempre iluminar meu caminho.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Apucarana, pela oportunidade da realização do Curso Superior de Licenciatura em Química, e por todo o ensinamento passado.

Agradeço a todos os meus Professores que tive no decorrer de minha graduação, em especial os Professores de química, pela dedicação e ensinamentos, pois sem esses mestres não seria possível minha formação.

A meu orientador Murilo Moises pela ajuda, dedicação e orientação no desenvolvimento desse trabalho.

A toda minha família, em especial meus pais Amador Pereira Xavier e Marta Rubloski, minha irmã Amanda pelo apoio prestado durante essa jornada, pelas palavras de conforto e por acreditarem sempre em mim.

A empresa Antares Reciclagem em especial ao Daniel por fornecer todo tempo necessário para que eu pudesse realizar minhas atividades e concluísse meu trabalho de forma íntegra, e por todo apoio que me deram no decorrer do curso para que eu pudesse me desenvolver da melhor forma possível.

A Sirlei por toda ajuda que ao decorrer do curso e todos os ensinamentos, e aos meus amigos por estarem sempre presentes nos momentos felizes, e também dando força nos momentos difíceis.

RESUMO

Xavier, Estevão Rubloski. Elaboração de um manual para o controle de qualidade da solução de sulfato de sódio. 2021. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química-Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

O processo de neutralização do ácido sulfúrico e o aluminato de sódio proveniente de baterias automotivas e processos de anodização gera uma grande quantidade de resíduo líquido, após o processo de separação do precipitado através da prensagem. Este resíduo apresenta grande interesse para o processo de reciclagem, pois apresenta um percentual alto em sulfato de sódio, assim evidenciando o uso para sua reutilização como matéria prima para manufatura das possíveis indústrias de vidros, têxteis e papeis celulose. Para a comercialização do produto alguns parâmetros específicos são utilizados, e devem ser analisados através do manual de boas práticas destinados ao controle de qualidade do resíduo, evitando contaminações ambientais. Neste contexto, o trabalho tem por objetivo a construção do manual de procedimentos para a análise do resíduo seguindo processos padronizados de baixo custo operacional, onde foi aplicado em uma indústria de pequeno/médio porte, sendo feito uma consulta com colaboradores e empresários para a utilização dos métodos na determinação dos parâmetros vigentes, visando à preservação do meio ambiente, a facilitação para os procedimentos que os estagiários e analistas irão realizar com ajuda do manual, e também no desenvolvimento de melhoria na produção dos produtos fabricados pela empresa.

Palavras-chave: Sulfato de sódio. Reciclagem. Controle de qualidade.

ABSTRACT

Xavier, Stephen Rubloski. Preparation of a manual for the quality control of sodium sulphate solution. 2021. 53f. Course Conclusion Paper, Degree in Chemistry - Coordination of the Degree in Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2021.

The process of neutralizing sulfuric acid and sodium aluminate from automotive batteries and anodizing processes generates a large amount of liquid waste, after the process of separating the precipitate through pressing. This residue is of great interest for the recycling process, as it has a high percentage of sodium sulphate, thus evidencing its use for its reuse as a raw material for manufacturing in the glass, textile and cellulose paper industries. For the commercialization of some products, the parameters are used, and must be applied through the manual of good practices, to the quality control of the residue, avoiding environmental contamination. In this context, the work aims to build the procedure manual for the analysis of waste following standardized processes of low operating cost, which was applied in a small / medium-sized industry, with a consultation with employees and entrepreneurs for validation of the methods for its use, use to preserve the environment, facilitating the procedures that trainees and analysts will carry out with the help of the manual, and also in the development of improvement in the production of products manufactured by the company.

Keywords: Sodium sulfate. Recycling. Quality control.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões e critérios do lançamento de efluente líquidos.....	16
Tabela 2 – Preparo da solução padrão.	27
Tabela 3 – Entrevista com os representantes de uma empresa de reciclagem de resíduos industriais.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
3 JUSTIFICATIVA	12
4 REVISÃO DA LITERATURA	13
4.1 INDÚSTRIAS DE BATERIAS CHUMBO – ÁCIDO	13
4.2 O ácido sulfúrico residual.....	15
4.3 Resíduos ácidos e básicos da indústria do alumínio.....	16
4.4 Neutralização de ácidos e bases com geração de subprodutos.....	17
4.5 Obtenção do Sulfato de sódio a partir da neutralização	18
5 METODOLOGIA.....	20
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
6.1 MANUAL DE PROCEDIMENTOS E ANÁLISES PARA O CONTROLE DE QUALIDADE INTERNO DE PRODUTOS SULFATADOS.....	22
6.1.1 Coleta do Produto	22
6.1.1.1 Amostragem.....	22
6.1.1.2 Armazenamento	22
6.1.2 Parâmetros de Avaliação	22
6.1.2.1 Processo de Coleta.....	22
6.1.2.2 Preparo da Amostra	23
6.1.2.3 Medição de Densidade e pH.....	23
6.1.3 Parâmetros Físico-Químicos	24
6.1.3.1 Acondicionamento	24
6.1.3.2 Filtragem da amostra.....	24
6.1.3.3 Preservação.....	24
6.1.4 Métodos Analíticos para Laboratórios Industriais.....	25
6.1.4.1 Método de determinação Alumínio – Colorimétrica.....	25
6.1.4.2 Método volumétrico do dicromato de potássio para determinação de Ferro.....	27
6.1.4.3 Método de Determinação de Sulfato - Gravimétrico	29
6.1.4.4 Método de Determinação Cálcio - Titulométrico.....	31
6.1.4.5 Determinação de sódio - Método da Espectrometria por Emissão em Chama ...	33
6.2 VALIDAÇÃO DO MANUAL POR EMPRESÁRIOS DO SETOR INDUSTRIAL	34
7 CONCLUSÃO.....	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da reciclagem de subprodutos nos últimos anos no mundo todo, é muito clara a melhoria de bem-estar relacionado com os impactos ambientais. No Brasil tem-se buscado a junção com a natureza priorizando a retirada de resíduos e transformando em matérias uteis para o desenvolvimento de novos produtos a fim de minimizar os danos ao meio ambiente.

Em pesquisas pode-se notar a eficiência da reutilização de resíduos que seriam descartados ao habitat causando danos permanentes. Muitos materiais apresentam propriedades de interesse, que podem ser utilizadas em áreas industriais, podendo gerar efeitos positivo a natureza, originando um processo sustentável com a redução do impacto ambiental e na razão econômica, sendo baseada de fato nos custos de deposição dos resíduos gerados através de processos, um item significativo no custo total da produção, portanto deve se buscar meios que permitam a reutilização para minimizar custos.

Muitas indústrias produzem, em maior ou menor quantidade, resíduos que na maioria das vezes não são reaproveitados, reciclados ou apenas tem um destino ecologicamente correto. Esses subprodutos vêm com um desafio grande, sua reutilização como matéria-prima na fabricação de novos produtos, que poderão ser comercializados.

De acordo com Neumann (2016), os efluentes podem ter substâncias tóxicas que podem acarretar danos ao meio ambiente, podendo se encontrar contaminantes inorgânicos que podem ser facilmente determinadas por métodos manuais existentes, como metais e substâncias orgânicas solúveis, com dificuldades em determinação de sólidos suspensos.

Os efluentes quando concentrados com determinadas espécies de contaminantes inorgânicos pode ser reutilizados para novos processos, com a realização de tratamentos adequados.

Sendo necessário a diminuição do impacto ambiental, os custos de aterros e realização dos melhores destinos aos resíduos provenientes dos processos. Então deve podem ser criadas técnicas para o desenvolvimento de produtos novos utilizando a matéria-prima proveniente dos resíduos ou subprodutos que acabam tendo aplicações nobres com um maior valor agregado, visando à transformação necessária para o bem da sociedade e a proteção do meio ambiente (SARTOR, 2006).

As indústrias que reciclam o chumbo são poluidoras, isto pelo fato da solução eletrolítica e dos metais que compõem seu resíduo, como chumbo, arsênio, cádmio entre outros, onde ocorre emissão de gases e particulados que são gerados do próprio processo, e ainda pela escória que sobra da reciclagem do chumbo.

Também na indústria do alumínio, o efluente ácido e básico é gerado no processo de anodização, devido ao banho que o perfil do alumínio recebe, ocorrendo a decapagem e posteriormente o fortalecimento da liga, em particular no Brasil, o processo de reciclagem do efluente básico é muito viável devido à presença elevada de aluminato de sódio que é uma matéria-prima importante em outros processos, com na indústria da cerâmica ou concretos.

Segundo Sartor (2006), a utilização desse resíduo sólido ou a sua implementação em outros produtos tem sido pesquisada. Um exemplo é a inertização em matrizes de concreto, vidro e cerâmica. As pesquisas vêm mostrando a eficiência do resíduo como matéria-prima ou fazendo a junção das matérias – primas tradicionais utilizadas na produção da cerâmica, apontando propriedades como resistência mecânica elevada e refratariedade, obtidas pelo controle da formulação inicial ou da sinterização (RIBEIRO *et al.*, 2002; FERREIRA; OLHERO, 2002).

Contudo, para garantir que os produtos de origem residual devem ser devidamente certificadas e inspecionadas para atender as exigências para a comercialização, faz-se necessário o controle de qualidade dos parâmetros que são exigidos pela legislação vigente, assim o manual será confeccionado, onde será encontrado técnicas para os procedimentos das análises que são indispensáveis para sua venda ou disposição.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar um manual de controle de qualidade para a análise da solução de sulfato de sódio usando resíduos como matéria-prima.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as normas aplicadas ao controle de qualidade de produtos químicos;
- Avaliar os métodos aplicados aos parâmetros Fe^{3+} , Na^+ , SO_4^{-2} , Ca^{2+} , Al^{3+} ;
- Organizar um manual de controle de qualidade;
- Validar o manual por meio de opiniões com empresários do setor.

3 JUSTIFICATIVA

A reutilização dos resíduos é de grande importância devido a preservação do meio ambiente. A disposição inadequada dos resíduos pode proporcionar a contaminação de recursos hídricos e dos solos vinculando a possíveis culturas. O conhecimento das características compostas pelo resíduo, é essencial para o desenvolvimento de métodos e rotas que irão dar o destino adequado, podendo ser sua reutilização como matéria- prima em processos e tratamentos ideais para uma fonte possivelmente poluidora. Também pode ocorrer a possibilidade do desenvolvimento de novas tecnologias, que permitem a redução nos processos, reduzindo os custos energéticos e investindo na diminuição da geração de resíduos ou, então, investindo em pesquisas para promover a reutilização destes.

De acordo com a quantidade de resíduos que é gerada na empresa, será realizada a aplicação do manual, criando uma rota para o controle de qualidade do resíduo intitulado solução de sulfato de sódio, que é subproduto de processos. Tendo como objetivo sua inserção no mercado, com isso à necessidade de realizar o controle de qualidade, os parâmetros exigidos para a comercialização do produto é seguindo as normas vigentes. Este controle será feito utilizando o manual de forma que seja possível a realização dos procedimentos necessários para a boa prática no laboratório, onde terá os métodos para a realização das análises de forma que o analista consiga reproduzir facilmente.

Assim poderá ter a possibilidade do resíduo ser utilizado na manufatura de produtos para a indústria de tecidos, papéis ou vidros, e para o meio ambiente o desenvolvimento de um processo sustentável que irá reduzir o impacto ambiental causado pelo resíduo.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 INDÚSTRIAS DE BATERIAS CHUMBO – ÁCIDO

Com o crescimento e o estilo de vida acelerado da população, foram criadas máquinas para suprir suas necessidades, mas com todo esse desenvolvimento resíduos são gerados todos os dias, sejam eles, resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais, resíduos hospitalares, resíduos de construção civil, resíduos nucleares, entre outros. Conseqüentemente, as alterações no ambiente acentuaram-se na geração de vários tipos de resíduos, muitos deles contendo metais pesados (elementos químicos cuja massa específica é maior que 6 g/cm^3 ou que possuem número atômico maior do que 20), tanto pelas indústrias quanto pela população (MATIAZZO & PREZOTTO, 1992).

A concentração de chumbo em solo muitas vezes é baixa, porém maior nas camadas superficiais devido a precipitação atmosférica. A contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais (CETESB, 2012). Está se tornando cada vez mais comum, em grande parte, os responsáveis pela emissão desse metal que é muito nocivo ao meio ambiente são as indústrias químicas, fabricantes de baterias automotivas, mineradoras, entre outros, gerando resíduos industriais que se não descartados corretamente podem acarretar inúmeros problemas ao meio ambiente, como a poluição de solos, águas e ar. O chumbo tem sido encontrado em locais distantes da fonte de liberação, indicando que um transporte atmosférico longo pode ocorrer (ATSDR, 2005).

Normalmente as baterias automotivas de chumbo - ácidas são as mais comuns, seu uso e o seu risco ambiental é elevado se o resíduo for descartado de forma irregular, podendo acarretar danos aos seres vivos, em geral por ter um alto nível de toxicidade.

A escória gerada oriunda da reciclagem do chumbo é um resíduo altamente básico, sendo essencialmente constituída de ferro na forma de seus óxidos e sulfeto, e cujo teor de chumbo está na faixa de 1 a 3% em massa. Além disso, outros metais, que estão como impurezas nas matérias-primas, também são encontradas na escória em pequenas concentrações (LEWIS; BEAUTEMENT, 2002; GOMES *et al.*, 2005).

No processo de reciclagem das baterias, as placas de chumbo são fundidas a altas temperaturas em forno industrial. O produto derretido é vazado em um cadinho de refino, transformando em lingotes, que são armazenados e vendidos como matéria-prima secundária para

a fabricação de uma nova bateria (MEDINA; GOMES, 2003). Já o ácido sulfúrico não volta a ser utilizado em novas baterias, ele é utilizado como efluente na lavagem do local que é feito o manejo das baterias, sendo armazenados em tanques para o descanso e decantação de sólidos suspensos.

Cabral Neto (2016) relatou o perigo do contato com a solução, composta por ácido sulfúrico e água, de baterias automotivas que podem causar irritação na pele e olhos, fadiga, disfunções no sistema nervoso, déficit de aprendizagem, convulsão e até a morte.

O Brasil aparece na produção mundial em pequena proporção, representando aproximadamente 0,5% no ano de 2004. Ainda neste mesmo ano, o Brasil importou 76.223 toneladas de chumbo sendo 90,83% (na forma bruta e refinada), 0,14% na forma de chapas, lâminas, barras, fios, folhas e os outros 9,03% na composição de sulfato, monóxidos, carbonato e silicato de chumbo (Fernandes *et al.*, 2011).

Segundo Santos e Lima (2019), as baterias de chumbo-ácido são produtos de extrema importância na indústria de transportes. Contudo, deve-se haver um controle relacionado aos resíduos produzidos por estas baterias, pois além de serem altamente tóxicos, o plástico que envolve os componentes demora a ser degradado no meio ambiente.

A produção de baterias e a sua venda é equivalente à produção de veículos. Com meios existentes em se adquirir um novo automóvel o mercado tende a aumentar sua produção e conseqüentemente o descarte de peças e componentes veiculares como óleo diesel, pneus e as baterias aumentando devido à grande procura. Esta, em sua maioria, tem em sua composição chumbo-ácido que são elementos altamente danosos aos seres humanos e ao meio ambiente (CASTRO; BARROS; VEIGAS, 2013).

Segundo Baldé *et al.* (2015), a não reciclagem ou a reciclagem incorreta significa perda de recursos preciosos, pois a reciclagem representa uma alternativa para a redução do lixo ambiental, como também reaproveitamento dos elementos valiosos que podem ser encontrados em lixos eletrônicos. O reaproveitamento desses resíduos pode ser considerado como um grande potencial de negócio para o país, já que ele não apresenta muitas recicladoras.

4.2 O ÁCIDO SULFÚRICO RESIDUAL

Na indústria, o ácido sulfúrico tem diversas aplicações e também é um dos produtos químicos mais gerados no mundo. Sua importância é tamanha que ele constitui um índice que pode medir o desenvolvimento técnico de um país. Seu principal uso engloba a fabricação de fertilizantes e baterias chumbo – ácido (SHREVE; Jr, 1997).

Bocchi, Ferracin e Biaggio (2000) explicam que quando a bateria chumbo – ácido é descarregada (ocorre o consumo do ácido sulfúrico) a água é formada, sendo que a densidade do ácido na bateria pode variar entre 40% no estado completamente carregada, que corresponde a densidade de 1,30 g/cm³, e até 16% que corresponde a 1,10 g/cm³, quando está no estado descarregada.

A solução do ácido sulfúrico proveniente da bateria não é reutilizada no reprocessamento de novas baterias. Esse ácido é tratado na ETE (Estação de Tratamento de Efluentes), em que geralmente podem ser utilizados dois métodos: o tratamento físico-químico e o biológico, amenizando o prejuízo ambiental, uma vez que se concentram os contaminantes além de gerar grande quantidade de lodo proveniente da decantação dos resíduos (CORADI; SANTOS, 2009).

O tratamento físico químico consiste em utilizar os métodos de neutralização, floculação, sedimentação e filtração ou centrifugação. Esses apresentam um melhor custo benefício por ser mais barato. Sendo assim os processos físico-químicos não degradam totalmente os contaminantes, apenas os deixam em uma nova fase.

O procedimento biológico emprega o tratamento para grandes quantidades de efluente, onde transformam compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O ou CH₄ e CO₂. Esses processos podem ser classificados como anaeróbico ou aeróbico. No anaeróbico ocorre a degradação em CH₄ e CO₂, pois o oxigênio molecular está ausente no meio. Já no aeróbico ocorre a formação do CO₂ e H₂O devido ao oxigênio molecular como aceptor de elétrons (CORADI; SANTOS, 2009).

Por muito tempo não houve a preocupação necessária com os resíduos líquidos de indústrias e a fiscalização dos impactos ao meio ambiente. A legislação determina para algumas empresas a vazão e composição do efluente industrial gerado levando em consideração os critérios estabelecidos pela Norma NT – 202 R10 (BRASIL, 1986), sendo a principal referência para a regulação do descarte de efluentes líquidos da indústria. Na Tabela 1 é possível observar alguns critérios para os padrões de lançamento de líquidos.

Tabela 1 – Padrões e critérios do lançamento de efluente líquidos.

Parâmetros	Padrão limite
Temperatura	Inferior a 40°C
pH	5,0 e 9,0
Materiais sedimentados	Até 1,0 mL L ⁻¹ , (teste com duração de uma hora em "Cone Imhoff")
Materiais flutuantes	Virtualmente ausentes
Alumínio total	3,0 mg L ⁻¹ Al
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹ Pb
Arsênio total	0,1 mg L ⁻¹ As
Cádmio total	0,1 mg L ⁻¹ Cd

Fonte: BRASIL (1986).

4.3 RESÍDUOS ÁCIDOS E BÁSICOS DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO

Os resíduos do tratamento de alumínio são gerados devido ao processo de anodização, que consiste em fazer uma oxidação forçada característica de um processo eletroquímico. A finalidade é a proteção do alumínio, e suas ligas contra agentes oxidantes do meio, também pelas irregularidades que podem ter sido geradas pelas operações anteriores. O procedimento aplicado torna o material resistente a abrasão, corrosão e as intempéries, proporcionando o padrão ideal para projetos. Com o processo de anodização para o tratamento do alumínio, as indústrias produzem uma quantidade grande de efluentes líquidos básicos e ácidos devido a vários processos de limpeza das peças do alumínio. Esses líquidos podem ser concentrados ou diluídos, e caso não haja um tratamento físico-químico adequado e limites para os parâmetros estabelecidos por lei, não poderá ser feito a descarga do efluente no meio ambiente. O tratamento desse efluente pode gerar matérias-primas agregadas, como o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico e demais subprodutos utilizados nos procedimentos, com isso podendo ocorrer a possibilidade de comercializá-los. Os resíduos líquidos básicos e ácidos gerados no processo de anodização e lavagens das peças são NaOH; Na₃AlO₃; Al(OH)₃; H₂O e H₂SO₄; Al₂(SO₄); H₂O, respectivamente (SARTOR, 2006).

O efluente básico pode ser gerado no processo do desengraxe e fosqueamento. No procedimento de desengraxe é realizada a limpeza da peça retirando de toda a superfície do perfil óleos, graxas, poeiras e óxidos e demais contaminantes. Posteriormente, a solução é aquecida e os reagentes podem variar entre alcalino e ácido dependendo do que se deseja limpar no perfil (Meneghesso, 2006).

O fosqueamento do alumínio é caracterizado em promover um aspecto fosco acetinado ao perfil deixando a superfície do alumínio homogênea. A solução composta a fazer esse processo é o hidróxido de sódio. Ao manter o perfil do alumínio em suspensão, a dissolução do alumínio acontece devido o ataque do hidróxido de sódio, resultando na formação do aluminato de sódio (NaAlO_2), de acordo com a Equação 1.



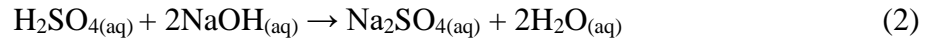
O produto gerado é um resíduo que necessita de tratamento adequado para descarte ao meio ambiente, e pode ser realizada a reciclagem do composto para ser reutilizado como matéria-prima para a produção de novos produtos que agregam valor comercial.

4.4 NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES COM GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS

O ácido sulfúrico é um ao ser dissolvido em água ocorre uma reação altamente exotérmica e violenta devido sua ionização. O contato com a pele ou a ingestão pode acarretar diversos sintomas como, irritação na garganta, erosão do estômago, queimaduras químicas, vermelhidão em regiões do corpo, dependendo da concentração do ácido pode cegar ou ferir gravemente (FREITAS *et al.*, 2012).

Ácidos e bases residuais são contaminantes altamente tóxicos ao meio se o descarte não for correto. A comunidade científica, industrial e outros tem um interesse elevado para a eliminação ou minimização dos efeitos negativos que podem acarretar devido aos contaminantes e a periculosidade. Para minimizar seus efeitos, é realizado uma reação que envolve a mistura de um ácido e uma base neutralizando os reagentes e formando sais, os sais formados são menos agressivos ao solo ao serem descartados (RODRIGUES, 2018).

A reação de neutralização do ácido sulfúrico com o hidróxido de sódio (Equação 2) e com o aluminato de sódio (Equação 3) é de caráter exotérmico, gerando o calor reacional necessário para a formação dos respectivos produtos.



A neutralização é o tratamento mais utilizado devido a precipitação que ocorre. Com os produtos precipitados grande parte das impurezas é removida. Os efluentes são misturados em um reator sob agitação mecânica, e o ácido é adicionado a base com ajuste do pH em níveis pré-determinados para melhor precipitação de alumínio, formando hidróxidos e sais (MELO, 2016). A precipitação muda a característica tornando solúvel ou insolúveis as substâncias dissolvidas no efluente, melhorando a remoção dos sedimentos. Caso haja um teor alto de sulfato pode-se utilizar cal, precipitando o CaSO_4 , soda cáustica ou aluminato de sódio para a obtenção de um lodo mais puro com alto teor de hidróxido de alumínio, o efluente gerado tem um alto teor de sais dissolvidos como sulfato de sódio e sulfato de alumínio (SARTOR, 2006).

A técnica demanda equipamentos de baixo custo como, reatores, misturadores, medidores de pH para o controle do processo, sendo considerado um procedimento simples e com baixo custo de operação e implantação.

4.5 OBTENÇÃO DO SULFATO DE SÓDIO A PARTIR DA NEUTRALIZAÇÃO

Para a obtenção do sulfato de sódio é feito uma neutralização dos produtos. O procedimento consiste na mistura dos reagentes ácido e básico. Ao adicionar o ácido sulfúrico no aluminato de sódio ocorre a neutralização dos reagentes e ocorre a formação do precipitado de aspecto leitoso e denso. O resíduo gerado é separado por um filtro prensa, em que o precipitado é captado no interior das placas da prensa formando bolachas carregadas de hidróxido de alumínio. Esse efluente possui altas quantidades dos sais de sódio e alumínio. As Equações 2 e 3 representam as reações presentes no processo descrito.

O sulfato de sódio é um sal com estado físico sólido (na CNTP), de coloração branca, com pH aproximadamente 7 a 50 g L^{-1} e 20°C . O seu ponto de fusão é 884°C , sendo altamente solúvel

em água e insolúvel em solventes orgânicos. Este sal tem uma ampla variedade de aplicações na indústria química, sendo utilizado para diversos processos como, substrato em muitas formulações de detergentes como surfactantes, na fabricação da polpa de madeira (celulose), agindo como um compensador dos níveis de sódio e enxofre durante a recuperação do licor do cozimento, e como agente branqueador na produção partir de folhas como do Eucalyptus (Barrichelo, 1976).

Na indústria de vidro é usado como um purificador, removendo bolhas de ar que se formam durante o processo de fundição do vidro. Já na indústria têxtil é usado como eletrólito para reduzir a carga negativa que é gerada nas fibras, auxiliando a penetração do corante de modo uniforme (Peruzzo, 2003).

O sulfato de sódio é utilizado como um eletrólito para o banho de tingimento, promovendo a exaustão dos corantes diretos. As fibras celulósicas quando imersas em água ficam com a carga negativa repelindo íons negativos do corante, assim o papel do eletrólito neutro é fornecer as cargas positivas para neutralizar as cargas negativas da fibra celulósica na dissolução, deixando suscetível a aproximação do corante para as ligações de hidrogênio auxiliando na sua efetividade na junção do corante e a fibra.

5 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos apresentados, foi feita uma pesquisa das normas aplicadas à análise de Fe^{3+} , Na^+ , SO_4^{-2} , Ca^{2+} , Al^{3+} em água e efluentes, usando ferramentas de busca e pesquisa e bancos de dados para a busca de informações. As normas e os procedimentos operacionais padrão foram avaliados e selecionados no sentido de criar um manual de procedimentos analíticos mais simples possível, ou seja, que não demandasse a aquisição de equipamentos de alto custo pela empresa, visando a diminuição de gastos.

Após a seleção dos métodos para a avaliação da qualidade do produto sulfato de sódio, foi organizado um manual de procedimentos analíticos (APÊNDICE A), e foi realizada a consulta com os empresários e colaboradores de uma empresa parceira do projeto e atuante no setor de tratamento de resíduos industriais. O manual foi disponibilizado para a avaliação e os *feedbacks* foram recebidos por meio de uma entrevista. Foram entrevistadas e coletado a opinião de 5 pessoas do setor químico da empresa.

Ocorreu a demonstração das análises seguindo a metodologia indicada pelo manual, com a observação dos entrevistados para a sua possível liberação para o controle de qualidade do produto em estudo, os testes ocorreram com êxito seguindo criteriosamente os procedimentos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após um estudo detalhado das normas e procedimentos operacionais padrão aplicados na caracterização de água e efluentes, principalmente aqueles aplicados a análise de Fe^{3+} , Na^+ , SO_4^{-2} , Ca^{2+} , Al^{3+} , notou-se que a maioria dos métodos considera o uso de equipamentos de alto custo de aquisição e manutenção, inviabilizando a aplicação de tais procedimentos em um laboratório de controle de qualidade de uma indústria de pequeno/médio porte. Assim, foi realizada uma nova pesquisa com o objetivo de encontrar métodos alternativos que solucionassem esse problema e viabilizassem o controle de qualidade eficaz com baixo custo. Com isso, foi organizado um manual com práticas que atendem os requisitos necessários de controle de qualidade demandado pelas indústrias do setor com baixo custo de investimento (APÊNDICE A).

Com o intuito de se realizar os testes de controle de qualidade em uma indústria, sem a disponibilidade de equipamentos tecnológicos, notou-se a necessidade da criação de um manual com métodos que sejam capazes de determinar os parâmetros físico-químicos da solução de sulfato de sódio. Nessas análises são abordadas técnicas como a Gravimetria, a Titulometria, Espectrometria de chamas, Colorimetria, entre outros, que são mais simples e que podem substituir as análises normalmente encontradas em artigos científicos. Sabendo-se da importância deste manual, além da sua descrição no decorrer desta seção, uma vez que ele se caracteriza como o resultado principal deste trabalho, visa-se, a sua utilização de maneira prática e rápida no laboratório de uma empresa. Portanto, este manual foi acrescentado, também, no APÊNDICE A, em um formato que permite a sua impressão direta para o uso.

Os métodos considerados no Manual (APÊNDICE A) seguem apresentados abaixo.

6.1 MANUAL DE PROCEDIMENTOS E ANÁLISES PARA O CONTROLE DE QUALIDADE INTERNO DE PRODUTOS SULFATADOS

6.1.1 Coleta do Produto

6.1.1.1 Amostragem

As coletas do subproduto do processo serão feitas diariamente, será coletado volumes determinados, totalizando seis coletas e posteriormente armazenadas em um recipiente preparado, por fim das seis coletas uma amostra composta será retirada do total, essa amostra passara por um tratamento adequado para a realização das análises.

6.1.1.2 Armazenamento

O armazenamento será feito em tanques de 500 L previamente higienizados e ambientados para evitar erros na análise. O tanque deverá permanecer sempre tampado para evitar exposição ao sol e causar processos inesperados no produto.

A coleta de 5 L de amostra e armazenamento de 50 L no tanque receptor, esses volumes serão fixos para todos procedimentos onde envolva a produção do produto.

6.1.2 Parâmetros de Avaliação

6.1.2.1 Processo de Coleta

Para realizar a coleta de amostras do produto, o coletor não deve encarar como simples ato de se mergulhar uma garrafa no produto para retirar um determinado volume deste, torna-se indispensável uma “caracterização” das circunstancias do local da coleta. Assim sendo, ao coletar a amostra, a pessoa deve anotar qualquer ocorrência de relevância se notar qualquer presença desses fatores, tal como: cor, odor, presença de algas, óleos, corantes, material sobrenadante, etc. Assim sendo, de uma maneira geral, deve-se adotar esses cuidados no momento da coleta:

- As amostras não devem conter folhas, partículas grandes, detritos ou outro tipo de material acidental, salvo quando se tratar de amostra de sedimento;

- Coletar volume estabelecido de amostra para eventual necessidade de se repetir alguma análise no laboratório;
- Fazer todas as recomendações de campo em alíquotas da amostra separada das que serão enviadas ao laboratório;
- Etiquetar e identificar o frasco com a amostra;
- Respeitar a validade para cada análise que será realizada.

6.1.2.2 Preparo da Amostra

O tipo de frasco recomendado para o armazenamento de amostra para cada parâmetro bem como sua preservação, é feito seguindo as características dos analitos em questão. Deve-se lavar os frascos e suas tampas com detergentes isentos de fosfatos, enxaguar com água corrente e, em seguida, água destilada; escorrer para secar e tampar o frasco antes de guardá-los. Para a análise de metais deve-se lavar o frasco com detergente e enxaguar com água destilada, colocar ácido nítrico 1:1 até a metade do frasco, tampar e agitar vigorosamente, esvaziar o frasco e enxaguar pelo menos 5 vezes com água destilada. Deve-se reaproveitar o ácido nítrico usado na lavagem.

6.1.2.3 Medição de Densidade e pH

O controle da densidade e do pH deve ser realizada quando ocorrer as coletas para a averiguação e enquadramento padrão dos efluentes que são de diferentes fontes, assim podendo ser avaliado possíveis destinos para os efluentes.

6.1.3 Parâmetros Físico-Químicos

6.1.3.1 Acondicionamento

O processo de acondicionamento é ideal para que possa ser realizada a manutenção das características das amostras, os frascos de coleta devem ser resistentes, inertes, permitindo uma perfeita vedação e serem preferencialmente de boca larga facilitando a coleta e a limpeza, normalmente são utilizados frascos de vidro Borossilicato âmbar (VB), ou de polietileno (PE). Frascos como o de vidro âmbar é para evitar a fotodegradação sendo recomendados para quando for necessário a análise de contaminantes orgânicos, já para a análise de íons, os frascos de polietileno de alta densidade, são inertes e não apresentam contaminação por íons, suas tampas são as que apresentam melhor vedação devido ao rosqueamento.

6.1.3.2 Filtragem da amostra

A amostra para análise deverá receber um tratamento prévio onde passara por elementos filtrantes retirando particulados de maior diâmetro e impurezas indesejadas.

6.1.3.3 Preservação

É necessário a prevenção já que com isso podemos retardar as alterações químicas e biológicas que ocorrem após a retirada da amostra do ambiente, a necessidade de saber o tempo entre a coleta da amostra e sua análise para determinar os parâmetros, algumas características seu acondicionamento e armazenamento. (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1997).

6.1.4 Métodos Analíticos para Laboratórios Industriais

Os métodos analíticos aqui utilizados são uma alternativa para laboratórios que não são providos de mais tecnológicos como espectrômetros de absorção ou chama. Esses métodos são alternativas viáveis para a análise dos parâmetros necessários para o controle de qualidade do produto em estudo.

6.1.4.1 Método de determinação Alumínio – Colorimétrica

Este método foi proposto tendo como base a referência de FUNASA, 2013. O hidróxido de alumínio – Al(OH)_3 - formado na reação é anfótero. Sua ionização é realizada em pH ácido ou básico, segundo as Equações 4 e 5, respectivamente:



Nas duas formas ele pode se solubilizar e atravessar os decantadores e filtros. A solubilização acontece com a correção do pH ideal igual a 7. Quando o pH ideal de floculação não está correto, o teor de alumínio aumenta.

A determinação do alumínio pode ser feita através dos métodos de Absorção Atômica, Eriocromo Cianina – R utilizando um fotômetro de filtro ou espectrofotômetro e também pelo método de Comparação Visual (Teste de Nessler), utilizando-se tubos de Nessler. Neste manual, é descrito o método de Comparação Visual, considerando que a maioria dos laboratórios industriais não possuem equipamentos como Espectrofotômetro de chamas. Os seguintes equipamentos e vidrarias são necessários para esta metodologia: tubo de Nessler forma alta, de 50 mL; pipeta graduada de 1 mL; pipeta graduada de 5 mL; pipeta graduada de 10 ml e suporte para tubos de Nessler. Já os reagentes necessários são: ácido sulfúrico 0,02 N; reagente tampão de acetato de sódio; eriocromo cianina-R - (corante); solução de trabalho do corante. O procedimento consiste em:

- a) medir 25 mL de amostra ou uma porção diluída para 25 mL em um frasco Erlenmeyer de 125 mL;
- b) adicionar 3 gotas de metilorange e titular com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02N até ligeira coloração rosa pálido;
- c) anotar o volume gasto de ácido e descartar a amostra;
- d) medir novamente 25 mL de amostra ou uma alíquota diluída a 25 mL e transferir para um tubo de Nessler de 50 mL;
- e) adicionar à amostra o mesmo volume de ácido sulfúrico gasto no passo b, acrescentando 1 mL em excesso;
- f) adicionar 1,0 mL de ácido ascórbico e misturar;
- g) adicionar 10,0 mL do reagente tampão e misturar;
- h) adicionar 5,0 mL da solução de trabalho do corante e misturar;
- i) imediatamente, diluir até a marca de 50 mL, com água destilada;
- j) misturar e deixar em repouso por 5 a 10 minutos e comparar a cor desenvolvida pela amostra com os padrões preparados da mesma maneira e na mesma hora.

O padrão realiza-se utilizando o seguinte procedimento:

Prepara-se os padrões na faixa de 0 a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, pipetando-se: 0,0 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 e 2,5 mL da solução padrão ($1 \text{ mL} = 5 \text{ } \mu\text{g}$), conforme apresentado na Tabela 2, e dilui-se para 25 mL com água destilada em tubos de Nessler. Tratar esses padrões do seguinte modo:

- a) adicionar 1,0 mL de ácido sulfúrico 0,02N e misturar;
- b) adicionar 1,0 mL de ácido ascórbico e misturar;
- c) adicionar 10 mL do reagente tampão e misturar;
- d) adicionar 5 mL da solução de trabalho do corante e misturar;
- e) levar o volume para 50 mL com água destilada e misturar;
- f) deixar em repouso por 5 a 10 minutos.

Tabela 2 – Preparo da solução padrão.

Volume solução padrão (mL)	µg Al/m	[Al] (mg L⁻¹)
0,0	0,0	0,0
0,5	2,5	0,1
1,0	5,0	0,2
1,5	7,5	0,3
2,0	10,0	0,4
2,5	12,5	0,5

O resultado é expresso em mg L⁻¹ de alumínio. Neste método não é necessário preparar o branco da amostra e ele também não é recomendado para amostras que contém cor e turbidez porque pode levar a erros consideráveis, a quantificação se dá pela comparação visual da amostra com a solução padrão preparada.

6.1.4.2 Método volumétrico do dicromato de potássio para determinação de Ferro

O princípio e aplicação consiste em solubilizar o ferro em meio ácido e a quente e medir sua concentração por volumetria de oxi-redução com dicromato de potássio. Este método é mais indicado para a avaliação de matérias-primas e produtos com teor de Fe da ordem de 4% ou acima. Os reagentes e soluções necessários são: ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado P.A., ácido fosfórico (H₃PO₄) concentrado P.A., solução de difenilamina (C₁₂H₁₁N) P.A. 10 g L⁻¹ (dissolver 1g de difenilamina em 100 mL de H₂SO₄ concentrado), solução de difenilaminossulfonato de sódio 5 g L⁻¹ (dissolver 0,5 g do sal em 75 mL de água destilada, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada), solução de dicromato de potássio 0,01667 M (transferir 4,9032 g de K₂Cr₂O₇, secado a 100°C durante 2 horas, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver e completar o volume com água destilada), soluções de dicromato de potássio 0,008335 M e 0,001667M (preparar a partir da solução 0,01667M, diluindo cuidadosamente com água destilada nas relações 1:1 e 1:10, respectivamente), solução saturada de cloreto de mercúrio II (HgCl₂) P.A. (dissolver 7,5 g de HgCl₂ em 500 mL de água destilada e transferir para frasco de vidro com tampa esmerilhada; deixar em repouso durante 12 a 18 horas), solução de cloreto de estanho II, 200 g L⁻¹ (transferir 20 g de SnCl₂.2H₂O para um béquer de 250 mL, adicionar 20 mL de HCl concentrado e

aquecer suavemente; adicionar 20 mL de água, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl (1+1); utilizar solução recém-preparada), solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) (1+1), com água, zinco metálico 2 a 5 mesh (8-3 mm) P.A.

A determinação é realizada da seguinte maneira:

- a) Transferir uma alíquota (A) de 50 mL do extrato para erlenmeyer de 50-300 mL e aquecer à ebulição. Adicionar 3 gotas da solução de difenilaminossulfonato de sódio e, em seguida, a solução de cloreto de estanho II, gota a gota, com agitação, até desaparecer a cor violeta e mais 2 gotas em excesso (usualmente 1 – 6 gotas são suficientes; uma quantidade maior pode ser requerida em soluções com alto teor de Fe);
- b) Ajustar o volume da solução a 100-110 mL com água destilada e esfriar rapidamente em água corrente;
- c) Adicionar 5 mL de solução de H_3PO_4 (1+1), 1 a 2 gotas de solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,008335M (amostras com teor igual ou maior de 4% de Fe) ou 0,001667M (amostras com teor abaixo de 4% de Fe) até a solução adquirir cor azul, ou esverdeada, quando o teor de ferro for baixo;

Obs.: Se não ocorrer a redução na etapa (a), tomar outra alíquota de 50 mL, adicionar alguns grânulos de Zn metálico, ferver por alguns minutos e, então, filtrar a solução com papel de filtro de porosidade média para outro erlenmeyer de 250-300 mL, retendo o excesso de Zn. Lavar com água quente. Aquecer o filtrado até a ebulição e promover a redução completa com solução de SnCl_2 , usando a solução de difenilaminasulfonato de sódio como indicadora. Esfriar rapidamente com água gelada, adicionar 10 mL da solução saturada de HgCl_2 e agitar com cuidado. Acrescentar 5 mL de H_3PO_4 e passar rapidamente à etapa da titulação com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – itens (c) e (d). Pequena quantidade de HgCl_2 deve precipitar, para garantir a completa redução do Fe III.

Calcular a porcentagem de ferro pela Equação 6:

$$\%Fe = \frac{V \cdot M \cdot 33,51}{g} \quad (6)$$

Em que:

V – volume em mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ gasto na titulação;

M – molaridade da solução de $K_2Cr_2O_7$;

g – massa da amostra em grama, contida na alíquota tomada para titulação; $AG/100$, sendo A o volume da alíquota tomada para a determinação, em mL, e G a massa inicial da amostra, em grama.

Obs.: Para teores mais elevados de Fe pode-se reduzir a alíquota de 50 mL tomada no item (a) do procedimento de determinação e adequar os cálculos.

6.1.4.3 Método de Determinação de Sulfato - Gravimétrico

Este método foi proposto com base em Garcez, 2004. O princípio do método: o sulfato é precipitado em presença de HCl a sulfato de bário ($BaSO_4$), pela adição de Cloreto de bário ($BaCl_2$) à solução.

O precipitado é cuidadosamente mantido próximo à temperatura de ebulição, e, após um período de digestão é filtrado em um cadinho de porcelana previamente tarado, e conduzido a altas temperaturas ($800^\circ C$), sendo esfriado em dessecador, e novamente pesado (cadinho + $BaSO_4$). Por diferença de peso, tem-se a massa de Sulfato presente na amostra. Os equipamentos e vidrarias necessários são: béquer de 250mL; bastão de vidro; pipetas volumétricas; cadinho de goch; kitassato; cápsula de porcelana; bomba de vácuo; mufla; banho-maria; balança analítica. Os reagentes para o procedimento são: solução de Ácido clorídrico (HCl) 6N – 1:1 (dissolver 500mL de ácido clorídrico concentrado em 500mL de água), solução de Cloreto de bário ($BaCl_2$) (dissolver 100g de cloreto de bário em 500mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão), solução reagente de ácido nítrico-nitrato de prata (dissolver 8,5g de $AgNO_3$ e 0,5ml de ácido nítrico concentrado em 500mL de água).

O procedimento de determinação de sulfato em amostras com até 50 mg L^{-1} deve ocorrer da seguinte maneira:

- a) Coletar 100 mL de amostra;
- b) Ajustar o pH para 4,5 – 5,0 com HCl 6N;
- c) Adicionar mais 1 mL de HCl;

- d) Aquecer até ebulição;
- e) Adicionar lentamente, seguida de agitação (lenta), solução de Cloreto de bário, até precipitar BaSO₄ (precipitado branco);
- f) Adicionar mais 2 mL de solução de BaCl₂;
- g) Levar ao banho-maria e manter a uma temperatura de 80-90°C por aproximadamente 2h;
- h) Paralelamente, preparar o cadinho de goch, levando-o a mufla por 15min a 800°C, esperar esfriar em dessecador, pesar e obter o peso 1;
- i) Após a digestão em banho-maria, filtrar a amostra em cadinho de goch previamente preparado;
- j) Lavar várias vezes o precipitado;
- k) testar presença de Cloretos no filtrado, adicionando solução reagente de nitrato de prata-ácido nítrico (presença de cloretos = precipitado branco de Cloreto de prata – AgCl);
- l) Lavar o cadinho até não acusar mais a presença de Cl⁻;
- m) Levar à mufla por 1h à temperatura de 800°C;
- n) Esfriar em dessecador e pesar, obtendo peso 2.

O cálculo envolvido nesta análise é representado pela Equação 7.

$$\frac{mgSO_4^{-2}}{L} = \frac{(P2 - P1) \cdot 411,6}{vol. amostra} \quad (7)$$

Em que:

P1 – peso obtido na primeira medição de BaSO₄⁻²;

P2 – peso obtido na segunda medição após a lavagem da amostra;

vol. amostra – volume utilizado da amostra.

6.1.4.4 Método de Determinação Cálcio - Titulométrico

Este método foi proposto com base em Garcez, 2004. O princípio do método consiste no fato do quelante Etilenodiaminotetracético sal dissódico (EDTA) formar um complexo quando em contato com certos metais; se uma pequena quantidade de indicador Preto de Eriocromo T é adicionado à solução aquosa contendo íons cálcio e magnésio, numa faixa de pH de 10 +/-0,1, a solução fica com uma cor rósea. Com a adição de EDTA, os íons cálcio e magnésio são, por ele, complexados, e a solução fica com uma coloração azul, indicando o ponto final da reação.

Assim para a titulação do cálcio é necessário a alteração do indicador usado, sendo empregado para essa análise o indicador Murexida, além disso, é necessário ajustar o pH para a faixa de 12. A viragem do indicador vai do rósea para o púrpura. Os equipamentos e vidrarias necessários são: bureta; pipeta volumétrica; erlenmeyer de 250 mL; espátula de inox. Já os reagentes são: solução padrão de carbonato de cálcio (CaCO_3) 0,02N (Pesar 1g de CaCO_3 anidro e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar cerca de 500mL de água e gotear HCL 6N (1:1) até completar a dissolução; adicionar mais 200mL de água e aquecer até ebulição. Aguardar esfriar e adicionar algumas gotas de vermelho de metila, ajustando a coloração para laranja com HCl 6N ou NH_4OH 3M); solução padrão de EDTA 0,02N (Pesar 3,723g de EDTA sal dissódico, transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água para promover a dissolução, e completar o volume do balão. Padronizar com 10mL de solução padrão de carbonato de cálcio, com o pH ajustado para 10 +/- 0,1 com solução tampão, e titular contra a solução padrão de EDTA).

O cálculo da normalidade real da solução padrão de EDTA é representado na Equação 8.

$$N_{EDTA} = \frac{N_{CaCO_3} \times V_{CaCO_3}}{V_{EDTA \text{ Gastos}}} \quad (8)$$

Em que:

N_{CaCO_3} – mol de carbonato de cálcio utilizado;

V_{CaCO_3} – volume de CaCO_3 gasto;

$V_{EDTA \text{ gastos}}$ – volume da solução padrão utilizado.

O procedimento para preparo da solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6N consiste em: pesar 240g de NaOH e transferir para um béquer de 1L, adicionar aproximadamente 800mL de água e promover a dissolução. Como a reação do NaOH com a água é exotérmica, deve-se acomodar o béquer num banho frio; quando a temperatura da solução estiver próxima da ambiente, transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 1L e completar o volume até o menisco. Pesar 0,2g de indicador Murexida e 100g de Trietanolamina (ou Cloreto de Sódio), transferir os dois para um almofariz, e triturar com o pistilo, até obter um material uniforme.

Demais procedimentos:

- a) Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
- b) Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erlenmeyer de 250mL;
- c) Adicionar solução de NaOH 6N até pH de 12+/-0,1 (aproximadamente 1mL);
- d) Adicionar uma ponta de espátula de indicador Murexida;
- e) Encher uma bureta de 50mL com EDTA 0,02N;
- f) Iniciar a titulação, vagarosamente;
- g) Titular até a viragem da cor rósea para o púrpura.

O cálculo envolvido no processo é apresentado na Equação 9.

$$\frac{mgCaCO_3}{L} = \frac{N_{EDTA} \times V_{1EDTA\ Gastos} \times 50000}{vol.\ amostra} \quad (9)$$

Em que:

N_{EDTA} – mol de EDTA normalizado;

$V_{1EDTA\ Gastos}$ – volume gasto para titular;

vol. amostra – volume da amostra utilizada.

6.1.4.5 Determinação de sódio - Método da Espectrometria por Emissão em Chama

Sabendo-se da importância da determinação quantitativa de íons sódio para o controle de qualidade do sulfato de sódio, e conhecendo a dificuldade em encontrar um método alternativo ao usualmente usado para isso, ou seja, espectrometria de absorção atômica, foi decidido considerar este método para este manual, e orientar a empresa para destinar a amostra para laboratório externo para quantificação apenas deste parâmetro. Para a determinação do elemento sódio utiliza-se a norma NBR 15132:2004, em que, a partir da amostra pré-tratada vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições de operações específicas, pode-se mensurar a quantidade de radiação emitida pelo elemento na chama, sendo proporcional à concentração de sódio na amostra. O comprimento de onda utilizado para a determinação de sódio é 294,8 nm e a quantificação é realizada utilizando-se o equipamento de absorção Atômica AA-7000 SHIMADZU.

Prepara-se a solução estoque da amostra de sódio sendo dissolvido 2,542g de cloreto de sódio (NaCl) P.A., seco a 140°C, em água destilada e deionizada contendo 10 mL de ácido nítrico e afere-se o volume a 1000 mL, assim para cada 1,00 mL desta solução contém 1,00 mg Na. Para a curva padrão preparam-se soluções de concentração em que, uma prova em branco com água destilada e deionizada, três a seis soluções-padrão de várias concentrações de sódio, fazendo-se diluições da solução estoque de sódio em balões volumétricos com solução de ácido nítrico de modo a se obter soluções-padrão em uma faixa de concentração que inclua a concentração de sódio esperada, se a máquina não for informatizada a curva de calibração deve ser construída antes da determinação de concentração de sódio.

6.2 VALIDAÇÃO DO MANUAL POR EMPRESÁRIOS DO SETOR INDUSTRIAL

Após a disponibilização do manual de controle, para representantes de uma empresa parceira do projeto que atuam na área de reciclagem de resíduos químicos industriais, foi feita uma consulta com especialistas da empresa na qual foram recolhidas as opiniões a respeito do manual, para sua possível realização e implementação, com objetivo de atribuir métodos para os parâmetros obrigatórios do controle de qualidade, que contém os procedimentos para a determinação do teor dos componentes que estão no produto. Os especialistas analisaram o manual, e verificaram a possibilidade da realização dos procedimentos descritos pelas técnicas empregadas no manual. Suas opiniões foram descritas de forma resumida, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Entrevista com os representantes de uma empresa de reciclagem de resíduos industriais.

Entrevistado	Opinião
1° Proprietário e Sócio	O manual atende aos requisitos necessários para o controle de qualidade demandado pela nossa empresa
2° Gerente Geral	A empresa poderá disponibilizar os materiais e reagentes necessários para a realização das análises do produto em estudo, e equipamentos necessários para as análises
3° Químico Representante	A Realização é possível de ser realizados com os equipamentos existentes no laboratório da empresa e os métodos são consistentes para a análise do produto
4° Técnico Químico do Laboratório	Os métodos consistem em utilizar técnicas e procedimentos padronizados, com grau de dificuldade fácil
5° Estagiário Químico contratado	As teorias e procedimentos práticos condizem com os ensinados em aulas de química da universidade

Portanto, é importante destacar que o manual foi bem aceito diante da opiniões destacadas atendendo a demanda do setor industrial e que a implementação deste importante documento foi possível, diante das avaliações dos métodos pelos representantes da área química industrial, o

manual de boas praticas será utilizado para o rigoroso controle de qualidade do produto, que é demandado pela empresa para seu comércio.

7 CONCLUSÃO

Considerando-se os resultados obtidos, vale destacar que o presente trabalho contribuiu com a geração de recursos analíticos para o controle de qualidade de produtos químicos, fabricados por empresas de pequeno e médio porte, democratizando o acesso a técnicas e ao conhecimento químico, agregando valor às funções essenciais dos profissionais da química atuantes no setor industrial, bem como a utilização de métodos simplificados que são possíveis de serem executados, descartando a possibilidade de utilizar técnicos, para operar máquinas que necessitam de pessoas capacitadas, também com a validação dos empresários e representantes do setor químico, o manual do controle de qualidade servirá para o controle rigoroso das especificações que as leis vigentes demandam, levando ao meio ambiente melhorias positivas por meio da reutilização de resíduos químicos, que necessitam de atenções adequadas de pessoas capacitadas que exercem funções, que podem ser referentes a química ambiental e seus tantos outros meios que visam a preservação do meio ambiente, e suas contribuições para a comunidade exercendo atividades complexas que os setores industriais necessitam, realizando soluções limpas para sanar problemas de empresas que são desprovidas de tecnologias modernas.

REFERÊNCIAS

- ATSDR Agency for toxic substances and disease registry. **Chemical and physical information**. 22 Sep. p. 253-262, 2005. Disponível em: Acesso em: 14 mar 2021.
- BALDÉ, C.P.; WANG, F.; KUEHR, R. H.; HUISMAN, J. **The global e-waste monitor**. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, n.11, 2000.
- BRASIL. Norma Técnica – NT-202.R-10. Estabelece critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras – SLAP.FEEMA. **Diário Oficial da União**: 12 de dezembro de 1986.
- CABRAL NETO, J. P. **Estimativa da geração de sucata de bateria de chumbo-ácido como ferramenta de gestão de resíduos eletroeletrônicos**. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2016.
- CASTRO, B. H. R.; BARROS, D. C.; VEIGA, S. G. **Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global**. BNDES, v. 37, p. 443-496, 2013.
- CETESB. Evolução das concentrações de chumbo na atmosfera da região metropolitana de São Paulo. São Paulo. 2009. Disponível em: Acesso em: 14 maio 2021.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paul, 1997, 150 p.
- CORADI, L.; SANTOS, N. J. **Produção de ácido sulfúrico a partir do resíduo da reciclagem de baterias**. 2009. Relatório de Pesquisa de Iniciação Científica – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, Assis, 2009.
- FERNANDES, J. D.; DANTAS, E. R. B.; BARBOSA, J. N.; BARBOSA, E. A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 7, n. 1, p. 231-255, 2011.
- FERREIRA, J. M. F.; OLHERO, S. M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2243-2249, 2002. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00023-7.
- FREITAS, C. U. *et al.* Estratégias de vigilância de um acidente envolvendo planta industrial de produção de ácido sulfúrico. **Cadernos saúde coletiva**, Rio de Janeiro, v. 20, n.4, 2012.

OGAÇA, J. Reações de Neutralização. Disponível em: <<https://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-inorganica/reacoes-neutralizacao.htm>>. Acesso em: 03 mar 2021.

FUNASA. Fundação Nacional de Saúde. **Manual Prática de Análise de água**. 4 ed. Brasília: 2013.

GARCEZ, L. N. **Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais Voltado Para Análises de Águas e Esgotos Sanitário e Industrial**. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb360/Manual%20de%20Técnicas%20de%20Laboratorio_Aguas%20e%20Esgotos%20Sanitarios%20e%20Industriais.pdf> Acesso em: 14 maio 2021.

GOMES, G. M. F.; MARQUES, L.; MENDES, T. F.; WADA, K. **Caracterização e minimização da geração da escória proveniente da reciclagem de baterias ácido-chumbo**. In: Oktober Fórum 2005 – PPGEQ. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/8835/000589722.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 29 maio 2021.

LEWIS, A. E.; BEAUTEMENT, C. Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining. **Waste Management**. v. 22, n. 6, p. 677-685, 2002. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00012-0.

MATIAZZO-PREZOTTO, M. E. Química ambiental e agrônômica. In: DECHEN, A .R.; BOARETTO, A.E.; VERDADE, F. C. (Coord.). **Reunião brasileira de fertilidade do solo e nutrição de plantas**. Piracicaba: Fundação Cargill, p. 157-178, 1992.

MEDINA H. V. de; GOMES D. E. B; Disponível em: **Reciclagem de automóveis: estratégias, práticas e perspectivas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 60 p. (Série Tecnologia Mineral, 27). Acesso em: 19 março 2021.

MELO, A. P. P. **Tratamento de efluente de indústria galvânica utilizando a planta *Pereskia aculeata* Miller no processo de coagulação/floculação**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

MENEGHESSO, A. A. Noções básicas sobre processo de anodização do alumínio e suas ligas - parte 1. **Corrosão & Proteção**, Rio de Janeiro, p. 36-38, 2006. Disponível em: <http://italtecono.com.br/artigos_tecnicos/Edi%C3%A7%C3%A3o_11.pdf>. Acesso em: 01 abril 2021.

NEUMANN, M. A. **Estudo de caso: estação de tratamento de efluentes de uma indústria metal-mecânica do noroeste do RS**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2016.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

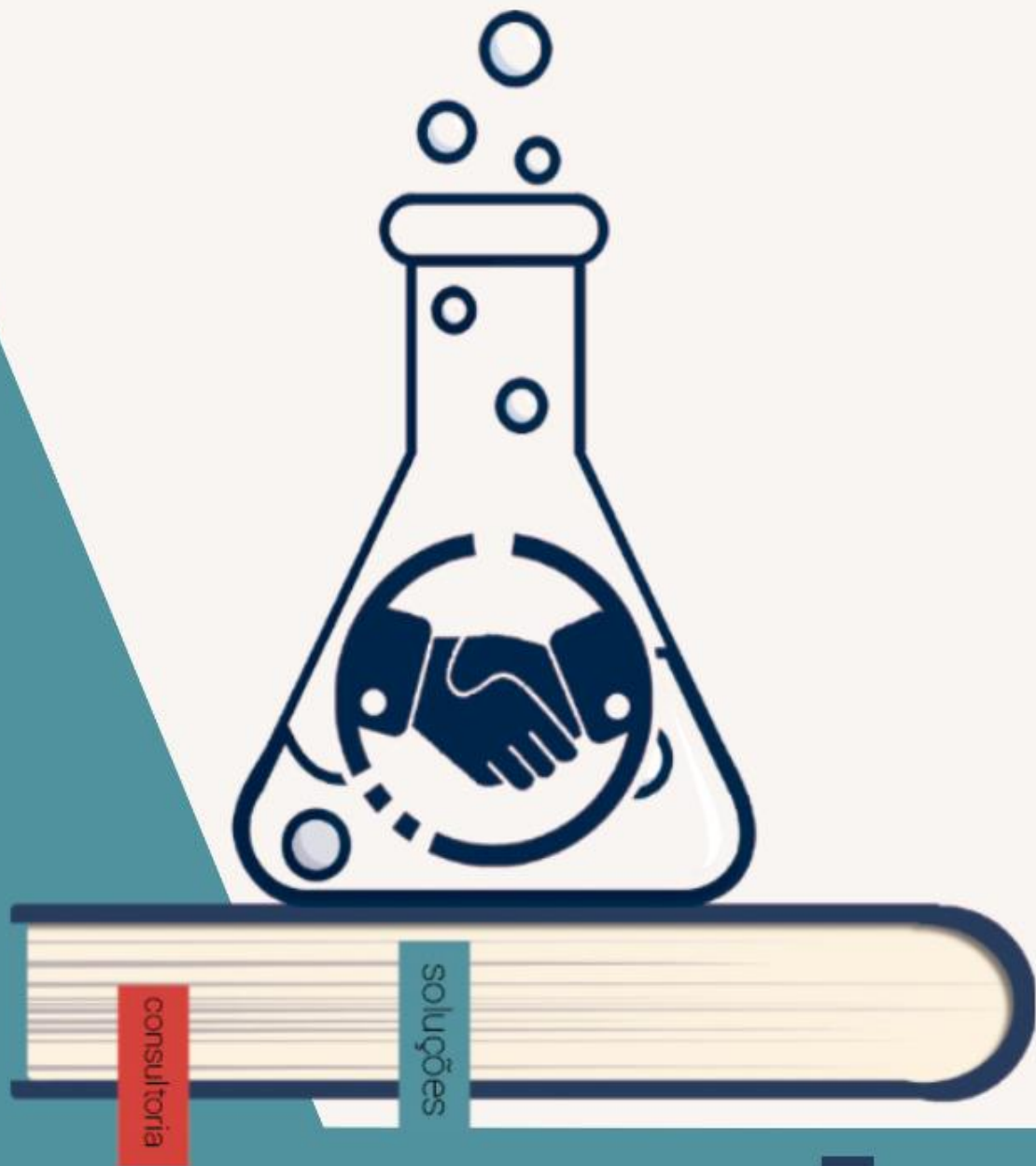
RIBEIRO, M.J.; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J.A. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. **Ceramics International**, v.28, n. 3, p. 319–326, 2002. DOI: 10.1016/S0272-8842(01)00097-9.

RODRIGUES, F. J. **Guia do professor para a utilização do jogo “quimicando, ácidos e bases”**. 2018. Projeto Educacional (Mestrado em Ciências Naturais e Matemática) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2018.

SANTOS, M. S. F.; LIMA, S. M. Logística reversa adotada por uma fábrica de baterias automotivas: um estudo de caso. **Latin American Journal of Business Management**, v. 10, n. 2, p. 73-85, 2019.

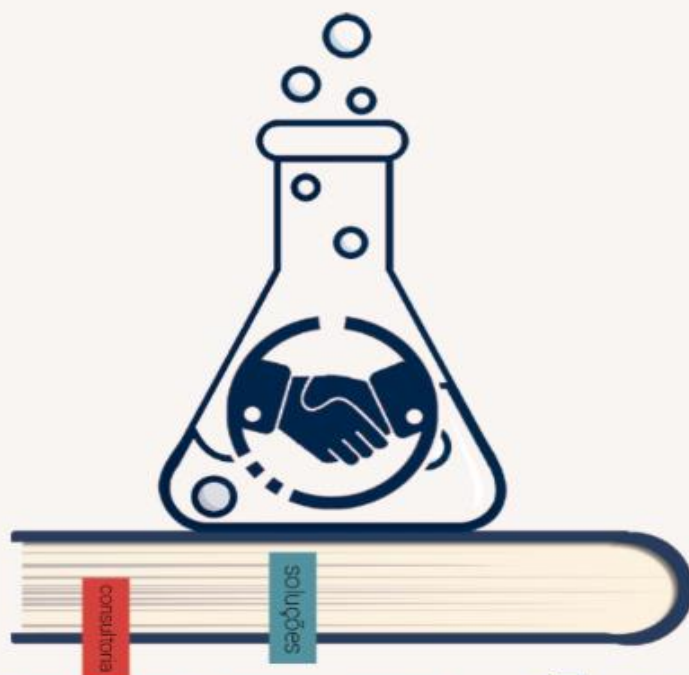
SARTOR, M. N. **Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SHREVE, R. N.; Jr, J. A. B. **Indústrias de processos Químicos**. Trad. Horacio Macedo. 4.ed. – Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1997. 717 p.



ESTEVÃO

consultoria e soluções
laboratórias



ESTE VÃO

consultoria e soluções
laboratórias

Sumário

1.1 Amostragem.....	3
1.2 Armazenamento	3
2.1 Processo de Coleta.....	4
2.2 Preparo da Amostra	4
2.3 Medição de Densidade e pH	4
3.1 Acondicionamento.....	5
3.2 Filtragem da amostra	5
3.3 Preservação.....	5
4. Método de determinação Alumínio – Colorimétrica	6
5. Método volumétrico do dicromato de potássio para determinação de Ferro.....	8
6. Método de Determinação de Sulfato - Gravimétrico.....	10
7. Método de Determinação Cálcio - Titulométrico	12
8. Determinação de sódio - Método da Espectrometria por Emissão em Chama.....	14



1. Coleta do Produto

1.1 Amostragem

As coletas do subproduto do processo serão feitas diariamente, será coletado volumes determinados, totalizando seis coletas e posteriormente armazenadas em um recipiente preparado, por fim das seis coletas uma amostra composta será retirada do total, essa amostra passara por um tratamento adequado para a realização das análises.

1.2 Armazenamento

O armazenamento será feito em tanques de 500L previamente higienizados e ambientados para evitar erros na análise, o tanque deverá permanecer sempre tampado para evitar exposição ao sol e causar processos inesperados no produto.

A coleta de 5L de amostra e armazenamento de 50L no tanque receptor, esses volumes serão fixos para todos procedimentos onde envolva a produção do produto.



2. Parâmetros de Avaliação

2.1 Processo de Coleta

Para realizar a coleta de amostras do produto, o coletor não deve encarar como simples ato de se mergulhar uma garrafa no produto para retirar um determinado volume deste, torna-se indispensável uma “caracterização” das circunstâncias do local da coleta. Assim sendo, ao coletar a amostra, a pessoa deve anotar qualquer ocorrência de relevância se notar qualquer presença desses fatores, tal como: cor, odor, presença de algas, óleos, corantes, material sobrenadante, etc.

Assim sendo, de uma maneira geral, deve-se adotar esses cuidados no momento da coleta:

- As amostras não devem conter folhas, partículas grandes, detritos ou outro tipo de material acidental, salvo quando se tratar de amostra de sedimento;
- Coletar volume estabelecido de amostra para eventual necessidade de se repetir alguma análise no laboratório;
- Fazer todas as recomendações de campo em alíquotas da amostra separada das que serão enviadas ao laboratório;
- Etiquetar e identificar o frasco com a amostra;
- Respeitar a validade para cada análise que será realizada.

2.2 Preparo da Amostra

O tipo de frasco recomendado para o armazenamento de amostra para cada parâmetro bem como sua preservação, é feito seguindo as características dos analitos em questão. Deve-se lavar os frascos e suas tampas com detergentes isentos de fosfatos, enxaguar com água corrente e, em seguida, água destilada; escorrer para secar e tampar o frasco antes de guardá-los. Para a análise de metais deve-se lavar o frasco com detergente e enxaguar com água destilada, colocar ácido nítrico 1:1 até a metade do frasco, tampar e agitar vigorosamente, esvaziar o frasco e enxaguar pelo menos 5 vezes com água destilada. Deve-se reaproveitar o ácido nítrico usado na lavagem.

2.3 Medição de Densidade e pH

O controle da densidade e do pH deve ser realizada quando ocorrer as coletas para a averiguação e enquadramento padrão dos efluentes que são de diferentes fontes, assim podendo ser avaliados possíveis destinos para os efluentes.



3. Parâmetros Físico-Químicos

3.1 Acondicionamento

O processo de acondicionamento é ideal para que possa ser realizado a manutenção das características das amostras, os frascos de coleta devem ser resistentes, inertes, permitindo uma perfeita vedação e serem preferencialmente de boca larga facilitando a coleta e a limpeza, normalmente são utilizados frascos de vidro Borossilicato âmbar (VB), ou de polietileno (PE). Frascos como o de vidro âmbar é para evitar a fotodegradação sendo recomendados para quando for necessário a análise de contaminantes orgânicos, já para a análise de íons, os frascos de polietileno de alta densidade, são inertes e não apresentam contaminação por íons, suas tampas são as que apresentam melhor vedação devido ao rosqueamento.

3.2 Filtragem da amostra

A amostra para análise deverá receber um tratamento prévio onde passara por elementos filtrantes retirando particulados de maior diâmetro e impurezas indesejadas.

3.3 Preservação

É necessário a prevenção já que com isso podemos retardar as alterações químicas e biológicas que ocorrem após a retirada da amostra do ambiente, a necessidade de saber o tempo entre a coleta da amostra e sua análise para determinar os parâmetros, algumas características seu acondicionamento e armazenamento. (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1997).



4. Método de determinação Alumínio – Colorimétrica

Este método foi proposto tendo como base a referência de FUNASA, 2013. O hidróxido de alumínio – $\text{Al}(\text{OH})_3$ - formado na reação é anfótero. Sua ionização é realizada em pH ácido ou básico, segundo as Equações 4 e 5, respectivamente:



Nas duas formas ele pode se solubilizar e atravessar os decantadores e filtros. A solubilização acontece com a correção do pH ideal igual a 7. Quando o pH ideal de floculação não está correto, o teor de alumínio aumenta.

A determinação do alumínio pode ser feita através dos métodos de Absorção Atômica, Eriocromo Cianina – R utilizando um fotômetro de filtro ou espectrofotômetro e também pelo método de Comparação Visual (Teste de Nessler), utilizando-se tubos de Nessler. Neste manual, é descrito o método de Comparação Visual, considerando que a maioria dos laboratórios industriais não possuem equipamentos como Espectrofotômetro de Absorção Atômica ou outro. Os seguintes equipamentos e vidrarias são necessários para esta metodologia: tubo de Nessler forma alta, de 50 ml; pipeta graduada de 1 ml; pipeta graduada de 5 ml; pipeta graduada de 10 ml e suporte para tubos de Nessler. Já os reagentes necessários são: ácido sulfúrico 0,02N; reagente tampão de acetato de sódio; eriocromo cianina-R - (corante); solução de trabalho do corante. O procedimento consiste em:

- a) medir 25 ml de amostra ou uma porção diluída para 25 ml em um frasco Erlenmeyer de 125 ml;
- b) adicionar 3 gotas de metilorange e titular com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02N até ligeira coloração rosa pálido;
- c) anotar o volume gasto de ácido e descartar a amostra;
- d) medir novamente 25 ml de amostra ou uma alíquota diluída a 25 ml e transferir para um tubo de Nessler de 50 ml;
- e) adicionar à amostra o mesmo volume de ácido sulfúrico gasto no passo 2, acrescentando 1 ml em excesso;
- f) adicionar 1,0 ml de ácido ascórbico e misturar;
- g) adicionar 10,0 ml do reagente tampão e misturar;
- h) adicionar 5,0 ml da solução de trabalho do corante e misturar;
- i) imediatamente, diluir até a marca de 50 ml, com água destilada;
- j) misturar e deixar em repouso por 5 a 10 minutos e comparar a cor desenvolvida pela amostra com os padrões preparados da mesma maneira e na mesma hora.



O padrão realiza-se utilizando o seguinte procedimento:

Prepara-se os padrões na faixa de 0 a 0,5 mg L⁻¹, pipetando-se: 0,0 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 e 2,5 mL da solução padrão (1 mL = 5 µg), conforme apresentado na Tabela 2, e dilui-se para 25 mL com água destilada em tubos de Nessler. Tratar esses padrões do seguinte modo:

- a) adicionar 1,0 mL de ácido sulfúrico 0,02N e misturar;
- b) adicionar 1,0 mL de ácido ascórbico e misturar;
- c) adicionar 10 mL do reagente tampão e misturar;
- d) adicionar 5 mL da solução de trabalho do corante e misturar;
- e) levar o volume para 50 mL com água destilada e misturar;
- f) deixar em repouso por 5 a 10 minutos.

Tabela 1 – Preparo da solução padrão.

Volume solução padrão (mL)	µg Al/m	[Al] (mg L⁻¹)
0,0	0,0	0,0
0,5	2,5	0,1
1,0	5,0	0,2
1,5	7,5	0,3
2,0	10,0	0,4
2,5	12,5	0,5

O resultado é expresso em mg L⁻¹ de alumínio. Neste método não é necessário preparar o branco da amostra e ele também não é recomendado para amostras que contém cor e turbidez porque pode levar a erros consideráveis, a quantificação se dá pela comparação visual da amostra com a solução padrão preparada.



5. Método volumétrico do dicromato de potássio para determinação de Ferro

O princípio e aplicação consiste em solubilizar o ferro em meio ácido e a quente e medir sua concentração por volumetria de oxi-redução com bicromato de potássio. Este método é mais indicado para a avaliação de matérias-primas e produtos com teor de Fe da ordem de 4% ou acima. Os reagentes e soluções necessários são: ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado P.A., ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado P.A., solução de difenilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$) P.A. 10 g L^{-1} (dissolver 1g de difenilamina em 100 mL de H_2SO_4 concentrado), solução de difenilaminossulfonato de sódio 5 g L^{-1} (dissolver 0,5 g do sal em 75 mL de água destilada, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada), solução de dicromato de potássio 0,01667M (transferir 4,9032 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, secado a 100°C durante 2 horas, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver e completar o volume com água destilada), soluções de dicromato de potássio 0,008335M e 0,001667M (preparar a partir da solução 0,01667M, diluindo cuidadosamente com água destilada nas relações 1:1 e 1:10, respectivamente), solução saturada de cloreto de mercúrio II (HgCl_2) P.A. (dissolver 7 a 8 g de HgCl_2 em 500 mL de água destilada e transferir para frasco de vidro com tampa esmerilhada; deixar em repouso durante 12 a 18 horas), solução de cloreto de estanho II, 200 g L^{-1} (transferir 20 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para um béquer de 250 mL, adicionar 20 mL de HCl concentrado e aquecer suavemente; adicionar 20 mL de água, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl (1+1); pode-se adicionar alguns grânulos de Sn metálico; utilizar solução recém-preparada), solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) (1+1), com água, zinco metálico 2 a 5 mesh (8-3 mm) P.A.

A determinação é realizada da seguinte maneira:

- a) Transferir uma alíquota (A) de 50 mL do extrato para erlenmeyer de 50-300 mL e aquecer à ebulição. Adicionar 3 gotas da solução de difenilaminossulfonato de sódio e, em seguida, a solução de cloreto de estanho II, gota a gota, com agitação, até desaparecer a cor violeta e mais 2 gotas em excesso (usualmente 1 – 6 gotas são suficientes; uma quantidade maior pode ser requerida em soluções com alto teor de Fe);
- b) Ajustar o volume da solução a 100-110 mL com água destilada e esfriar rapidamente em água corrente;
- c) Adicionar 5 mL de solução de H_3PO_4 (1+1), 1 a 2 gotas de solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,008335M (amostras com teor igual ou maior de 4% de Fe) ou 0,001667M (amostras com teor abaixo de 4% de Fe) até a solução adquirir cor azul, ou esverdeada, quando o teor de ferro for baixo;



Obs.: Se não ocorrer a redução na etapa (a), tomar outra alíquota de 50 mL, ferver por alguns minutos e, então, filtrar a solução com papel de filtro de porosidade média para outro erlenmeyer de 250-300 mL. Lavar com água quente. Aquecer o filtrado até a ebulição e promover a redução completa com solução de SnCl₂, usando a solução de difenilaminasulfonato de sódio como indicadora. Esfriar rapidamente com água gelada, adicionar 10 mL da solução saturada de HgCl₂ e agitar com cuidado. Acrescentar 5 mL de H₃PO₄ e passar rapidamente à etapa da titulação com a solução de K₂Cr₂O₇ – itens (c) e (d). Pequena quantidade de HgCl deve precipitar, para garantir a completa redução do Fe III.

Calcular a porcentagem de ferro pela Equação 6:

$$\%Fe = \frac{V \cdot M \cdot 33,51}{g} \quad (1)$$

Em que:

V – volume em mL da solução de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação;

M – molaridade da solução de K₂Cr₂O₇;

g – massa da amostra em grama, contida na alíquota tomada para titulação; AG/100, sendo A o volume da alíquota tomada para a determinação, em mL, e G a massa inicial da amostra, em grama.

Obs.: Para teores mais elevados de Fe pode-se reduzir a alíquota de 50 mL tomada no item (a) do procedimento de determinação e adequar os cálculos.



6. Método de Determinação de Sulfato - Gravimétrico

Este método foi proposto com base em Garcez, 2004. O princípio do método: o sulfato é precipitado em presença de HCl a sulfato de bário (BaSO_4), pela adição de Cloreto de bário (BaCl_2) à solução.

O precipitado é cuidadosamente mantido próximo à temperatura de ebulição, e, após um período de digestão é filtrado em um cadinho de porcelana previamente tarado, e conduzido a altas temperaturas (800°C), sendo esfriado em dessecador, e novamente pesado (cadinho + BaSO_4). Por diferença de peso, tem-se a massa de Sulfato presente na amostra. Os equipamentos e vidrarias necessários são: béquer de 250mL; bastão de vidro; pipetas volumétricas; cadinho de goch; kitassato; cápsula de porcelana; bomba de vácuo; mufla; banho-maria; balança analítica. Os reagentes para o procedimento são: solução de Ácido clorídrico (HCl) 6N – 1:1 (dissolver 500mL de ácido clorídrico concentrado em 500mL de água), solução de Cloreto de bário (BaCl_2) (dissolver 100g de cloreto de bário em 500mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão), solução reagente de ácido nítrico-nitrato de prata (dissolver 8,5g de AgNO_3 e 0,5ml de ácido nítrico concentrado em 500mL de água).

O procedimento de determinação de sulfato em amostras com até 50 mg L^{-1} deve ocorrer da seguinte maneira:

- a) Coletar 100 mL de amostra;
- b) Ajustar o pH para 4,5 – 5,0 com HCl 6N;
- c) Adicionar mais 1 mL de HCl;
- d) Aquecer até ebulição;
- e) Adicionar lentamente, seguida de agitação (lenta), solução de Cloreto de bário, até precipitar BaSO_4 (precipitado branco);
- f) Adicionar mais 2 mL de solução de BaCl_2 ;
- g) Levar ao banho-maria e manter a uma temperatura de $80\text{-}90^\circ\text{C}$ por aproximadamente 2h;
- h) Paralelamente, preparar o cadinho de goch, levando-o a mufla por 15min a 800°C , esperar esfriar em dessecador, pesar e obter o peso 1;
- i) Após a digestão em banho-maria, filtrar a amostra em cadinho de goch previamente preparado;
- j) Lavar várias vezes o precipitado;
- k) testar presença de Cloretos no filtrado, adicionando solução reagente de nitrato de prata-ácido nítrico (presença de cloretos = precipitado branco de Cloreto de prata – AgCl);
- l) Lavar o cadinho até não acusar mais a presença de Cl^- ;
- m) Levar à mufla por 1h à temperatura de 800°C ;
- n) Esfriar em dessecador e pesar, obtendo peso 2.



O cálculo envolvido nesta análise é representado pela Equação 7.

$$\frac{mgSO_4^{-2}}{L} = \frac{(P2 - P1) \cdot 411,6}{vol. amostra} \quad (7)$$

Em que:

P1 – peso obtido na primeira medição de $BaSO_4^{-2}$;

P2 – peso obtido na segunda medição após a lavagem da amostra;

vol. amostra – volume utilizado da amostra.



7. Método de Determinação Cálcio - Titulométrico

Este método foi proposto com base em Garcez, 2004. O princípio do método consiste no fato do quelante Etilenodiaminotetracético sal dissódico (EDTA) formar um complexo quando em contato com certos metais; se uma pequena quantidade de indicador Preto de Eriocromo T é adicionado à solução aquosa contendo íons cálcio e magnésio, numa faixa de pH de 10 +/-0,1, a solução fica com uma cor rósea. Com a adição de EDTA, os íons cálcio e magnésio são, por ele, complexados, e a solução fica com uma coloração azul, indicando o ponto final da reação.

Assim para a titulação do cálcio é necessário a alteração do indicador usado, sendo empregado para essa análise o indicador Murexida, além disso, é necessário ajustar o pH para a faixa de 12. A viragem do indicador vai do rósea para o púrpura. Os equipamentos e vidrarias necessários são: bureta; pipeta volumétrica; erlenmeyer de 250 mL; espátula de inox. Já os reagentes são: solução padrão de carbonato de cálcio (CaCO_3) 0,02N (Pesar 1g de CaCO_3 anidro e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar cerca de 500mL de água e gotejar HCL 6N (1:1) até completar a dissolução; adicionar mais 200mL de água e aquecer até ebulição. Aguardar esfriar e adicionar algumas gotas de vermelho de metila, ajustando a coloração para laranja com HCl 6N ou NH_4OH 3M); solução padrão de EDTA 0,02N (Pesar 3,723g de EDTA sal dissódico, transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água para promover a dissolução, e completar o volume do balão. Padronizar com 10mL de solução padrão de carbonato de cálcio, com o pH ajustado para 10 +/- 0,1 com solução tampão, e titular contra a solução padrão de EDTA).

O cálculo da normalidade real da solução padrão de EDTA é representado na Equação 8.

$$N_{EDTA} = \frac{N_{CaCO_3} \times V_{CaCO_3}}{V_{EDTA \text{ gastos}}} \quad (8)$$

Em que:

N_{CaCO_3} – mol de carbonato de cálcio utilizado;

V_{CaCO_3} – volume de CaCO_3 gasto;

$V_{EDTA \text{ gastos}}$ – volume da solução padrão utilizado.



O procedimento para preparo da solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6N consiste em:

pesar 240g de NaOH e transferir para um béquer de 1L, adicionar aproximadamente 800mL de água e promover a dissolução. Como a reação do NaOH com a água é exotérmica, deve-se acomodar o béquer num banho frio; quando a temperatura da solução estiver próxima da ambiente, transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 1L e completar o volume até o menisco. Pesas 0,2g de indicador Murexida e 100g de Trietanolamina (ou Cloreto de Sódio), transferir os dois para um almofariz, e triturar com o pistilo, até obter um material uniforme. Demais procedimentos:

- a) Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
- b) Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erlenmeyer de 250mL;
- c) Adicionar solução de NaOH 6N até pH de 12+/-0,1 (aproximadamente 1mL);
- d) Adicionar uma ponta de espátula de indicador Murexida;
- e) Encher uma bureta de 50mL com EDTA 0,02N;
- f) Iniciar a titulação, vagarosamente;
- g) Titular até a viragem da cor rósea para o púrpura.

O cálculo envolvido no processo é apresentado na Equação 9.

$$\frac{mgCaCO_3}{L} = \frac{N_{EDTA} \times V_{EDTA\text{ Gastos}} \times 50000}{vol. amostra} \quad (9)$$

Em que:

N_{EDTA} – mol de EDTA normalizado;

$V_{EDTA\text{ Gastos}}$ – volume gasto para titular;

vol. amostra – volume da amostra utilizada.



8. Determinação de sódio - Método da Espectrometria por Emissão em Chama

Sabendo-se da importância da determinação quantitativa de íons sódio para o controle de qualidade do sulfato de sódio, e conhecendo a dificuldade em encontrar um método alternativo ao usualmente usado para isso, ou seja, espectrometria de absorção atômica, foi decidido considerar este método para este manual, e orientar a empresa para destinar a amostra para laboratório externo para quantificação apenas deste parâmetro. Para a determinação do elemento sódio utiliza-se a norma NBR 15132:2004, em que, a partir da amostra pré-tratada vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições de operações específicas, pode-se mensurar a quantidade de radiação emitida pelo elemento na chama, sendo proporcional à concentração de sódio na amostra. O comprimento de onda utilizado para a determinação de sódio é 294,8 nm e a quantificação é realizada utilizando-se o equipamento de absorção Atômica AA-7000 SHIMADZU.

Prepara-se a solução estoque da amostra de sódio sendo dissolvido 2,542g de cloreto de sódio (NaCl) P.A., seco a 140°C, em água destilada e deionizada contendo 10 mL de ácido nítrico e afere-se o volume a 1000 mL, assim para cada 1,00 mL desta solução contém 1,00 mg Na. Para a curva padrão preparam-se soluções de concentração em que, uma prova em branco com água destilada e deionizada, três a seis soluções-padrão de várias concentrações de sódio, fazendo-se diluições da solução estoque de sódio em balões volumétricos com solução de ácido nítrico de modo a se obter soluções-padrão em uma faixa de concentração que inclua a concentração de sódio esperada, se a máquina não for informatizada a curva de calibração deve ser construída antes da determinação de concentração de sódio.



REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15132: Soda cáustica líquida – Determinação de sulfato– Método espectrofotométrico visível com cloreto de bário. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paul, 1997, 150 p

FUNASA. Fundação Nacional de Saúde. Manual Prática de Análise de água. 4 ed. Brasília: 2013.

GARCEZ, L. N. Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais Voltado Para Análises de Águas e Esgotos Sanitário e Industrial. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb360/Manual%20de%20Tecnicas%20de%20Laboratorio_Aguas%20e%20Esgotos%20Sanitarios%20e%20Industriais.pdf> Acesso em: 14 maio 2021.

