

Mestrado Química em Contexto Escolar

Dissertação

TRATAMENTO DE RESÍDUOS LABORATORIAIS
Um contributo para a qualidade ambiental da escola

Maria Noémia Abrunhosa e Sousa Nobre Félix

Orientador - Professor Doutor António José Estêvão Grande Candeias

Co-Orientador - Professor Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira

Évora, Abril de 2011



Mestrado Química em Contexto Escolar

Dissertação

TRATAMENTO DE RESÍDUOS LABORATORIAIS Um contributo para a qualidade ambiental da escola

Maria Noémia Abrunhosa e Sousa Nobre Félix

Orientador - Professor Doutor António José Estêvão Grande Candeias

Co-Orientador - Professor Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira

Évora, Abril de 2011

À minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Professor Doutor António José Estêvão Grande Candeias e Professor Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira, um agradecimento muito especial por terem aceitado orientar este trabalho, pelo inestimável apoio e incentivo e pela disponibilidade que sempre manifestaram.

À Escola Secundária de Camões pelas condições proporcionadas e disponibilização de recursos.

Ao Laboratório HERCULES – Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda, da Universidade de Évora, pelas facilidades concedidas.

Aos colegas do grupo curricular de Artes Visuais, Felisberta e António, pela disponibilidade e participação entusiástica neste trabalho.

A todos os colegas que apoiaram e incentivaram a realização deste trabalho.

À Rosa Maria, minha amiga, pelo seu apoio, incentivo e colaboração neste trabalho.

A todos os amigos que, solidariamente, compreenderam as minhas ausências.

Um agradecimento especial à minha amiga Rute, colega nesta viagem, que, mesmo à distância, esteve sempre ao meu lado para me animar e incentivar.

À minha família, em particular, à minha mãe, ao meu irmão e aos meus sobrinhos, pelo seu apoio sempre.

Ao Tó, companheiro e amigo, pela sua compreensão, pelo seu apoio, por me ter ajudado a percorrer este caminho, e pelo seu contributo no enriquecimento da minha vida.

TRATAMENTO DE RESÍDUOS LABORATORIAIS

UM CONTRIBUTO PARA A QUALIDADE AMBIENTAL DA ESCOLA

RESUMO

A gestão de resíduos químicos laboratoriais, sob o ponto de vista da sua recuperação e valorização, pode ser utilizada como contexto relevante não só para a aprendizagem e aprofundamento de um corpo de conhecimentos, mas também para explorar situações motivadoras, para compreender as relações Ciência-Tecnologia-Sociedade-Ambiente (CTSA), e para garantir que essa aprendizagem seja útil e utilizável no dia-a-dia.

O presente trabalho sugere um conjunto de actividades laboratoriais a realizar em contexto escolar e em articulação com os conteúdos programáticos das disciplinas de Física e Química A – 10^º e 11^º anos de escolaridade, e Química – 12^º ano de escolaridade.

Estas actividades visam reduzir a toxicidade de resíduos químicos quanto ao teor em crómio – Cr(VI), permitem recuperar e reutilizar resíduos contendo crómio em áreas tão diversas como a protecção de metais contra a corrosão ou a síntese de pigmentos, e evidenciam a interacção da Química com outras áreas do conhecimento.

Palavras-chave: CTSA, crómio, recuperação e valorização de resíduos químicos.

LABORATORY WASTE TREATMENT CONTRIBUTING TO ENVIRONMENTAL QUALITY AT SCHOOLS

ABSTRACT

Management of laboratory chemical waste, for its recovery and recycle, may be implemented within a relevant context, not only as a learning experience and a means of gaining more in-depth knowledge, but also to create motivational situations, to understand Science-Technology-Society-Environment (STSE) relations and to ensure that the resulting knowledge will be useful and usable on a day-to-day basis.

This work suggests a number of laboratory activities to be held in a school context and in line with the study programs of 10th, 11th and 12th grade Chemistry courses.

These activities aim to reduce chemical's waste toxicity regarding its chromium content – Cr(VI). The mentioned activities also allow the recovery and reutilization of waste containing chromium, enabling its use on a number of applications, such as metal corrosion protection or the synthesis of pigments. Furthermore, the activities also emphasize the interaction of Chemistry with some of the other disciplines.

Key words: Science, Technology, Society, Environment, chromium, recovery and recycling of chemical waste.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
ABREVIATURAS UTILIZADAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XII
CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
1.1 Introdução	2
1.2 Contextualização do estudo	3
1.3 Definição do problema em estudo e metodologia utilizada	5
1.4 Objectivos do estudo.....	6
1.5 Estrutura da dissertação.....	7
CAPÍTULO 2 – Quadro teórico.....	8
2.1 Educação em Ciências.....	9
2.2 Literacia Científica - uma finalidade da Educação em Ciências	11
2.3 Ciência, Tecnologia e Sociedade	14
2.4 Síntese	18
CAPÍTULO 3 – Crómio como elemento mineral.....	20
3.1 Propriedades físico-químicas	21
3.2 Ocorrência natural.....	22
3.3 Processos industriais	24
3.4 Química do crómio	27
3.5 Toxicidade e efeitos biológicos do crómio	30
3.5.1 Na saúde humana.....	32
3.5.2 No ambiente.....	34
CAPÍTULO 4 – Resíduos químicos laboratoriais: Compostos de Crómio	36
4.1 Conceito de resíduo	37
4.2 Lista Europeia de Resíduos	39
4.3 Origem do crómio nos resíduos laboratoriais	39
4.3.1 Em contexto de sala de aula	39
4.3.2 Outras aplicações.....	43

4.4 Recolha de resíduos	44
CAPÍTULO 5 – Recuperação e Valorização de Resíduos	45
5.1 Introdução	46
5.2 Actividades laboratoriais testadas	47
5.2.1 Redução de Cr(VI) a Cr(III) e Precipitação de Cr(III).....	49
5.2.2 Protecção contra a corrosão	56
5.2.2.1 Electrodeposição de crómio sobre um objecto de chumbo	58
5.2.2.2 Cromagem.....	66
5.2.3 Síntese de Pigmentos	71
5.2.4 Aplicação de pigmentos em cerâmica.....	80
5.2.5 Aplicação de pigmentos em pintura a óleo.....	85
5.3 Actividades laboratoriais propostas.....	88
5.3.1 AL 1 – Redução de Cr(VI) a Cr(III) seguida de precipitação de Cr(III). ...	89
5.3.2 AL 2 – Protecção contra a corrosão – Cromagem	92
5.3.3 AL 3 – Síntese de Pigmentos	95
5.3.4 APL – Corrosão e protecção de metais – Electrodeposição	98
5.3.5 W – O admirável mundo dos pigmentos.....	101
CAPÍTULO 6 – Considerações Finais	102
BIBLIOGRAFIA	106
ANEXOS	118
ANEXO I – Origem de resíduos químicos contendo Cr(III) e Cr(VI).....	119
ANEXO II – Actividades Testadas.....	122
ANEXO III – Protocolos Experimentais	132

ABREVIATURAS UTILIZADAS

CTSA – Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente.

DES – Departamento do Ensino Secundário.

DGIDC – Direcção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular

ONU – Organização das Nações Unidas.

UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico.

IETEG – Independent Environmental Technical Evaluation Group.

IPCS – International Programme on Chemical Safety.

ICDA – International Chromium Development Association.

EU – União Europeia.

EURAS – European Union Risk Assessment Report.

RPA – Department for Environment, Food and Rural Affairs.

EVM – Expert Group on Vitamins and Minerals.

IARC – International Agency for Research on Cancer.

ICSC – International Chemical Safety Cards.

NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health.

USEPA – United States Environmental Protection Agency.

RCRA – Resource Conservation and Recovery Act.

ATSDR – Agency for Toxic Substances & Disease Registry.

VLE – Valor Limite de Emissão.

LER – Lista Europeia de Resíduos.

SEM-EDS – Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy.

AL – Actividade Laboratorial.

APL – Actividade de Projecto Laboratorial.

W – Workshop.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Relação entre trabalho prático, laboratorial, experimental e de campo	18
Figura 2 – Produção mundial de cromite em 2008.....	24
Figura 3 – Indústria do crómio.....	25
Figura 4 – Ciclo do crómio.....	28
Figura 5 – Diagrama de fluxo para o transporte de matéria tóxica da fonte ao receptor	32
Figura 6 – Ciclo do crómio no ambiente.....	34
Figura 7 – Balões volumétricos ou balões de diluição.....	40
Figura 8 – Efeito da variação da concentração no equilíbrio cromato/dicromato.	42
Figura 9 – Vulcão químico e resíduos de Cr_2O_3 produzidos.	43
Figura 10 – Vulcão químico.....	44
Figura 11 – Embalagens com resíduos de crómio, resultantes das actividades realizadas durante o ano lectivo.....	44
Figura 12 – Microscópio electrónico de varrimento, Laboratório HERCULES - Universidade de Évora.	47
Figura 13 – Diagrama de solubilidade teórica para o hidróxido de crómio (III), em função do pH da solução.....	49
Figura 14 – Precipitado misto de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, após secagem.....	52
Figura 15 – Precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	52
Figura 16 – Precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	53
Figura 17 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do precipitado misto de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtidos por microscopia electrónica de varrimento.	54
Figura 18 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtidos por microscopia electrónica de varrimento.	54
Figura 19 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtidos por microscopia electrónica de varrimento.	55
Figura 20 – Célula electroquímica.....	58
Figura 21 – Montagem laboratorial para a electrodeposição.....	62
Figura 22 – Cátodo de chumbo resultante do ensaio (a) 1, (b) 2 e (c) 3.	63

Figura 23 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo (ensaio em branco) obtidos por microscopia electrónica de varrimento.	64
Figura 24 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo 1 obtidos por microscopia electrónica de varrimento. ...	64
Figura 25 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo 2 obtidos por microscopia electrónica de varrimento. ...	65
Figura 26 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo 3 obtidos por microscopia electrónica de varrimento. ...	65
Figura 27 – Amostras de zinco após a cromagem	68
Figura 28 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco	69
Figura 29 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 1	69
Figura 30 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 2	69
Figura 31 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 3	70
Figura 32 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 4	70
Figura 33 – <i>Pierre-Auguste Renoir, The Seine at Asnières (1875), The National Gallery</i>	74
Figura 34 – <i>Paul Gauguin, Breton Woman in Prayer (1894), The Kessler Collection</i>	74
Figura 35 – Amarelo de crómio, Laranja de crómio e Amarelo Limão	77
Figura 36 – Amarelo de crómio, Laranja de crómio e Amarelo Limão	78
Figura 37 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do pigmento amarelo de crómio obtidos por microscopia electrónica de varrimento	78
Figura 38 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do pigmento laranja de crómio obtidos por microscopia electrónica de varrimento	79

Figura 39 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do pigmento amarelo limão obtidos por microscopia electrónica de varrimento.	79
Figura 40 – Verde de óxido de crómio	81
Figura 41 – Azulejos utilizados.....	82
Figura 42 – Azulejo A1	82
Figura 43 – Azulejo A2.....	83
Figura 44 – Chacota C1	83
Figura 45 – Chacota C2	83
Figura 46 – Azulejos A1 e A2.....	84
Figura 47 – Chacotas C1 e C2.....	84
Figura 48 – Experiência I “ <i>Arles</i> ”	86
Figura 49 – Experiência II “ <i>À espera de Van Gogh</i> ”.....	87
Figura 50 – Experiência I “ <i>Arles</i> ” e Experiência II “ <i>À espera de Van Gogh</i> ”....	87

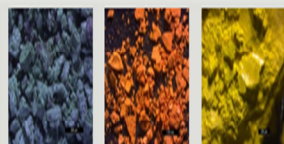
ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1– Propriedades do crómio.	21
Tabela 2 – Concentração de crómio em materiais naturais.	23
Tabela 3 – Crómio como elemento essencial na dieta alimentar do homem. ...	30
Tabela 4 – Resultados do ensaio 1.	51
Tabela 5 – Resultados do ensaio 2.	52
Tabela 6 – Resultados do ensaio 3.	53
Tabela 7 – Condições de operação nos ensaios 1, 2 e 3.	62
Tabela 8 – Massa de crómio depositada em cada cátodo de chumbo.	63
Tabela 9 – Condições operacionais implementadas na cromagem.	67
Tabela 10 – Variação de massa nas amostras de zinco.	68
Tabela 11 – Massa de pigmento obtida.	77
Tabela 12 – Articulação do currículo com a actividade proposta.	89
Tabela 13 – Articulação do currículo com a actividade proposta.	92
Tabela 14 – Articulação do currículo com a actividade relativa à síntese de pigmentos.	95
Tabela 15 – Articulação do currículo com a actividade proposta.	98

A Diferença entre a Arte e a Ciência

*Deste quadro de Munch,
retrato de um ser angustiado numa ponte,
as mãos cobrindo as orelhas, o observador
poderia raspar uma amostra cor de laranja
do tamanho de um micron. Poderia a seguir
colocá-la numa lamela, afinar então
os velozes raios de luz que orbitam
por debaixo dos parques de estacionamento e dos campos de
futebol e, incentivados pelo empurrão
imaterial do íman, por fim fazer incidirem, pois é esse
o seu ofício, as partículas da sonda
(sofisticadas pedras calibradas)
na amostra de pintura, até elas inscreverem
o seu impacto violento. A busca
cinge-se a este determinar da força do grito.
Mas o sondar das partículas resulta
demasiado violento - elas perturbam e desamarram
as moléculas da pintura demonstrando,
manifestamente o princípio de incerteza.
Eis o quadro suspenso;
céu e caís noruegueses
repercutem o grito, projectam-no qual luz
para dentro do crânio do observador.
Ali, em eco, efectuam uma transformação.*

Roald Hoffman, *The Metamict State* (Aureta, 2003, p.16).



CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Introdução

Os programas do Ensino Secundário de Física e Química A, 10^º e 11^º anos de escolaridade, e de Química, 12^º ano de escolaridade, apostam numa forte componente laboratorial, estando previstas várias actividades de carácter obrigatório. Apesar de apresentarem algumas sugestões metodológicas e indicarem, com algum detalhe, o material de laboratório e reagentes para cada actividade, são, no entanto, praticamente omissos em relação à gestão dos resíduos produzidos. O mesmo se verifica nos manuais escolares.

As actividades laboratoriais não se restringem, apenas, a estes trabalhos com carácter obrigatório. Dependendo da planificação do professor e dos recursos disponíveis, outros trabalhos são normalmente postos em prática, no laboratório. Para além disso, acresce, ainda, a realização de outras acções, integradas no Plano Anual de Actividades e que dão a conhecer à comunidade escolar o que se faz no laboratório.

O volume de resíduos químicos produzidos num laboratório de ensino de nível secundário é, em geral, baixo, mas a variedade é apreciável. A maioria dos resíduos produzidos está em solução aquosa, e tem baixos teores de substâncias perigosas. O carácter ácido ou básico desses resíduos, bem como a existência de alguns metais em solução, são as principais fontes de preocupação (Carvalho, 1998). Seria desejável que a gestão de resíduos fosse efectuada localmente, mas este processo visto numa perspectiva de recuperação, de reutilização e de valorização, seria muito complexo e praticamente inviável de ser aplicado numa escola secundária.

O presente estudo parte da vontade da sua autora em mostrar que é possível reutilizar e valorizar alguns resíduos químicos produzidos nas actividades laboratoriais, utilizando os recursos disponíveis num laboratório de nível secundário.

Não sendo possível implementar uma estratégia como um todo, optou-se por focar a atenção nos resíduos químicos contendo crómio, Cr, uma vez que este metal apresenta fortes características poluentes.

O estudo centrou-se na pesquisa de actividades que, através de processos laboratoriais simples, reduzam, em primeira instância, a toxicidade dos resíduos e permitam a sua recuperação e reutilização em áreas diversas. Houve a

preocupação de seleccionar actividades que recorressem a material e equipamento de laboratório de uso corrente, ou seja, que fossem realizáveis num laboratório de ensino de nível secundário, equipado com os recursos normais. Por último, mas não menos importante, esteve sempre presente o cumprimento das normas de segurança, quer numa perspectiva de protecção pessoal, mas também numa perspectiva de protecção das condições ambientais de trabalho e protecção do ambiente no sentido mais geral.

Este capítulo inclui, para além desta primeira apresentação do estudo, mais quatro secções, a saber: contextualização do estudo, definição do problema em estudo e metodologia seguida, definição dos objectivos e, por último, apresentação do plano geral da dissertação.

1.2 Contextualização do estudo

A segurança em laboratório é cada vez mais um objectivo pessoal, comunitário e ambiental.

Como salienta Carvalho (1998)

A crescente preocupação no que respeita à utilização de substâncias perigosas ou potencialmente perigosas em laboratórios de ensino da química ou de investigação, é sobejamente justificada, e deverá traduzir-se numa mobilização, com vista à identificação dessas substâncias e das circunstâncias de risco, com o objectivo de aumentar a segurança dos que a ela estão expostos. (p.7)

A substituição de substâncias perigosas, por outras com menos perigosidade, corresponde a um comportamento de segurança e que deve ser implementado. Contudo, nem sempre os objectivos do ensino, as estratégias definidas e os recursos disponíveis permitem que se utilizem substâncias isentas de perigo, no que se refere à toxicidade, mas também à possibilidade de inflamação ou de explosão.

A autora do estudo, professora do Ensino Secundário há cerca de 22 anos, desde sempre incluiu o trabalho laboratorial nas actividades a desenvolver em contexto de sala de aula e, conseqüentemente, desde cedo foi confrontada com o problema dos resíduos químicos.

Ao longo dos tempos, tem sido prática corrente a eliminação de resíduos através do lançamento no esgoto, com aplicação de tratamentos prévios, por exemplo, diluição e neutralização, em situações mais específicas. Este comportamento que tem sido assumido por todos - professores e alunos -, não deixa, no entanto, de ser criticado pelos mesmos.

É um facto que as escolas se debatem com graves problemas orçamentais e, por isso, não têm capacidade financeira para dar resposta a este problema. A hipótese de contratar uma empresa da especialidade, para recolha e posterior eliminação de resíduos químicos, não tem sido viável e atendendo à actual conjuntura não se vislumbram alterações nesta matéria.

A problemática dos resíduos e o seu impacto ambiental é uma questão recorrente. São frequentes as notícias veiculadas pelos meios de comunicação social que dão conhecimento desta situação, algumas assumindo grande dimensão, causando grande polémica e exigindo o parecer de vários sectores, em particular da comunidade científica. É o caso recente da co-incineração de resíduos tóxicos.

Os resíduos químicos gerados nos laboratórios escolares obviamente que não assumem esta dimensão, mas devem ser encarados como uma fonte geradora de poluição ambiental e com uma responsabilidade associada. O Decreto-Lei n.º 178/2006 estabelece no ponto 1 do artigo 5.º

A gestão do resíduo constitui parte integrante do seu ciclo de vida, sendo da responsabilidade do respectivo produtor.

e define, no artigo 8.º, o Princípio de Responsabilidade do Cidadão

Os cidadãos contribuem para a prossecução dos princípios e objectivos referidos nos artigos anteriores, adoptando comportamentos de carácter preventivo em matéria de produção de resíduos, bem como práticas que facilitem a respectiva reutilização e valorização.

Actualmente as orientações para o ensino das Ciências e, em particular, para o ensino da Física e da Química, vão no sentido de promover uma educação CTS (Ciência- Tecnologia- Sociedade), cujo objectivo é

(...) a compreensão da Ciência e da Tecnologia, das relações entre uma e outra e das suas implicações na Sociedade e, ainda, do modo como os acontecimentos sociais se repercutem nos próprios objectos de estudo da Ciência e da Tecnologia. (DES, 2001, p.5)

A educação CTS pode assumir uma grande variedade de abordagens, mas a abordagem problemática tem sido a preconizada nos actuais programas (DES, 2001). Nela utilizam-se grandes temas-problema da actualidade, próximos dos alunos, ou seja, criam-se contextos propícios e estimulantes para o processo de ensino-aprendizagem.

A gestão de resíduos químicos produzidos nos laboratórios de ensino de nível secundário é uma questão real, actual, vivida no dia-a-dia por professores e alunos e pode constituir o tema-problema para uma abordagem numa perspectiva de ensino CTS. É neste contexto que surge este estudo. Na sua essência, apresenta uma selecção de actividades laboratoriais, em articulação com o programa curricular da disciplina, que, na perspectiva da sua autora, têm várias potencialidades. Desde logo permitem o envolvimento dos alunos e asseguram que estes possam perceber as aplicações práticas do que estão a aprender, e, com isso, sejam capazes de desenvolver competências pessoais e sociais adequadas. Para além disso, são promotoras de interdisciplinaridade e contribuem para o despertar/consolidar da consciência ecológica numa perspectiva de educação para a sustentabilidade.

1.3 Definição do problema em estudo e metodologia utilizada

Neste trabalho investigou-se uma eventual contribuição para a gestão de resíduos nos laboratórios escolares, na perspectiva da sua reutilização e valorização, e a sua concepção baseou-se nas seguintes questões:

- Que actividades laboratoriais podem ser desenvolvidas pelos alunos para recuperar/valorizar alguns resíduos químicos?
- Qual o valor pedagógico dessas actividades no quadro de um ensino contextualizado?

Do ponto de vista metodológico este estudo baseou-se sobretudo na pesquisa em textos, livros, etc., e, só posteriormente, teve lugar o delineamento e a realização da componente laboratorial.

Assim, na metodologia adoptada podem considerar-se quatro fases distintas.

A primeira fase incluiu uma pesquisa bibliográfica e leituras variadas conducentes à construção do referencial teórico deste estudo sob o ponto de vista pedagógico e também numa perspectiva científica. A segunda fase envolveu a definição e o planeamento de actividades laboratoriais em articulação com o currículo da disciplina de Física e Química A, 10^o e 11^o anos de escolaridade, e de Química, 12^o ano de escolaridade. A terceira fase correspondeu à realização laboratorial das actividades propostas e, por último, a quarta fase, em que se fez a análise das actividades laboratoriais em termos da sua aplicabilidade e exequibilidade em contexto escolar.

A implementação deste estudo não foi possível em tempo real, pelo que a sua avaliação só poderá ser feita posteriormente.

Assumiu-se neste estudo uma orientação de índole construtivista que contempla uma participação activa dos alunos na construção do seu conhecimento, num ambiente propício à aprendizagem (Cachapuz *et al.*, 2002). Tal como refere Valadares (1997)

“a aprendizagem de cada aluno é um processo activo, pessoal e idiossincrático, de construção do seu conhecimento, e que lhe deve ser dada a liberdade controlada e a responsabilidade compartilhada para aprender num ambiente estimulador de diálogo e cooperação em que o professor é um apoiante e facilitador, um mediador fundamental”.

(p. 9)

1.4 Objectivos do estudo

A realização do presente estudo pretendeu contribuir para a resolução de um problema vivido nos laboratórios de nível secundário: a gestão dos resíduos químicos. A partir desta situação-problema desenvolveu-se uma estratégia de ensino-aprendizagem para a qual foram concebidas e desenvolvidas actividades, a realizar em contexto escolar e em articulação com os programas curriculares, que permitem reduzir a toxicidade dos resíduos, reutilizar e valorizar alguns resíduos químicos produzidos no laboratório. Para além deste objectivo imediato, o desenvolvimento das actividades procurou:

- promover a visão integradora da Ciência, da Tecnologia, da Sociedade e do Ambiente;
- implementar práticas de desenvolvimento sustentável;

- contribuir para formar uma cidadania consciente, esclarecida e responsável;
- promover a interdisciplinaridade;
- evidenciar a relação entre ciência e arte.

1.5 Estrutura da dissertação

O trabalho está organizado em seis capítulos.

O capítulo um corresponde à *Introdução* e inclui a contextualização do estudo, a definição do problema em estudo e metodologia seguida, os objectivos e uma breve descrição de cada secção.

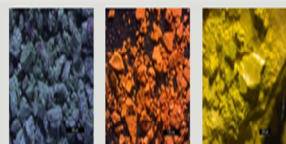
O capítulo dois apresenta o *Quadro Teórico* que serviu de base a este estudo.

O capítulo seguinte, intitulado *Crómio como Elemento Mineral*, apresenta uma caracterização do crómio em termos das suas propriedades físico-químicas, ocorrência natural, utilização em processos industriais e termina com a apresentação de aspectos toxicológicos deste metal pesado.

No quarto capítulo, *Resíduos Químicos Laboratoriais: Compostos de crómio*, faz-se uma referência sumária sobre a legislação actualmente em vigor, e descrevem-se as origens de crómio nos resíduos químicos laboratoriais, quer em contexto de sala de aula, quer noutras acções laboratoriais.

O capítulo cinco, *Recuperação e Valorização de Resíduos*, apresenta as actividades a desenvolver com os alunos, em contexto escolar.

Por último, no capítulo seis, são apresentadas as *Considerações Finais* e apontam-se sugestões para trabalho futuro.



CAPÍTULO 2
Quadro teórico

2.1 Educação em Ciências

O desenvolvimento científico e tecnológico a que se assistiu no último século foi absolutamente marcante e é inequívoco que isso trouxe a todos os seres humanos que dele podem usufruir mais bem-estar e melhor qualidade de vida. A sociedade mudou profundamente. O crescimento da população tem sido exponencial. Nos últimos quarenta anos a população mundial duplicou (estima-se que em 2011 atinja os sete mil milhões de habitantes – Fonte ONU, em Expresso 12/02/2011). Também as formas de trabalhar e de comunicar, os hábitos de consumo e as mentalidades se alteraram. Estas mudanças fundamentais têm conduzido a novas formas de pensar a educação, em geral, e a educação em ciências, em particular.

De acordo com Martins *et al.* (2004), as últimas décadas foram particularmente ricas no aumento da consciência social sobre a importância das competências de literacia dos indivíduos e, em particular, sobre a importância da Ciência e da Tecnologia nas sociedades contemporâneas e a importância que se reconhece ao conhecimento científico. Esta tomada de consciência aparece claramente espelhada nas considerações feitas na Conferência Mundial sobre “Ciência para o século XXI: um novo compromisso”, realizada em Budapeste, sob a égide da UNESCO, em 1999. Tal como é referido em Cachapuz *et al.* (2002), de entre os vários considerandos aí expostos, destacam-se alguns pela sua importância na valorização da dimensão Ciência em Sociedade e Ciência para a Sociedade, na educação em ciências:

- o estado actual das ciências naturais e a direcção que estão a tomar, o impacto social que têm tido e o que a sociedade espera delas;
- o imperativo da Ciência se tornar um bem partilhado no século XXI;
- a necessidade cada vez maior de conhecimento científico nas decisões públicas e privadas;
- o acesso ao conhecimento científico para fins pacíficos, desde cedo na vida, como parte do direito à educação;
- a evidência de que o futuro da humanidade se vai tornar mais dependente da produção, distribuição e uso equitativos do conhecimento do que jamais foi;
- o actual processo de globalização e o papel estratégico que nele tem o conhecimento científico e tecnológico;
- o respeito que a investigação científica e o uso de conhecimento científico devem ter pelos direitos humanos e a dignidade dos seres humanos;

- os riscos que algumas aplicações da ciência podem trazer aos indivíduos e à sociedade, ao ambiente e à saúde humana, podendo mesmo ser ameaçadoras da continuidade da espécie humana, e que a contribuição da ciência é indispensável à causa da paz e do desenvolvimento e à segurança mundial;
- a responsabilidade especial que os cientistas e outros agentes importantes têm na tentativa de evitar aplicações da ciência que sejam eticamente erradas ou tenham impactos adversos;
- a necessidade de praticar e aplicar as ciências de acordo com requisitos éticos apropriados. (p. 34 e 35)

Defende-se, hoje, que o ensino das ciências deve ser para todos e deve, acima de tudo, promover a formação de indivíduos cientificamente literados (Magalhães *et al.*, 2006).

Como referem Cachapuz e seus colaboradores (2002),

a educação em ciências deve dar prioridade à formação de cidadãos cientificamente cultos capazes de participar activamente e responsabilmente em sociedades que se querem abertas e democráticas. (p. 44)

e acrescentam que

(...) para se ser cientificamente culto, não basta a aquisição de conhecimentos e de competências (...). Ser cientificamente culto implica também atitudes, valores e novas competências (em particular, abertura à mudança, ética de responsabilidade, aprender a aprender ...) (...). (p.45)

Ou, seja, “cientificamente culto” é um conceito que envolve três dimensões: aprender Ciência (aquisição e desenvolvimento de conhecimento conceptual); aprender sobre Ciência (compreensão da natureza e métodos da Ciência, evolução e história do seu desenvolvimento, bem como uma atitude de abertura e interesse pelas relações entre Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente); aprender a fazer ciência (competências para desenvolver percursos de pesquisa e resolução de problemas) (Cachapuz *et al.*, 2002).

A Educação em Ciências, tomada como um processo de construção de saberes e não como uma mera transmissão desses saberes, tem reflexos na formação do indivíduo, que vão para além da Ciência propriamente dita e constituem uma mais-valia para a sua formação. Não só contribui para a formação do indivíduo como cidadão mas torna-o também futuro construtor dos

saberes e agente cívico da sua própria formação na medida em que lhe fornece métodos e instrumentos da análise do real (Serra *et al.*, 2001).

A Lei de Bases do Sistema Educativo, que define as grandes finalidades do sistema educativo e, conseqüentemente, da educação em ciência, realça nos seus princípios gerais, o papel da educação “no desenvolvimento pleno e harmonioso da personalidade dos indivíduos” e “na formação de cidadãos livres, responsáveis, autónomos e solidários”, “capazes de julgarem com espírito crítico e criativo o meio social em que se integram e de se empenharem na sua transformação progressiva” (pontos 4 e 5 do Artigo 2.º da Lei n.º 49/2005). Ainda no mesmo documento, e no que se refere ao Ensino Secundário, define como objectivos, entre outros, “o desenvolvimento do raciocínio, da reflexão e da curiosidade científica e o aprofundamento dos elementos fundamentais de uma cultura humanística, artística, científica e técnica” (alínea a) do Artigo 9.º da Lei n.º 49/2005)

O programa da disciplina de Física e Química A para os 10º e 11º anos do Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias, disciplina que serviu de enquadramento curricular ao estudo aqui realizado, destaca o papel da educação em ciência para “a concretização da educação dos jovens para o pleno exercício da cidadania democrática” (DES, 2001, p. 5), defendendo que se tomem como orientações para o ensino das ciências as perspectivas de literacia científica dos alunos.

2.2 Literacia Científica - uma finalidade da Educação em Ciências

O termo “literacia científica” remonta aos anos 50 do século XX e, de acordo com Díaz (2004), terá surgido nos Estados Unidos da América como reflexo da preocupação pela sensação de inferioridade científica e tecnológica que provocou na sociedade norte-americana a colocação em órbita do primeiro Sputnik pela União Soviética, em 1957, e das conseqüentes repercussões políticas, militares e sociais deste importante acontecimento tecnológico.

Foi provavelmente introduzido no domínio da educação em ciência por Paul Hurd, em 1958, e é hoje amplamente utilizado em todo o mundo. Surge,

principalmente, com os sinónimos “alfabetização científica” (países francófonos e, nomeadamente, em Portugal, Brasil e Espanha), “compreensão pública da ciência” (originário e comum no Reino Unido) e “cultura científica”, sendo esta última a designação adoptada pela UNESCO (Cachapuz *et al.*, 2008).

Desde os finais da década de 50 que se tem vindo a assistir a diversas tentativas de definir o conceito de literacia científica (Vieira, 2007). Uma das primeiras formulações sugere que a literacia científica envolve a compreensão de conceitos básicos da ciência, da natureza da ciência, da ética que controla o cientista no seu trabalho, das inter-relações da ciência e da sociedade, das inter-relações da ciência e das humanidades e, por fim, das diferenças entre ciência e tecnologia. Actualmente pode ser descrita em função de cinco aspectos (Reis, 2004):

- Curiosidade científica – capacidade de se questionar;
- Competência científica – capacidade para investigar cientificamente;
- Compreensão científica – compreensão das ideias científicas e da forma como a ciência funciona;
- Criatividade científica – capacidade para pensar e agir de forma criativa;
- Sensibilidade científica – compreensão do papel da ciência na sociedade.

Em Portugal, tal como em muitos outros países, a literacia científica passou a assumir, nos últimos anos, o estatuto de principal finalidade da educação em ciências.

No programa da disciplina de Física e Química A, o ponto relativo às Finalidades Formativas do Ensino Secundário no domínio das Ciências, estabelece que “(...) se tomem como orientações para o ensino das Ciências as perspectivas de literacia científica dos alunos, pedra basilar de uma cultura científica (...)” (DES, 2001, p. 4).

O tradicional currículo das ciências centrava-se na aprendizagem dos conceitos e nos processos da ciência. Actualmente, as orientações curriculares vão no sentido de compreender melhor a ciência e a tecnologia num contexto social (Cachapuz *et al.*, 2002), ou seja, vão no sentido de fornecer aos alunos ferramentas para entenderem o empreendimento científico que os rodeia e

como a ciência interfere no seu dia-a-dia. Numa sociedade marcada pelo desenvolvimento científico e tecnológico é necessário formar cidadãos com conhecimento científico, capazes de adoptar atitudes responsáveis e de tomar decisões fundamentadas, que lhes permita uma participação social e esclarecida. Como refere Vilches (1999), “num mundo repleto de produtos da investigação científica, a literacia científica converteu-se numa necessidade para todos”.

Para se conseguir atingir tais metas é necessário que a ciência escolar, presente no currículo, inclua objectivos e conteúdos conceptuais, ou seja, o conhecimento em si (conceitos, leis, teorias e princípios), necessários para que os alunos possam desenvolver-se num mundo cada vez mais marcado pelo desenvolvimento científico e tecnológico. Deve também incluir objectivos e conteúdos processuais, que permitem compreender métodos e processos científicos e tecnologias usadas no quotidiano, e, finalmente, deve incluir uma dimensão afectiva que se relaciona com o objectivo de despertar o interesse e o gosto pela ciência e a aquisição de valores culturais. Esta é a perspectiva dos autores do actual programa de Física e Química A quando referem “a formação científica dos cidadãos em sociedades de cariz científico / tecnológico deve incluir três componentes, a saber: a educação em Ciência, a educação sobre Ciência e a educação pela Ciência” (DES, 2001, p. 4).

A escola assume-se como centro principal de ensino/aprendizagem. De acordo com Pedrosa (2001a), a escola tem como missão “educar, ensinando a pensar e a agir, satisfazendo e estimulando a curiosidade, para aprender a aprender e a adoptar comportamentos coerentes com responsabilidades pessoais e sociais” (p. 142).

É inquestionável que a escola desempenha um papel fundamental no desenvolvimento do gosto pela aprendizagem das ciências e na promoção da literacia científica, mas não é o único centro de ensino-aprendizagem. Como referem Cachapuz *et al.* (2002)

Sendo certo que a escola não é a única via para a formação de uma cultura científica, também não é menos certo que é pela escola que se podem adquirir as bases de uma cultura científica. (p. 39)

Para além da escola, emergem novas instituições e outros agentes de educação não formal que começam a desempenhar um papel cada vez mais importante na educação dos cidadãos e particularmente na educação científica: museus, em particular os museus de ciência; centros de ciência, por exemplo, os centros de Ciência-Viva; instituições de produção científica; meios de comunicação, como rádio, televisão, imprensa escrita, internet; jardins botânicos, parques naturais, etc. (Veríssimo *et al.*, 2001).

2.3 Ciência, Tecnologia e Sociedade

As exigências que socialmente têm vindo a assumir terreno sobre a necessidade de um currículo de ciências que permita aos alunos apreciar, compreender e envolver-se progressivamente na tomada de decisões sobre questões com dimensão científica-tecnológica, isto é, que os alunos sejam agentes activos capazes de formular juízos de valor sobre argumentos relativos a questões socialmente controversas, têm contribuído, desde os anos oitenta, para uma nova orientação para o ensino das ciências: o movimento CTS (Ciência-Tecnologia- Sociedade) (Martins *et al.*, 2005).

O movimento educativo CTS ou CTSA, relevando o ambiente, é encarado como uma proposta educativa, dirigida para a educação para a cidadania, que se destina a melhor compreender a relação entre a ciência, a tecnologia e a sociedade. Um ensino das ciências que se norteie por esta via contribui para a formação de cidadãos mais comprometidos e com a possibilidade de serem responsabilizados pelas ocorrências e alterações, tanto nos equilíbrios como nos desequilíbrios, que a sua actuação individual e colectiva suscite no ambiente (Paixão *et al.* 2010).

A educação numa perspectiva CTS tem basicamente quatro objectivos, como refere Díaz (2002):

- aumentar a literacia científica dos alunos;
- estimular o interesse dos alunos pela ciência e pela tecnologia;
- fomentar o interesse dos alunos pelas interacções entre ciência, tecnologia, sociedade e ambiente;

- desenvolver nos alunos capacidades intelectuais (pensamento crítico, raciocínio lógico, resolução criativa de problemas e tomada de decisões).

A educação CTS permite ir mais além do mero conhecimento académico da ciência e da tecnologia, entenda-se o conhecimento de teorias, conceitos e processos científicos. Como referem Magalhães *et al.* (2006) a orientação CTS no ensino das ciências fomenta uma educação de cariz mais humanista, mais global e menos fragmentada. Ao dar ênfase às relações entre a Ciência, a Tecnologia e a Sociedade, esta orientação despoleta uma imagem mais completa e mais real da Ciência e uma atitude mais positiva face à Ciência e à sua aprendizagem. Por outro lado, ao confrontar os alunos com problemas actuais de âmbito social, ético e político, a partir de uma perspectiva da Ciência e da Tecnologia, cria oportunidades para os alunos reflectirem, formularem opiniões ou juízos de valor, apresentarem soluções e tomarem decisões sobre acontecimentos e/ou problemas do mundo real. Esta perspectiva do ensino das ciências é salientada no programa de Física e Química A ao assumir que o objectivo do ensino das ciências é “a compreensão da Ciência e da Tecnologia, das relações entre uma e outra e das suas implicações na Sociedade e, ainda, do modo como os acontecimentos sociais se repercutem nos próprios objectos de estudo da Ciência e da Tecnologia” (DES, 2001, p. 5).

A educação CTS pode assumir uma grande variedade de abordagens. Cachapuz *et al.* (2002) destacam:

- a abordagem transdisciplinar – onde se procura articular adequadamente as ciências entre si e com outros domínios do saber;
- a abordagem histórica – evidenciando como a ciência e a tecnologia evoluíram com a sociedade;
- a abordagem social – relevando a ciência e a tecnologia como empreendimentos sociais;
- a abordagem epistemológica – discutindo a natureza do próprio conhecimento científico, os seus limites e a validade dos seus enunciados;
- a abordagem problemática – escolhendo grandes temas-problema da actualidade como contextos de relevância para o desenvolvimento e aprofundamento de conceitos.

De acordo com alguns autores, a abordagem problemática tem sido a mais usada nos currículos. Como referem Martins *et al.* (2005) nela utilizam-se grandes temas-problema da actualidade como contextos relevantes para o desenvolvimento e aprofundamento de conteúdos científicos permeados de valores e princípios, de relações entre experiências educacionais e experiências de vida, e de temas actuais com valor social, nomeadamente problemas globais que preocupam a humanidade. Cachapuz e colaboradores (2002) acrescentam que “a abordagem problemática é aquela que viabiliza abordagens de cariz multi e interdisciplinar uma vez que a resolução de problemas exige, quase sempre, o contributo de diversas áreas do saber” (p. 175).

Tal como referem Cachapuz *et al.* (2002), o ensino das ciências numa perspectiva CTSA constitui uma via promissora em termos de maior motivação dos alunos, de melhor preparação destes para darem uma resposta mais adequada aos problemas científico-pedagógicos do mundo contemporâneo e ainda de desenvolvimento de formas de pensamento mais elaboradas. Neste contexto, argumentam que:

- num ensino CTSA, que valoriza contextos reais dos alunos, a aprendizagem de conceitos e dos processos decorre de situações-problema e surge como uma necessidade de encontrar respostas adequadas a tais situações. Neste processo, a construção de conceitos desenvolve a criatividade e a motivação dos alunos para a aprendizagem das ciências;
- o ensino CTSA ultrapassa uma lógica estritamente disciplinar. Cada vez mais a interpretação e a resolução de problemas reais necessitam da intervenção de domínios variados e complementares, ou seja, de domínios transdisciplinares;
- num ensino CTSA as situações-problema não são simplificações da realidade, em que as variáveis são isoladas umas das outras para aquela ser melhor compreendida. É um ensino-aprendizagem que estuda problemas mais relevantes para o aluno e, por isso, com maiores possibilidades dos saberes construídos serem transferíveis e mobilizáveis para o seu quotidiano.

A educação CTSA faz apelo ao pluralismo de estratégias a desenvolver em contexto de sala de aula ou noutro contexto. De acordo com Diaz (1996), são

várias as estratégias de ensino-aprendizagem que se utilizam e que contribuem para motivar os alunos nas suas aprendizagens: resolução de problemas que envolvem a tomada de decisões, elaboração de projectos, realização de trabalho prático, participação em debates, visitas de estudo a instituições de interesse científico e tecnológico, exposições, museus, entre outras.

Destaca-se pela sua relevância neste estudo o trabalho prático e, em particular, o trabalho laboratorial.

De acordo com Leite (2001), “trabalho prático” é um conceito mais abrangente e inclui todas as actividades que exigem que o aluno esteja activamente envolvido a nível psicomotor, cognitivo ou afectivo. Nesta perspectiva, o trabalho prático pode incluir actividades laboratoriais, trabalhos de campo, actividades de resolução de exercícios ou de problemas de papel e lápis, utilização de um programa informático de simulação, pesquisa de informação em livros ou utilizando a internet, etc..

O “trabalho laboratorial”, por seu turno, inclui actividades que envolvem a utilização de materiais de laboratório. Apesar destes materiais também poderem ser usados nas actividades de campo, as actividades laboratoriais realizam-se num laboratório ou, à falta deste, numa sala normal, enquanto o “trabalho de campo” tem lugar ao ar livre, no local onde os fenómenos acontecem ou os materiais existem.

O “trabalho experimental” inclui actividades que envolvem controlo e manipulação de variáveis e que podem ser laboratoriais, de campo, ou outro tipo de actividades práticas.

Conforme refere Dourado (2001), se o trabalho prático corresponde a um “território” mais amplo que inclui todos os outros tipos de trabalho, verifica-se que relativamente ao trabalho laboratorial, trabalho de campo e trabalho experimental, embora existam “territórios” específicos, estes não são exclusivos. Assim, existem actividades de trabalho prático que são trabalho experimental e outras que não o são; existem actividades de trabalho de campo que não são trabalho experimental e outras que o podem ser; por último, o trabalho experimental não se esgota nas actividades de trabalho de campo e de trabalho de laboratório.

O esquema apresentado na Figura 1 ilustra as relações acima referidas, no contexto mais geral dos recursos didácticos (Leite, 2001, p. 81).

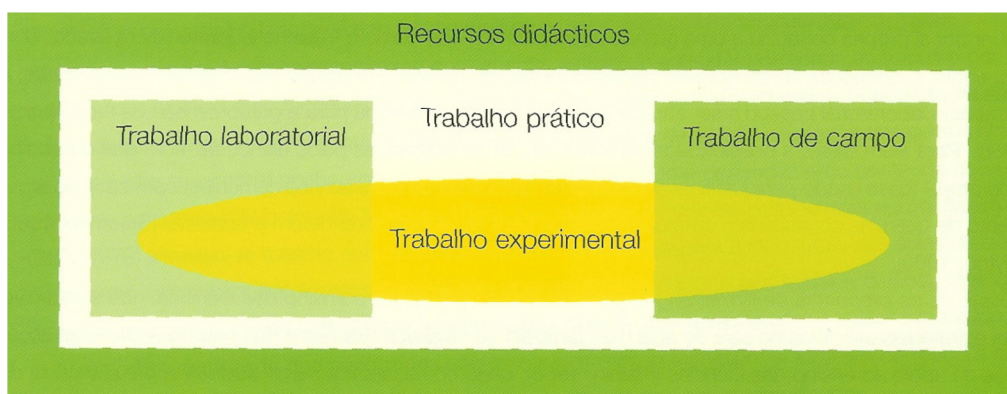


Figura 1 - Relação entre trabalho prático, laboratorial, experimental e de campo.

Citando Pedrosa (2001b), “o trabalho prático deverá encarar-se como um dos meios para promover aprendizagens significativas. Como tal, requer recursos e estratégias que, fomentando comunicação e interacção social, estimulem articulação entre o conhecimento teórico-conceitual e prático-processual e promovam compreensão de actividades em que os alunos se envolvem em aulas de ciências e o estabelecimento de relações entre estas e os seus quotidianos, com conseqüente reconhecimento de relevância e de interesse indispensável para aprender.” (p. 25)

2.4 Síntese

É neste quadro teórico que assenta o estudo apresentado neste trabalho.

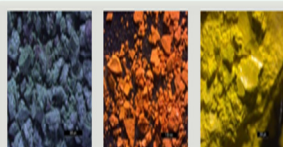
A gestão de resíduos laboratoriais produzidos num laboratório de nível secundário, em particular os resíduos contendo crómio, constitui um problema real, do quotidiano, vivido no dia-a-dia por professores e alunos, e com implicações para o meio ambiente.

A gestão de resíduos laboratoriais, sob o ponto de vista da sua recuperação e valorização, pode ser utilizada como contexto relevante não só para a aprendizagem e aprofundamento de um corpo de conhecimentos, mas também para explorar situações motivadoras e para garantir que essa aprendizagem seja útil e utilizável no dia-a-dia.

A abordagem desta situação-problema faz apelo à inter e transdisciplinaridade, favorece a compreensão das inter-relações CTSA,

contribui para o desenvolvimento pessoal e social dos alunos e, não menos importante, para um futuro sustentável. Por último, faz apelo ao desenvolvimento de actividades variadas, em particular, actividades com componente prática em conformidade com o programa curricular de Física e Química. São vários os argumentos a favor da integração da componente prática no ensino das ciências (DES, 2001):

- permite encontrar resposta a situações-problema, fazer a circulação entre a teoria e a experiência e explorar resultados;
- permite ao aluno confrontar as suas próprias representações com a realidade;
- permite ao aluno aprender a observar e, simultaneamente, incrementar a sua curiosidade;
- permite desenvolver o espírito de iniciativa, a tenacidade e o sentido crítico;
- permite realizar medições, reflectir sobre a precisão dessas medições e aprender ordens de grandeza;
- auxilia o aluno a apropriar-se de leis, técnicas, processos e modos de pensar.



CAPÍTULO 3

Crómio como elemento mineral

3.1 Propriedades físico-químicas

O crómio foi descoberto em 1797 por Nicholas Louis Vauquelin, químico francês. A esta substância foi dado o nome crómio, do grego “*chromos*” (cor), devido às diferentes cores apresentadas pelos seus compostos.

É um elemento de transição, de número atómico 24, pertencente ao grupo 6 e 4º período da Tabela Periódica.

O crómio é um metal prateado, brilhante e com elevado grau de dureza. Os compostos de crómio apresentam, em geral, cores brilhantes.

Pode apresentar estados de oxidação que variam de -2 a +6, mas os estados 0, +3 e +6 são os mais comuns.

Na Tabela 1 apresentam-se as principais características.

Tabela Periódica	Símbolo químico	Isótopos naturais e respectivas abundâncias
Número atómico (Z) – 24 Massa atómica relativa (Ar) – 51,9961 Grupo – 6 Período – 4 Bloco d Metal de transição		Cr
PROPRIEDADES		
Raio atómico – 166 pm Raio covalente – 139 pm Raio iónico (Cr ³⁺) – 64 pm Volume molar – 7,23 cm ³ /mol Comprimento de ligação (Cr – Cr) – 0,250 nm Estrutura cristalina – Cúbica de corpo centrado Densidade (20 °C) – 7,14 g/cm ³ Estado físico (25 °C) – sólido Configuração electrónica – [Ar] 4s ¹ 3d ⁵ Estados de oxidação – de - 2 a + 6 Energia de ionização (1ª) – 652,9 KJ/mol Electronegatividade (Pauling) – 1,66 Resistividade eléctrica (20 °C) – 1,25 x 10 ⁻⁷ Ωm	Temperatura de fusão – 2180 K Temperatura de ebulição – 2944 K Calor de fusão – 20,5 KJ mol ⁻¹ Calor de vaporização – 339 KJ mol ⁻¹ Condutividade térmica – 94 W m ⁻¹ K ⁻¹ Potencial de redução padrão*: - 0,74 V * Cr ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Cr(s)	

Tabela 1 – Propriedades do crómio.¹

¹ www.webelements.com ; (IETEG ,2005); (Chang ,1994).

3.2 Ocorrência natural

Na Natureza apenas são encontrados três estados de oxidação:

- Cr (0), no crómio metálico;
- Cr (III), o mais estável, nos compostos de crómio (Cr^{3+});
- Cr (VI), nos compostos que têm na sua constituição o ião cromato (CrO_4^{2-}) e o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

O crómio (0) é muito raro. Foi encontrado, por exemplo, em depósitos mineiros em Sichuan, China.²

A forma natural de ocorrência do crómio é a trivalente, Cr(III), e está presente, em pequenas quantidades, em todos os ecossistemas (IPCS, 2009).

O crómio é constituinte de uma grande variedade de minerais. A cromite, um óxido mineral de crómio e ferro, é o único mineral de crómio com interesse comercial. Na crosta terrestre aparece como constituinte natural de rochas graníticas, basálticas e sedimentares, entre outras. No solo, aparece em pequenas concentrações como consequência da erosão das rochas. O crómio também está presente nos sistemas aquáticos, de superfície ou subterrâneos, em pequenas quantidades. Na atmosfera a concentração de crómio é baixa, e as principais fontes de emissão naturais resultam do transporte de partículas pelo vento (cerca de 62%), da erupção de vulcões (cerca de 35%), e, em menor quantidade, de fogos florestais e de aerossóis (IETEG, 2005 ; Papp, 1994).

É um nutriente essencial para o metabolismo dos mamíferos (IPCS, 1988).

A presença de crómio (VI) na Natureza resulta, sobretudo, das actividades humanas.

² <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=241&target=Chromium>

A Tabela 2 apresenta a concentração de crómio associada a alguns materiais naturais.

Parâmetro	Unidade	Valor médio
Universo (estrelas)	ppm	15
Sol	ppm	20
Crusta terrestre	mg/Kg	100
Granito	mg/Kg	20
Basalto	mg/Kg	220
Calcário	mg/Kg	10
Solo	mg/Kg	200
Carvão	ppm	15
Petróleo	ppm	0,09 – 3,15
Água superficial	µg/L	0,04 – 20,0
Oceanos	µg/L	0,156 – 0,26
Mar do Norte	µg/L	0,7
Água da chuva	µg/L	0,2 – 1,0
Plantas	ppm	9
<i>Tecido humano:</i>		
Sangue	µg/L	0,1 – 0,4
Osso	ppm	0,1 – 0,33
Fígado	ppm	0,02 – 3,3
Músculo	ppm	0,024 – 0,84
<i>Alimentos:</i>		
Leite	mg/Kg	0,06
Cereal	mg/Kg	0,17
Carne	mg/Kg	0,07
Batata	mg/Kg	0,05
Fruta	mg/Kg	0,06
Açúcar	mg/Kg	0,34

Tabela 2 – Concentração de crómio em materiais naturais.³

³ Adaptado de IETEG (2005), p. 43 – 44.

3.3 Processos industriais

O crómio é um metal com uma vasta aplicação no sector industrial. A matéria-prima provém, em larga escala, da cromite, um mineral composto principalmente por crómio, oxigénio e ferro, FeCr_2O_4 (Papp, 2000).

Em 2008, a produção mundial de cromite ascendeu a 24 milhões de toneladas. O principal país produtor de cromite foi a África do Sul - 39% da produção -, seguido da Índia e do Cazaquistão, responsáveis pela produção de 16% e 15%, respectivamente (ICDA, 2008) - Figura 2.

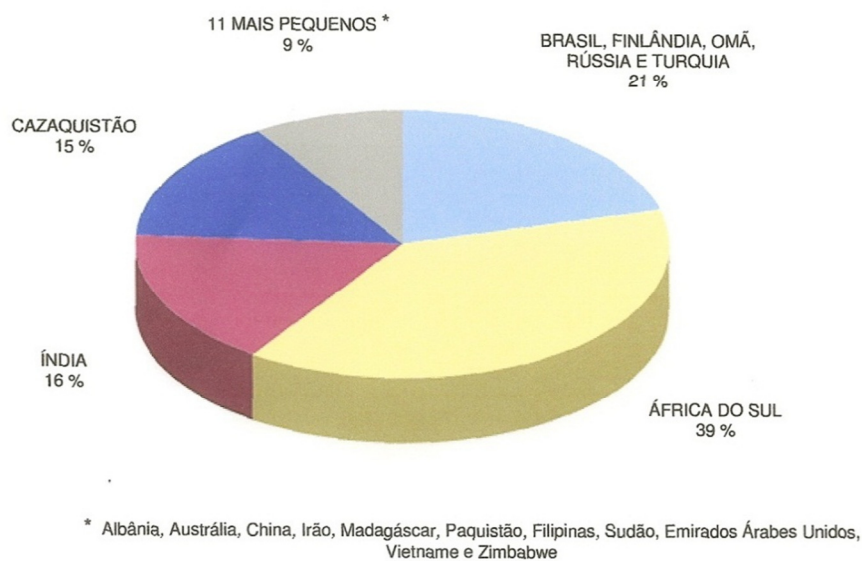


Figura 2 - Produção mundial de cromite em 2008.⁴

95% da produção de cromite foi destinada à indústria metalúrgica e, o restante, aos sectores químico (2%) e refractário (3%) (ICDA, 2008).

Na indústria metalúrgica, o principal produto é o ferrocrómio, uma liga de crómio e ferro com quantidades variáveis de outros constituintes químicos, nomeadamente carbono e silício (Papp, 2000). O ferrocrómio é a maior fonte de crómio para o fabrico de ligas e é classificado em função do seu teor de carbono. A variedade mais rica em carbono é a mais produzida e é utilizada sobretudo para o fabrico de aço inoxidável. As outras variedades são utilizadas na produção de outras ligas, incluindo ligas com baixo teor em ferro. As ligas

⁴ Adaptado de <http://www.icdachromium.com/chromium-mining.php>

não ferrosas utilizam o crómio metálico, um subproduto das indústrias metalúrgica e química (Papp, 2000).

Na indústria química produz-se principalmente dicromato de sódio, que constitui a matéria-prima para a produção de outros compostos de crómio como ácido crómico, óxido de crómio e dicromato de potássio, por exemplo. (IETEG, 2005; Papp, 2000).

Na indústria refractária são produzidos materiais, tais como tijolos ou argamassas, necessários, por exemplo, para o revestimento de fornos usados no processo de fabrico de cimentos e de vidro (Papp, 2000).

O crómio é um elemento muito versátil. É usado em diversos processos industriais que dão origem a uma variedade de produtos com aplicações em objectos de uso comum, ou em áreas mais específicas como engenharia, medicina, arquitectura, pintura, transportes, têxteis, curtimento de peles, tratamento de madeiras, entre outras - Figura 3.

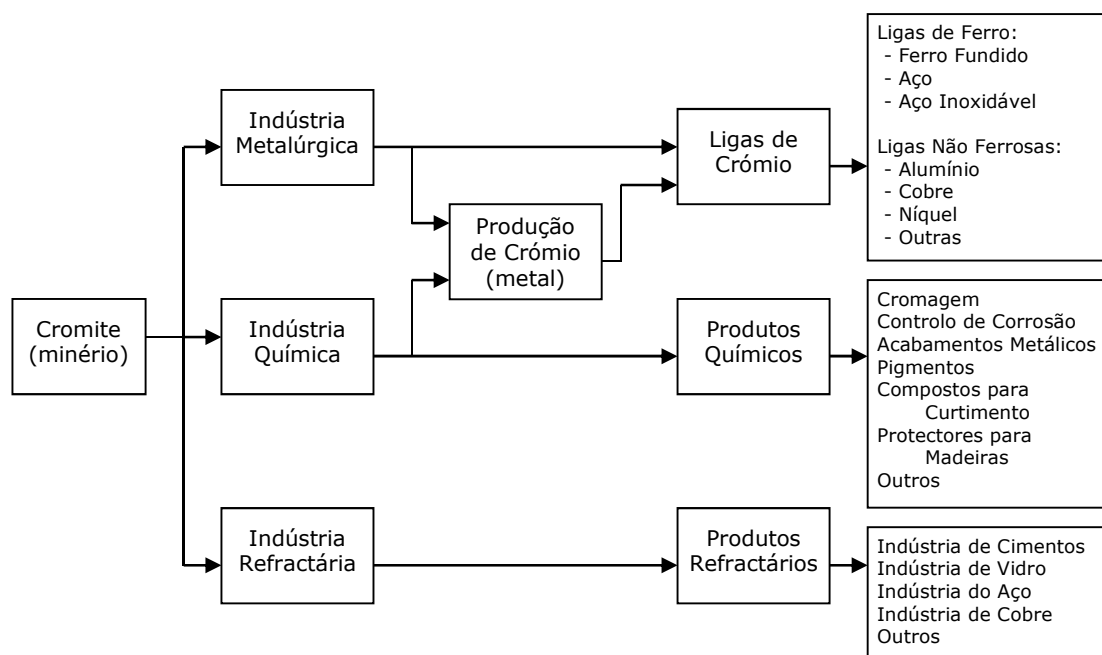


Figura 3 - Indústria do crómio.⁵

O aço inoxidável, por exemplo, por ser um material que não sofre corrosão, ser de fácil limpeza e termicamente resistente, é utilizado em ambientes que requerem cuidados especiais de higiene e de saúde. É usado em hospitais, no fabrico de utensílios para cozinhas, em bancadas, em extractores de fumos, no

⁵ Adaptado de Papp (2000).

revestimento de superfícies que estão em contacto com alimentos e em equipamentos utilizados no processamento de alimentos.

A arquitectura utiliza o aço como material estruturante e, mais recentemente, o aço inoxidável como elemento decorativo.

O aço inoxidável e as ligas de cromo-cobalto são biomateriais utilizados em implantes, nomeadamente em próteses da anca (Vieira *et al.*, 2008).

A indústria automóvel e dos transportes beneficia igualmente da utilização de ligas de cromo. As superligas (à base de níquel e de cobalto) são utilizadas na construção aeronáutica, uma vez que apresentam características que permitem operar em ambientes críticos - temperaturas elevadas e fortes condições oxidantes (Papp, 2000; ICDA, 2008).

A utilização de compostos de cromo como pigmentos é conhecida desde o século XIX. De acordo com Cruz (2004), o amarelo de cromo, $PbCrO_4$, um pigmento relacionado com a descoberta do elemento cromo, em 1797, começou a ser usado, possivelmente, entre 1804 e 1809; o verde de óxido de cromo, Cr_2O_3 , provavelmente conhecido desde 1815, foi largamente usado a partir de 1840; o verde de óxido de cromo hidratado, $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$, em Inglaterra designado por *viridian* e em França por *vert émeraude*, terá sido preparado pela primeira vez, em Paris, cerca de 1838; e o verde de cromo, $PbCrO_4 + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, com referências conhecidas a partir de 1842. Estes pigmentos ainda hoje são utilizados em pintura (Cruz, 2000), mas também em cerâmica, plásticos e acabamentos de superfícies (ICDA, 2008).

As indústrias de curtimento de peles e tinturaria e os processos de revestimento e acabamento metálico são outros exemplos onde os compostos de cromo são largamente utilizados (ICDA, 2008).

Outras aplicações incluem a fotografia - o dicromato de potássio é usado no processamento da fotografia, a cor ou a preto e branco, na preparação de banhos branqueadores (Pellegrineschi, 1978) - e o tratamento de madeiras.

As madeiras são vulneráveis a ataques de insectos ou de fungos e, por essa razão, são utilizados protectores hidrossolúveis que impedem o desenvolvimento dos organismos nocivos. Estes protectores constituem uma mistura aquosa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ e $As_2O_5 \cdot 2H_2O$ e são designados por CCA (*copper chrome arsenate*) (EURAS, 2005). Devido à

toxicidade apresentada por estes compostos, países como a Finlândia e a Noruega têm medidas restritivas quanto ao uso destes produtos (RPA, 2005).

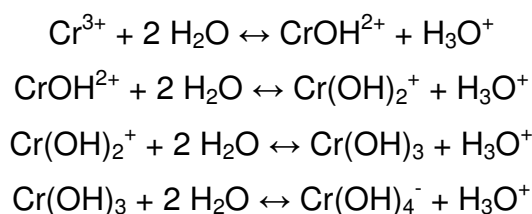
3.4 Química do crómio

O crómio pode existir em diferentes estados de oxidação (-2 a +6), mas no ambiente existe apenas em dois estados de oxidação estáveis, Cr(III) e Cr(VI). Estas duas formas apresentam características muito diferentes: carga, propriedades físico-químicas, mobilidade no ambiente, comportamento químico e bioquímico, e toxicidade. Talvez a mais notável seja o facto de Cr(III) ser considerado um elemento vestigial essencial para os organismos vivos, enquanto que Cr(VI) pode exercer efeitos tóxicos nos sistemas biológicos.

Os compostos de Cr(VI) são, regra geral, mais solúveis e, por isso, apresentam maior mobilidade quando comparados com os compostos de Cr(III).

O comportamento destas espécies depende das condições oxidantes e redutoras e do pH do meio.

Em ambientes aquosos redutores predomina a espécie Cr(III). Para valores de pH menores do que 4 surge, preferencialmente, na forma de Cr^{3+} . Aumentando o pH, o ião Cr^{3+} sofre hidrólise formando as espécies $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (em águas subterrâneas com pH entre 6 e 8, e em águas com alguma acidez) e as espécies $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (em águas subterrâneas alcalinas). Estes processos podem ser traduzidos pelas equações químicas simples:



O Cr(III) forma complexos com uma variedade grande de ligandos inorgânicos (por exemplo, OH^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , CN^- , SCN^- , F^- , Cl^-), mas também com ligandos orgânicos (ácido fúlvico e ácido cítrico). A baixa solubilidade dos compostos Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, em meios com valores de pH superiores a 4,

justifica a fraca mobilidade da forma Cr(III) e, por outro lado, justifica a fraca contribuição de Cr(III) para a concentração total do crómio nos sistemas aquáticos naturais ou contaminados (IETEG, 2004; Ware, 2003).

Em ambientes aquosos oxidantes, predomina a espécie Cr(VI), sob a forma aniónica HCrO_4^- , CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Para valores de pH entre 6 e 8 coexistem as três formas; para valores de pH elevados, predomina na forma de ião cromato, CrO_4^{2-} , e para valores baixos de pH na forma de ião dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Em condições extremas, ou seja, para valores de pH próximos de 1 surge na forma de H_2CrO_4 . Os iões fazem parte da constituição de muitos compostos de Cr(VI), que são muito solúveis e, por conseguinte, com grande mobilidade no ambiente. No entanto, os iões cromato podem formar sais pouco solúveis com cátions, tais como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . As velocidades das reacções de precipitação/dissolução, entre os iões cromato e dicromato e estes cátions, variam grandemente e dependem do pH. São particularmente importantes as reacções de dissolução, uma vez que constituem uma fonte de Cr(VI) para o ambiente (IETEG, 2004).

As principais reacções de Cr, no solo e na água, estão resumidas no ciclo do crómio - Figura 4.

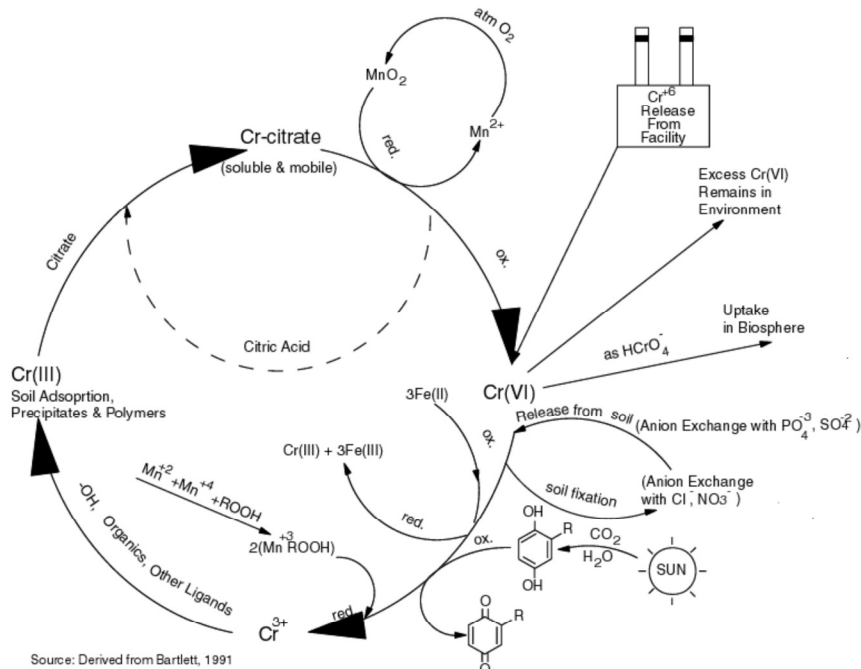
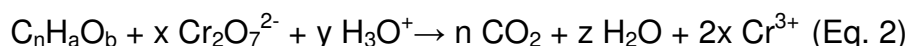


Figura 4 - Ciclo do crómio.⁶

⁶ Adaptado de <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r00005/625r00005.pdf>.

De acordo com Bartlett (1991), o Cr(VI) corresponde à forma mais oxidada, com maior mobilidade, mais reactiva e mais tóxica do crómio. Na ausência de poluição, a concentração de Cr(VI) é pequena resultando da oxidação de Cr(III), e a espécie predominante é a forma trivalente, Cr(III). Os solos e sedimentos, em contacto com o oxigénio atmosférico, reúnem as condições necessárias para que os processos de oxidação e redução possam ocorrer simultaneamente. A espécie Cr(III) pode ser oxidada a Cr(VI) por compostos oxidantes que existem no solo (dióxido de manganésio, MnO₂) - Equação 1 -, enquanto que, ao mesmo tempo, a espécie Cr (VI) pode ser reduzida a Cr(III) por MnO₂ na presença de óxido de manganésio, MnO, e de ácidos orgânicos presentes no solo – Equação 2.



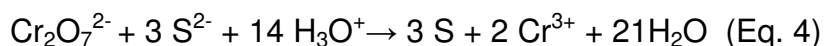
Cr(VI) é um oxidante forte e, portanto, pode ser reduzido a Cr(III) na presença de dadores de electrões.

O Fe(II) é um dos principais responsáveis na redução de Cr(VI) a Cr(III) – Equação 3.

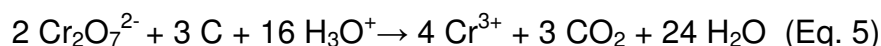


Os iões Fe²⁺ dissolvidos nos sistemas aquáticos podem ter origem em descargas de resíduos industriais, ou resultar da erosão de minerais contendo Fe(II), tais como, silicatos, magnetite, pirite, entre outros.

Também as espécies S, S²⁻, H₂S e S₂O₃²⁻ são responsáveis pela redução de Cr(VI) a Cr(III). Muitos sulfuretos são insolúveis, mas a presença de iões S²⁻ dissolvidos nos ecossistemas resulta da descarga de resíduos industriais, da decomposição de matéria orgânica e da redução de SO₄²⁻ - Equação 4.



A matéria orgânica presente no solo, sob a forma de ácido fúlvico, de ácido húmico, ou de aminoácidos, desempenha também um papel importante na redução de Cr(VI) a Cr(III) – Equação 5.



O Cr(VI) também pode sofrer redução por processos biológicos (acção de microorganismos) e por acção da luz (foto-redução).

3.5 Toxicidade e efeitos biológicos do crómio

Os metais pesados, de uma maneira geral, são tóxicos para o ser humano.

Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, o crómio, na forma Cr(VI), aparece na posição 18 na *Priority List of Hazardous Substances*⁷. Contudo, o crómio, na forma Cr(III), é reconhecido como um elemento essencial na dieta do homem e dos animais, tendo um papel importante na regulação do metabolismo da glucose (EVM, 2003; ICDA, 2007; Fraústo da Silva, 1985).

Na Tabela 3 apresenta-se um resumo contendo as fontes mais importantes de crómio, como elemento essencial para o homem, o requisito diário, o valor médio das dietas alimentares e a percentagem de absorção provável das fontes.

Elemento	Requisito diário	Ingestão diária média	Percentagem de absorção	Fontes mais importantes
Crómio	0,2 mg	0,1 mg	10	Carne, Cerveja, Farinha de trigo

Tabela 3 – Crómio como elemento essencial na dieta alimentar do homem.⁸

Na União Europeia, o cloreto de crómio (III) e o sulfato de crómio (III) são utilizados no processo de fabrico de alimentos para usos nutricionais

⁷ <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>

⁸ Adaptado de Fraústo da Silva (1985), p. 162.

específicos e de suplementos alimentares, como a vitamina K (EURAS, 2005). Nos Estados Unidos, para além daqueles sais, são largamente utilizados complexos orgânicos de crómio (picolinato de crómio e nicotinato) em suplementos alimentares e em produtos para dietas de emagrecimento (EVM, 2003).

O crómio é um constituinte natural da crosta terrestre, mas são as emissões de crómio resultantes da actividade humana as principais responsáveis pela presença deste metal pesado no ambiente (ar, solo, águas de superfície e subterrâneas). As actividades relacionadas com a galvanoplastia e com a curtição e tratamento de peles, a indústria têxtil, a indústria química e a indústria metalúrgica são as fontes antropogénicas que mais contribuem para as emissões de crómio para o ambiente (ATSDR, 2008).

As preocupações inerentes à protecção ambiental, à saúde pública e ao desenvolvimento sustentável têm culminado num enquadramento legal que tem por objectivo a prevenção e o controlo da poluição dos ecossistemas.

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

O Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. De acordo com o ponto um do artigo 6.º, «A água destinada ao consumo humano deve respeitar os valores paramétricos dos parâmetros constantes das partes I, II e III do anexo I do presente Decreto-Lei.» Para o parâmetro químico crómio é fixado o valor paramétrico de 50 µg/L.

O Decreto-Lei n.º 78/2004, de 3 de Abril, estabelece o regime de prevenção e controlo da poluição provocada por instalações responsáveis pela emissão de poluentes para a atmosfera, prevendo um regime de monitorização diferenciado em função do caudal mássico dos poluentes para os quais esteja fixado o valor limite de emissão.

A Portaria n.º 675/2009, de 23 de Junho, fixa os valores limite de emissão de aplicação geral (VLE gerais). Para o metal crómio, Cr, o valor limite é de 5 mg/m³ e para os compostos de crómio (VI), considerados substâncias cancerígenas, o valor limite de emissão é de 0,1 mg/m³.

3.5.1 Na saúde humana

Para que uma substância tenha um possível efeito adverso tem de haver uma exposição prévia a essa substância. As vias de exposição envolvem o ar, o solo, a água, ou os alimentos contaminados que atingem o organismo através da inalação, contacto cutâneo ou da ingestão. A Figura 5 mostra os mecanismos de transporte de uma substância tóxica, desde a fonte até ao receptor.

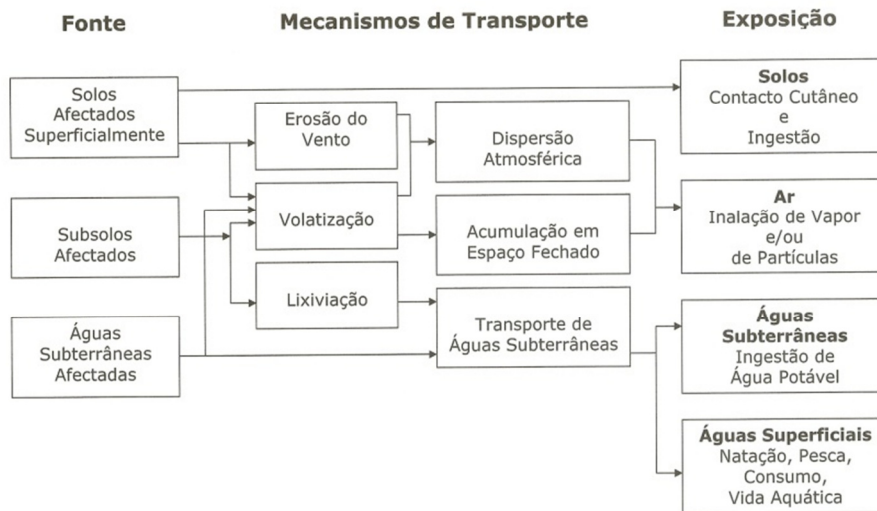


Figura 5 – Diagrama de fluxo para o transporte de matéria tóxica da fonte ao receptor.⁹

A toxicidade do crómio está relacionada com as diferentes solubilidades dos seus compostos. Os compostos de crómio (VI) são, de um modo geral, mais solúveis em relação aos compostos de crómio (III), apresentando, por isso, maior disponibilidade e mobilidade biológica. Em geral, os compostos de Cr(VI) são mais tóxicos do que os compostos de Cr(III) (ATSDR, 2008).

A *Internacional Agency for Research on Câncer* classifica o crómio (VI) como agente carcinogénico para o Homem (grupo 1) e considera que o crómio (0) e o crómio (III) não são classificáveis quanto à sua carcinogenicidade para o Homem (grupo 3) (IARC, 1990).

A exposição a compostos de crómio (VI) pode provocar problemas respiratórios, gastrointestinais, imunológicos, hematológicos e reprodutivos. Para além disso, o contacto directo com tais substâncias pode causar irritação cutânea e irritação ocular.

⁹ Adaptado de IETEG (2005), p. 218.

Os efeitos no aparelho respiratório estão directamente relacionados com a inalação destes compostos e podem manifestar-se pelo aparecimento de hemorragias nasais, rinorreias crónicas, prurido nasal, perfuração e ulceração do septo nasal, bronquites, pneumonias e diminuição da função pulmonar.

Estes efeitos têm sido observados em trabalhadores sujeitos a ambientes profissionais com níveis elevados de crómio, como o das indústrias relacionadas com a produção de cromato e dicromato, o fabrico de pigmentos, o processo electrolítico de cromagem e a produção de ligas (ATSDR, 2008).

O efeito mais problemático é o cancro do aparelho respiratório. Estudos epidemiológicos têm confirmado que a exposição prolongada a elevados níveis de Cr(VI), como a que se verifica nesses ambientes ocupacionais, é responsável pelo aumento da incidência de cancros do tracto respiratório (ICDA, 2007).

A exposição oral a crómio (VI) está associada principalmente a efeitos gastrointestinais. A ingestão de doses letais pode provocar vómitos, cólicas abdominais, úlceras, diarreias, hemorragias e necroses (ATSDR, 2008).

O sistema imunitário também pode ser afectado quando há uma exposição a compostos de Cr(VI). A sensibilização a estes agentes tóxicos pode ocorrer por ingestão, inalação ou contacto dérmico, provocando reacções alérgicas, como dermatites ou asma (ATSDR, 2008).

Estudos realizados com animais têm confirmado que a exposição a compostos de Cr(VI) tem efeitos adversos no sistema hematológico (anemia) e no sistema reprodutivo (fertilidade e desenvolvimento de crias) (ATSDR, 2008; ICDA, 2007).

A toxicidade do crómio metálico e dos compostos de crómio (III), pelas vias de exposição convencionais, é baixa. O Cr(III) é fracamente absorvido pelo organismo, devido à sua baixa solubilidade e, conseqüentemente, menor mobilidade biológica (ICDA, 2007).

Alguns compostos de Cr(III) são irritantes e a exposição a estas substâncias, por inalação ou por contacto dérmico, pode originar reacções alérgicas nos sistemas respiratório e imunitário (ATSDR, 2008; ICDA, 2007).

O *National Institute for Occupational Health and Safety* recomenda uma exposição limite de 0,005 mg/m³ para o Cr(VI); para os compostos de Cr(II) e

Cr(III) uma exposição limite de $0,5 \text{ mg/m}^3$; e para Cr(0) um valor limite de $1,0 \text{ mg/m}^3$, para 8 horas de trabalho, 40 horas por semana (NIOSH, 2007).

A nível nacional, o Decreto-Lei nº 305/2007, de 24 de Agosto, estabelece a lista de agentes químicos sujeitos a valores limite de exposição profissional com carácter indicativo. Para «cromo metálico, compostos inorgânicos de cromo (II) e compostos inorgânicos de cromo (III) (insolúveis), o valor limite, em relação a um período de referência de oito horas, é 2 mg/m^3 ».

3.5.2 No ambiente

Processos naturais como a erosão e a lixiviação de minerais contribuem para a presença de cromo no ar, no solo e na água. As indústrias de cromo, assim como as combustões (gás natural, óleos, carvão) e os incêndios florestais, são os principais responsáveis pela emissão de cromo para a atmosfera (IPCS, 1988).

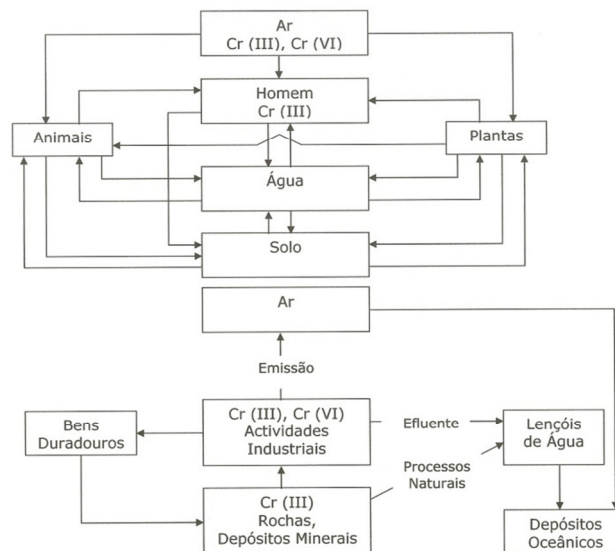


Figura 6 - Ciclo do cromo no ambiente.¹⁰

A toxicidade do cromo depende da forma química em que se apresenta. No estado trivalente, os compostos de cromo apresentam, como já foi referido, baixa solubilidade e, por isso, são praticamente inertes. Por outro lado, podem

¹⁰ Adaptado de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm#PartNumber:3>

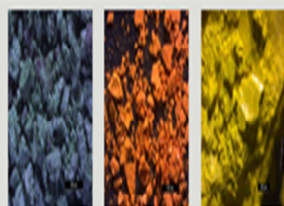
formar complexos relativamente estáveis com espécies orgânicas presentes na água e no solo, limitando a sua bio-disponibilidade. Assim, a maioria dos compostos com Cr(III) são insolúveis, fracamente absorvidos e não bio-acumuláveis através da cadeia alimentar.

A presença de compostos com Cr(VI) na Natureza é, como já foi referido, resultado de actividades antropogénicas. Os efeitos ambientais de Cr(VI) devem-se, sobretudo, a duas características: fácil mobilidade e um poderoso agente oxidante.

Cr(III) é um elemento importante para a nutrição do homem e dos animais, mas não é essencial para a nutrição das plantas (Ware, 2003).

A toxicidade do crómio para as plantas depende, mais uma vez, do seu estado de valência, sendo a forma Cr(VI) a mais tóxica. Os efeitos tóxicos do crómio afectam o crescimento e desenvolvimento das plantas, incluindo o processo de germinação, crescimento de raízes, caule e folhas. O crómio interfere nos processos fisiológicos das plantas como a fotossíntese e a nutrição, e pode provocar alterações metabólicas afectando, por exemplo, a produção de pigmentos como a clorofila (Shanker *et al.*, 2005).

O crómio afecta a actividade dos microrganismos. Os efeitos negativos estão relacionados com a facilidade de difusão da espécie Cr(VI) através da membrana celular dos organismos procarióticos e eucarióticos. Esta mobilidade não se verifica com a espécie Cr(III) e, por isso, é menos tóxica para os microrganismos (Ware, 2003).



CAPÍTULO 4
Resíduos químicos laboratoriais
Compostos de Crómio

4.1 Conceito de resíduo

Toda a actividade, quer antropogénica quer natural, gera resíduos. Esta situação traduz-se, inevitável e progressivamente, em impactos negativos e irreversíveis no meio ambiente.

Mas, o que se entende por resíduos?

Não se pretende, neste trabalho, fazer uma análise comparativa e detalhada do suporte legislativo, que é bastante complexo. No entanto, é possível constatar que, a nível comunitário e internacional, são várias as formulações.

A Organização das Nações Unidas (ONU) define resíduos como substâncias ou objectos que são depositados, ou que haja intenção de o fazer, ou que tal seja imposto, por força da legislação nacional (Artigo 2, Convenção de Basileia).

No âmbito da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), resíduos são substâncias ou objectos, com excepção de materiais radioactivos sujeitos a outros sistemas de controlo internacionais, que são depositados ou estejam a ser recuperados, ou que haja intenção de depositar ou de recuperar, ou que tal seja requerido por disposições legais nacionais (Decisão do Conselho C (2001) /107 Final). Entende-se, ainda, por resíduos perigosos (a) os materiais que pertençam a qualquer categoria incluída no Anexo 1 da referida Decisão, a menos que tenham alguma das características descritas no Anexo 2 da mesma Decisão, e (b) materiais que não sejam abrangidos pela alínea anterior, mas que sejam definidos ou considerados resíduos perigosos, pela legislação interna das partes ligadas à exportação, importação ou trânsito.

A União Europeia (EU) define resíduos como quaisquer substâncias ou objectos de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou obrigação de se desfazer (Directiva n.º 2008/98/CE), e resíduos perigosos como os resíduos que apresentem uma ou mais das características de perigosidade enumeradas no Anexo III da Directiva n.º 2008/98/CE.

Em Portugal, o Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, estabelece o regime geral de gestão de resíduos. Na alínea u) do artigo 3.º define-se «Resíduo» como qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz

ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos (publicada na Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março) ou outros, conforme descrito nas subalíneas (i a xvi) daquele artigo.

Na alínea cc) do mesmo artigo, entende-se por «Resíduo perigoso» o resíduo que apresente, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na Lista Europeia de Resíduos.

Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) , resíduos perigosos são substâncias com propriedades perigosas, ou potencialmente nocivas para a saúde humana ou para o ambiente. A base de legislação neste domínio é o *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA) e, neste contexto, um resíduo considerado perigoso obedece a um dos critérios seguintes:

(a) consta de uma lista de produtos químicos identificados como perigosos¹¹;

(b) apresenta pelo menos uma das características seguintes: inflamabilidade, corrosividade, reactividade e toxicidade¹².

Em qualquer dos casos, a abordagem a esta problemática vai sempre no sentido de clarificar conceitos e de implementar medidas relativas à prevenção, redução, recuperação, reciclagem e eliminação, que minimizem o impacto negativo da produção e da gestão de resíduos na saúde humana e no ambiente.

Numa perspectiva conceptual e idealística, poderia dizer-se que o melhor resíduo é o que nunca chegou a ser formado (Oliveira, 2009).

¹¹ <http://www.epa.gov/waste/hazard/wastetypes/listed.htm>

¹² <http://www.epa.gov/waste/hazard/wastetypes/characteristic.htm>

4.2 Lista Europeia de Resíduos

A Lista Europeia de Resíduos (LER) é uma lista harmonizada de resíduos em matéria de identificação e de classificação, publicada no Anexo I da Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março.

Os diferentes tipos de resíduos incluídos na lista são totalmente definidos pelo código de seis dígitos para os resíduos e, respectivamente, de dois e quatro dígitos para os números dos capítulos e subcapítulos. O código referente ao capítulo identifica a fonte geradora do resíduo.

Os resíduos laboratoriais objecto deste estudo (resíduos laboratoriais de crómio) integram-se no capítulo 06 – Resíduos de processos químicos inorgânicos e nos subcapítulos 06 03 – Resíduos do fabrico, formulação, distribuição e utilização de sais e suas soluções e de óxidos metálicos, e 06 04 – Resíduos contendo metais não abrangidos em 06 03. São resíduos que apresentam os códigos:

- 06 03 13* - Sais no estado sólido e em solução contendo metais pesados;
- 06 03 15* - Óxidos metálicos contendo metais pesados;
- 06 04 05* - Resíduos contendo outros metais pesados.

De acordo com o n.º 4 do n.º 2 da citada portaria, entende-se por «metais pesados» qualquer composto de antimónio, arsénio, cádmio, crómio (VI), cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selénio, telúrio, tálio e estanho, ou estes materiais na forma metálica, desde que classificados como substâncias perigosas. De igual forma, o n.º 1 do n.º 3 estabelece que os resíduos indicados com asterisco (*) são considerados resíduos perigosos.

4.3 Origem do crómio nos resíduos laboratoriais

4.3.1 Em contexto de sala de aula

Os programas de Física e Química A, 10º e 11º anos de escolaridade, propõem as tarefas a executar e o material e equipamento necessário para cada actividade laboratorial. Estas propostas não são vinculativas, ou seja, o professor pode optar pela utilização de outros materiais e equipamentos, nomeadamente, outros reagentes, tendo em conta os recursos disponíveis na

escola, entre outros aspectos. Para além destas actividades de carácter obrigatório, o professor pode incluir na sua planificação a realização de outros trabalhos prático-laboratoriais.

Os manuais escolares, que, regra geral, estão estruturados em função dos programas, sugerem as mesmas actividades laboratoriais, sendo comum a apresentação de imagens e esquemas referentes às actividades. Essas imagens são, normalmente, muito apelativas, mas podem ser contraditórias.

Um exemplo típico refere-se à preparação de soluções aquosas a partir do soluto sólido. Sugere-se a utilização de tiosulfato de sódio penta-hidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, um sólido branco, que dissolvido em água produz uma solução incolor. Num manual escolar, a introdução à actividade laboratorial vem ilustrada com a seguinte imagem - Figura 7:



Figura 7 - Balões volumétricos ou balões de diluição.¹³

As cores são deslumbrantes, a curiosidade dos alunos é muita e a expectativa de fazer é grande!

No laboratório, é prática comum a preparação de soluções aquosas a partir do soluto sólido e por diluição, utilizando reagentes com cores - sulfato de cobre (II) penta-hidratado, cromato de potássio, dicromato de potássio, permanganato de potássio. Sob o ponto de vista dos alunos, a actividade para além de ser mais cativante, proporciona uma melhor compreensão do processo de diluição.

Os reagentes contendo o elemento crómio, disponíveis no Laboratório de Química da Escola Secundária de Camões, são os seguintes: cromato de potássio, cromato de chumbo (II), dicromato de potássio, dicromato de sódio,

¹³ Paiva *et al.* (2008), p. 206.

dicromato de amónio, cloreto de crómio (III), nitrato de crómio (III), óxido de crómio (III), óxido de crómio (VI), sulfato de crómio (III) e potássio.

Utilizados regularmente são apenas três - cromato de potássio, dicromato de potássio e dicromato de amónio -, em actividades laboratoriais que envolvem a preparação de soluções aquosas (cromato de potássio e dicromato de potássio), o estudo de factores que alteram o estado de equilíbrio de um sistema (cromato de potássio e dicromato de potássio) e o estudo da energia das reacções (dicromato de amónio):

- Preparação de soluções aquosas

As aulas laboratoriais funcionam por turnos e com os alunos divididos em grupos. Em cada turno são preparadas as seguintes soluções:

$$V = 100 \text{ cm}^3 \text{ e } [\text{K}_2\text{CrO}_4] = 0,10 \text{ moldm}^{-3} \text{ (solução 1)}$$

$$V = 100 \text{ cm}^3 \text{ e } [\text{K}_2\text{CrO}_4] = 0,05 \text{ moldm}^{-3} \text{ (solução 2)}$$

$$V = 100 \text{ cm}^3 \text{ e } [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,10 \text{ moldm}^{-3} \text{ (solução 3)}$$

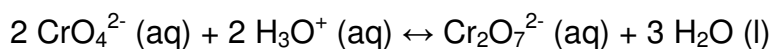
$$V = 100 \text{ cm}^3 \text{ e } [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,05 \text{ moldm}^{-3} \text{ (solução 4)}$$

No total são produzidos, por turma, resíduos contendo uma massa de Cr(VI) de 4,68 g, de acordo com os cálculos apresentados no Anexo IA.

- Estudo de factores que alteram o estado de equilíbrio de um sistema

Nesta actividade é colocada a seguinte questão: como pode um sistema evoluir quando se faz variar a concentração?

O equilíbrio em estudo é traduzido pela equação química seguinte:



A evolução deste equilíbrio é muito fácil seguir uma vez que o ião cromato (CrO_4^{2-}) confere uma cor amarela intensa às soluções e o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) uma cor laranja intensa - Figura 8. Fazendo variar a concentração de pelo menos um dos componentes da mistura reaccional, a reacção progride no sentido de contrariar a variação provocada. Isto consegue-se adicionando, gota a gota, solução ácida ou solução alcalina.

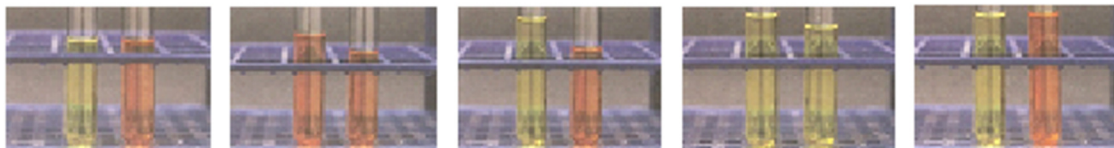
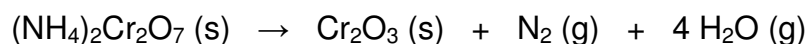


Figura 8 – Efeito da variação da concentração no equilíbrio cromato/dicromato.¹⁴

Esta actividade pode utilizar as soluções preparadas na actividade anterior. Acontece que a actividade anterior insere-se no programa do 10^o ano e esta faz parte do programa de 11^o ano. Quer isto dizer que pode haver necessidade de preparar novas soluções. A actividade é realizada em pequena escala e, por isso, não implica um gasto de reagentes elevado, mas não deixa de produzir resíduos contendo Cr(VI).

- Estudo da energia das reacções

A reacção de decomposição do dicromato de amónio, traduzida pela equação química:



é designada por vulcão químico devido ao efeito espectacular de luz e projecção de matéria. Esta reacção liberta uma quantidade de energia considerável. É por esta razão que habitualmente é realizada como exemplo de uma reacção exotérmica.

O dicromato de amónio decompõe-se em óxido de crómio (III), uma substância sólida e de cor verde-escuro. Simultaneamente, formam-se azoto e vapor de água que projectam os flocos de óxido de crómio (III).

Numa actividade de demonstração da reacção em causa (Figura 9), a massa de óxido de crómio formada foi de 2,50 g, correspondendo 1,71 g a crómio na forma de Cr(III), de acordo com os cálculos efectuados (Anexo IB).

¹⁴ Magalhães (2008), p. 53.



Figura 9 - Vulcão químico e resíduos de Cr_2O_3 produzidos.¹⁵

4.3.2 Outras aplicações

Integrada no Plano Anual de Actividades, “Dias Abertos” é uma iniciativa promovida pela escola e que tem como objectivos dar conta à comunidade educativa da actividade desenvolvida e abrir as portas da escola ao exterior, convidando as escolas vizinhas a participarem neste evento.

As acções desenvolvidas englobam demonstrações experimentais; visitas aos espaços didácticos; visitas aos laboratórios; visita ao Museu Escola; conferências de divulgação científica, cultural e pedagógica; actividades culturais; actividades desportivas; exposições; divulgação dos Cursos Profissionais e Tecnológico.

O grupo curricular de Física e Química participou nesta actividade apresentando um conjunto de experiências interactivas, dinamizadas pelos alunos.

Uma das experiências realizadas e com grande sucesso foi o vulcão químico, ilustrado na Figura 10.

Nesta actividade foi produzida uma massa total de óxido de crómio (III), Cr_2O_3 , de 142,70 g, em que 97,63 g corresponderam à massa de crómio, na forma de Cr(III), de acordo com os cálculos apresentados no Anexo IC.

¹⁵ Laboratório de Química – Ano Lectivo 2009/2010 – Escola Secundária de Camões.



Figura 10 – Vulcão químico.¹⁶

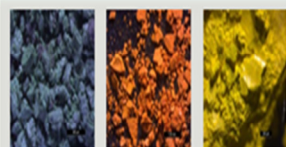
4.4 Recolha de resíduos

Nas actividades realizadas ao longo deste ano, fez-se a recolha continuada e selectiva de resíduos contendo crómio, com o objectivo de demonstrar que as quantidades produzidas não são de todo desprezáveis. Na Figura 11 apresentam-se algumas embalagens utilizadas para esse fim, devidamente identificadas.



Figura 11 – Embalagens com resíduos de crómio, resultantes das actividades realizadas durante o ano lectivo.

¹⁶ Dias Abertos – Departamento de Física e Química - Escola Secundária de Camões - 2009/2010.



CAPÍTULO 5
Recuperação e Valorização de Resíduos

5.1 Introdução

Os resíduos químicos contendo crómio, produzidos nos laboratórios de ensino de nível secundário, constituíram o ponto de partida para o desenvolvimento de actividades com carácter laboratorial.

Estas actividades visam, em primeiro lugar, reduzir a toxicidade dos resíduos. Pretende-se, assim, converter o crómio na forma hexavalente, Cr(VI), a forma mais tóxica para o meio ambiente e para a saúde humana, na forma trivalente, Cr(III), menos tóxica. Por outro lado, pretende-se também dar alguma utilidade ao resíduo, ou seja, olhar para o resíduo numa perspectiva de recuperação e de valorização.

Foram vários os aspectos que nortearam a selecção de actividades aqui apresentadas.

As actividades seleccionadas estão enquadradas na componente de Química do programa de Física e Química A - 11^º ano e no programa de Química – 12^º ano.

A opção por actividades laboratoriais organizadas em torno de uma questão-problema procurou ser uma aproximação às realidades vividas na indústria e na investigação: procurar resposta a uma determinada questão, organizando um procedimento, recolhendo dados, analisando-os e ponderando sobre as conclusões a tirar.

Houve a preocupação em escolher actividades que fossem representativas de aprendizagens estruturantes preconizadas nos programas, nomeadamente, no que diz respeito à natureza das reacções químicas que podem ocorrer (reacções de ácido-base, de oxidação-redução e de precipitação) e modelos interpretativos (equilíbrio químico). Por outro lado, houve a intenção de escolher actividades que dessem oportunidade aos alunos de utilizar, de valorizar e de consolidar conhecimentos anteriormente adquiridos.

Houve também a preocupação em seleccionar actividades que fossem promotoras de inter e de transdisciplinaridade.

Os recursos disponíveis num laboratório de nível secundário constituíram um aspecto determinante. As actividades seleccionadas prevêem o recurso a material e equipamento de laboratório de uso corrente.

Por último, mas não menos importante, a segurança em laboratório, vista numa perspectiva de protecção pessoal, protecção do ambiente de trabalho e do ambiente em geral, é uma questão recorrente e que esteve sempre presente.

As actividades objecto deste estudo foram experimentadas em laboratório. Na secção seguinte são apresentados os resultados obtidos.

5.2 Actividades laboratoriais testadas

As actividades de laboratório testadas foram organizadas em três grupos. O primeiro grupo diz respeito às actividades que envolvem a redução de Cr(VI) a Cr(III), seguida de precipitação de Cr(III). O grupo seguinte contempla as actividades relacionadas com processos de protecção contra a corrosão e, por último, as actividades referentes à síntese de pigmentos.

As peças de zinco e de chumbo utilizadas nas várias actividades, bem como os precipitados obtidos, foram sujeitos a análise morfológica e química, utilizando o microscópio electrónico de varrimento do Laboratório HERCULES – Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda, da Universidade de Évora (Figura 12).



Figura 12 – Microscópio electrónico de varrimento, Laboratório HERCULES - Universidade de Évora.

A microscopia electrónica de varrimento acoplada com um detector de raios X de dispersão de energia (SEM-EDS) é uma poderosa técnica de caracterização à escala microscópica de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos. A quantidade e a qualidade das informações que são obtidas a partir de detectores adequados permitem realizar imagens de morfologia, da composição (de acordo com o número atómico), da estrutura cristalina e da variação da composição elementar.

A crescente utilização do SEM deve-se fundamentalmente às facilidades operacionais de utilização, destacando-se a pequena quantidade de amostra que é possível analisar e a sua reduzida preparação, e a qualidade e a quantidade de informação obtida. Salienta-se ainda a observação, com elevada resolução numa vasta gama de ampliações, de amostras com superfícies bastante irregulares e de topografia complexa.

No microscópio electrónico de varrimento o feixe de radiação é um feixe de electrões que é focado num ponto da amostra através das lentes electromagnéticas do microscópio. A interacção do feixe de electrões com a amostra gera um conjunto de sinais em que se contam electrões secundários, electrões retrodifundidos, raios X, etc. Estes sinais podem ser medidos por detectores apropriados, respectivamente para electrões de baixa energia (electrões secundários), de alta energia (electrões retrodifundidos), e raios X.

Neste trabalho recorreu-se a um microscópio electrónico de varrimento da marca HITACHI modelo 3700N acoplado a um espectrómetro BRUKER que permitiu obter imagens da morfologia dos compostos sintetizados e da sua composição elementar.

O procedimento experimental para cada actividade testada, bem como os cálculos efectuados são apresentados no Anexo II.

Foram ainda testadas duas actividades que ilustram a aplicação de pigmentos em cerâmica e em pintura a óleo.

5.2.1 Redução de Cr(VI) a Cr(III) e Precipitação de Cr(III)

• Introdução

A precipitação é um processo químico que pode ser utilizado para remover metais pesados. A partir do momento em que os metais precipitam e formam sólidos suspensos, podem facilmente ser removidos através de operações de decantação e de filtração.

A sua vantagem assenta na simplicidade do processo e no facto de requerer reagentes e material de laboratório comuns.

A técnica parte do princípio da generalidade dos hidróxidos de metais pesados serem, em regra, pouco solúveis em solução aquosa. A precipitação de metais depende essencialmente de dois factores: concentração do catião metálico em solução e pH da solução.

A Figura 13 ilustra o diagrama de solubilidade teórica do hidróxido de crómio (III) em função do pH.

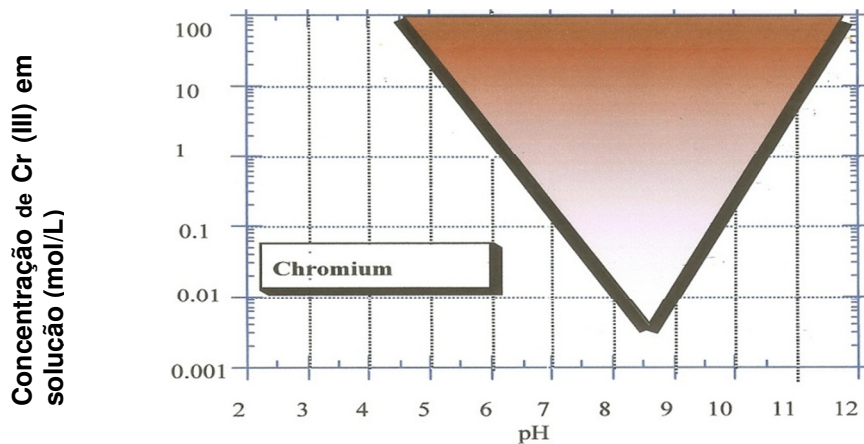


Figura 13 – Diagrama de solubilidade teórica para o hidróxido de crómio (III), em função do pH da solução.¹⁷

A precipitação só ocorre se as condições de operação - pH e concentração do catião metálico - coincidirem com a área limitada pelas duas rectas, designada por região de precipitação (zona sombreada). O vértice definido pela intersecção das duas rectas corresponde à concentração mínima do catião metálico necessária para que ocorra precipitação (Ayres, 1994).

Como o Cr(VI) não precipita directamente com a adição de iões hidróxido, é necessário recorrer a um agente redutor para converter Cr(VI) em Cr(III), mais

¹⁷ Adaptado de Ayres (1994), p. 12.

facilmente precipitável. Os agentes redutores de Cr(VI) normalmente utilizados são o sulfato de ferro (II) (FeSO_4), o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), o sulfito de bário (BaSO_3), o etanol, entre outros.

Após a redução, o Cr(III) resultante forma hidróxidos pouco solúveis ($K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3,0 \times 10^{-29}$, a 25 °C) (Chang, 1994) que precipitam na solução. Os agentes precipitantes mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH), de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o óxido de cálcio (CaO).

- **Agentes Redutores**

Foram testadas três actividades usando agentes redutores diferentes: sulfato de ferro (II), FeSO_4 (Ensaio 1); metabissulfito de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, ou hidrogenossulfito de sódio, NaHSO_3 , (Ensaio 2); e tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Ensaio 3).

- **Agente precipitante**

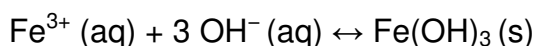
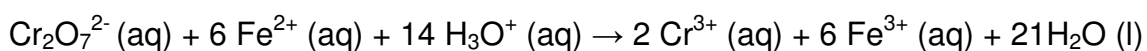
Nas actividades levadas a cabo usou-se hidróxido de sódio, NaOH , como agente precipitante. Em qualquer situação, a adição de hidróxido de sódio ocorreu até o pH da solução apresentar um valor próximo de 8 (estimado com papel indicador), conforme sugere o diagrama de solubilidade teórica para o hidróxido de crómio (III).

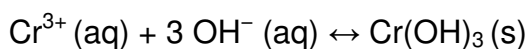
- **Resíduo utilizado**

Solução aquosa de dicromato de potássio, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$.

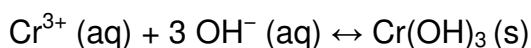
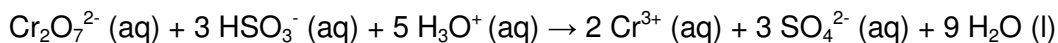
- **Equações químicas**

ENSAIO 1 – Sulfato de Ferro (II)

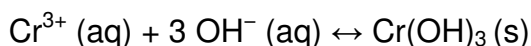
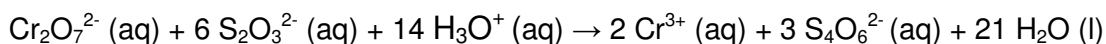




ENSAIO 2 – Hidrogenossulfito de sódio



ENSAIO 3 – Tiosulfato de sódio



• **Resultados obtidos**

Os resultados obtidos, em cada ensaio, estão resumidos nas Tabelas seguintes (4, 5 e 6) e ilustrados nas Figuras 14,15 e 16.

ENSAIO 1				
Agente redutor	Volume de resíduo (cm³)	Agente precipitante	Valor de pH	Massa de precipitado (g)
FeSO ₄	20,0	NaOH	8	0,76

Tabela 4 – Resultados do ensaio 1.



Figura 14 – Precipitado misto de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, após secagem.

ENSAIO 2				
Agente redutor	Volume de resíduo (cm^3)	Agente precipitante	Valor de pH	Massa de precipitado (g)
$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	20,0	NaOH	8	0,14

Tabela 5 – Resultados do ensaio 2.



Figura 15 – Precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

ENSAIO 3				
Agente redutor	Volume de resíduo (cm ³)	Agente precipitante	Valor de pH	Massa de precipitado (g)
S ₂ O ₃ ²⁻	20,0	NaOH	8	0,17

Tabela 6 – Resultados do ensaio 3.

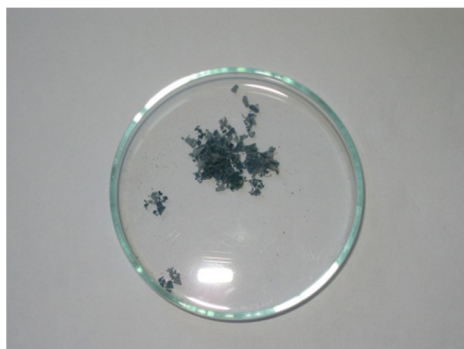


Figura 16 – Precipitado de Cr(OH)₃.

- **Caracterização química dos precipitados**

A análise das amostras por microscopia electrónica de varrimento permitiu obter a imagem da morfologia de cada amostra, bem como do espectro referente à sua composição química – Figuras 17, 18 e 19.

ENSAIO 1 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$

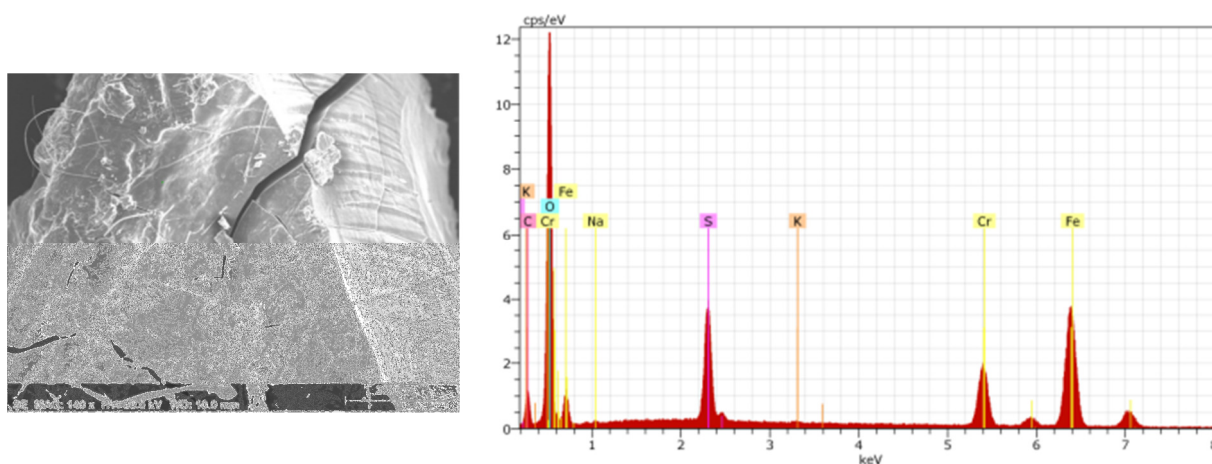


Figura 17 – Micrografia em modo de elétrons secundários e espectro de EDS do precipitado misto de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

ENSAIO 2 - $\text{Cr}(\text{OH})_3$

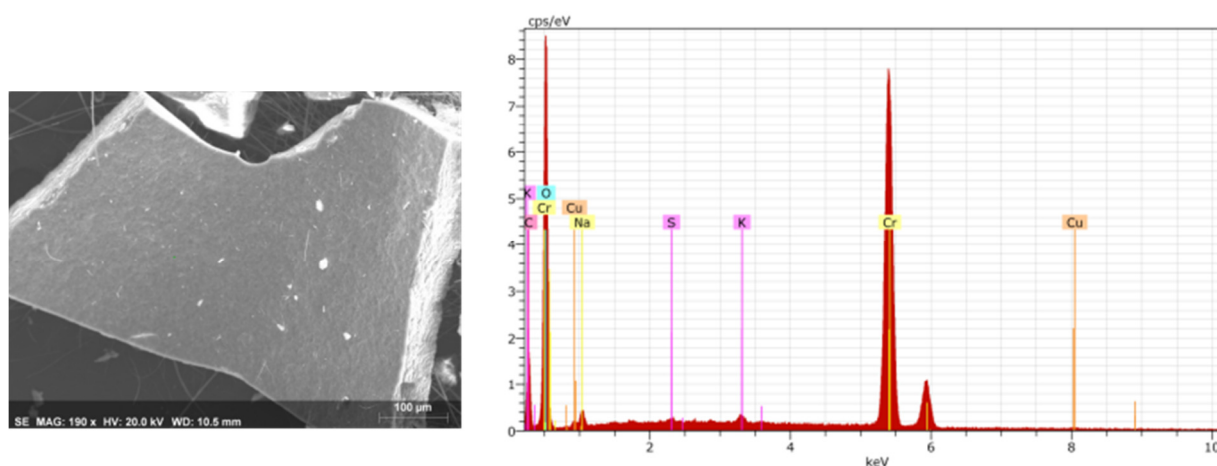


Figura 18 - Micrografia em modo de elétrons secundários e espectro de EDS do precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

ENSAIO 3 - Cr(OH)₃

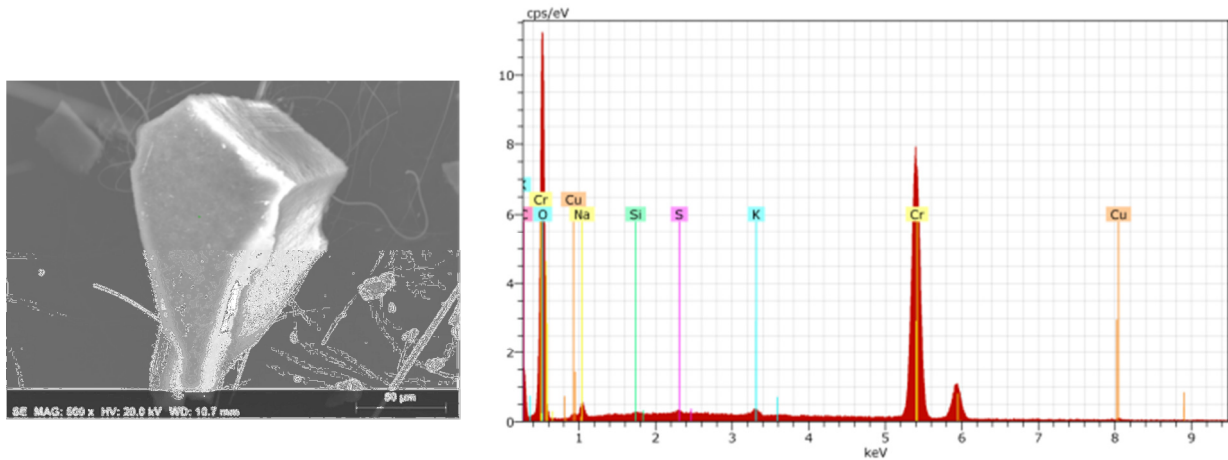


Figura 19 - Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do precipitado de Cr(OH)₃ obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

• Discussão dos resultados

Os resultados estão de acordo com o que era esperado.

Relativamente ao ensaio 1, o precipitado constituía uma mistura de hidróxido de ferro (III) e de hidróxido de crómio (III), confirmado pela análise efectuada no microscópio electrónico de varrimento. Quanto aos ensaios 2 e 3, o precipitado obtido nos dois casos foi hidróxido de crómio (III), comprovado também pela análise microscópica.

O rendimento da reacção nos três casos foi diferente. No ensaio 1 obteve-se um rendimento de cerca de 89%, no 2º ensaio o rendimento foi de 67% e, no último ensaio, foi de 81%.

A partir do rendimento da reacção foi possível avaliar a massa de Cr(VI) convertida em Cr(III). Considerando que as amostras de resíduo continham, cada uma, 0,104 g de crómio na forma de Cr(VI), estimou-se, para o caso dos ensaios 2 e 3, uma massa de 0,069 g e de 0,084 g, respectivamente. Para o ensaio 1, a avaliação não foi possível uma vez que o precipitado obtido era uma mistura de hidróxidos de ferro (III) e de crómio (III).

5.2.2 Protecção contra a corrosão

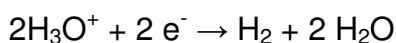
- **Introdução**

A corrosão, a temperaturas que não sejam extremamente elevadas, define-se como a deterioração de metais por um processo electroquímico (Chang, 1994). É um fenómeno resultante de processos anódicos e catódicos, que, em meio aquoso, podem genericamente ser representados pelas seguintes reacções:

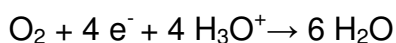


O processo catódico depende do pH do meio, bem como da presença ou não de O_2 :

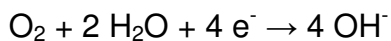
Em meio ácido e na ausência de O_2 , ocorre a reacção:



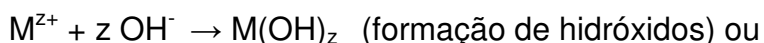
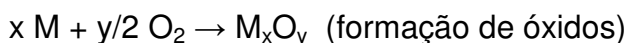
Em meio ácido e na presença de O_2 ocorre a redução de O_2 :



Em meio neutro ou básico o processo de redução é representado por:



As condições do meio (pH, agentes agressivos, temperatura, humidade, etc.) se, por um lado, contribuem para o início da corrosão, por outro contribuem para a travar. As condições ambientais podem conduzir à formação de óxidos/hidróxidos ou sais pouco solúveis, processos genericamente representados por:



Quando ocorre a formação da camada de óxido/hidróxido ou de outros compostos sólidos, passa-se, em geral, da corrosão activa para o estado de passivação (Fonseca, 2010).

Os problemas associados à corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas actividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística; nos meios de transporte aéreo, ferroviário, rodoviário, marítimo; em sistemas de telecomunicações; em obras de arte, como monumentos e esculturas (Gentil, 2007).

A protecção de um metal contra a corrosão pode ser feita através de modificação do meio, de protecção catódica, de protecção anódica ou de revestimentos (Fonseca, 2010).

A modificação do meio pode ser conseguida pela remoção do oxigénio e de outros gases agressivos, pela remoção de iões oxidantes (Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc.), ou pela adição de inibidores de corrosão (Gentil, 2007; Fonseca, 2010).

Na protecção catódica, um outro metal, mais reactivo, pode ser colocado em contacto eléctrico com o metal que se pretende proteger da corrosão. O metal mais reactivo comportar-se-á como ânodo (ânodo sacrificial) da célula electroquímica, forçando o outro metal a funcionar como cátodo. Em alternativa, o metal a proteger pode ser ligado ao terminal negativo de uma fonte de alimentação, que funciona de um modo controlado, de modo a torná-lo um cátodo (protecção catódica por corrente impressa). Em qualquer destes casos é evitada a oxidação do próprio metal e favorecida a redução de outros componentes químicos do sistema (por exemplo, da própria água).

Na protecção anódica, pelo contrário, o metal é intencionalmente oxidado em condições cuidadosamente controladas para que se forme uma camada fina e aderente de óxido na sua superfície. Esta camada impede qualquer oxidação posterior (Reger, 1997).

Os revestimentos actuam criando uma camada que impede o contacto do ar ou do electrólito com a superfície metálica. Podem ser compostos orgânicos - óleos, tintas, vernizes ou polímeros -, ou inorgânicos - revestimentos metálicos, como é o caso do zinco (processo designado de galvanização), do estanho ou do níquel, ou revestimentos não metálicos inorgânicos, como por exemplo, os esmaltes, vidros, cimentos e porcelanas, óxidos, etc. (Gentil, 2007).

5.2.2.1 Electrodeposição de crómio sobre um objecto de chumbo

A electrólise é o processo no qual a energia eléctrica é usada para forçar a ocorrência de uma reacção química não espontânea (Chang, 1994).

Vários processos industriais utilizam a electrólise como método para obtenção de substâncias - preparação industrial de sódio e de cloro através da electrólise de cloreto de sódio fundido, extracção do alumínio do minério bauxite, por exemplo -, mas também como método para reciclagem de substâncias - purificação e recuperação de alumínio e de cobre – e, ainda, como método para produção de revestimentos protectores ou decorativos – anodização do alumínio, niquelagem do cobre, cromagem (Chang, 1994; Reger, 1997).

A electrodeposição, ou seja, a deposição de uma fina película de metal na superfície de um objecto, constitui uma importante aplicação prática da electrólise na recuperação de crómio de resíduos laboratoriais. O crómio é frequentemente usado para revestir superfícies de ferro e de aço para melhorar a aparência e proteger o objecto da corrosão.

A electrólise é efectuada numa célula electroquímica que, esquematicamente, se pode representar como na Figura 20.

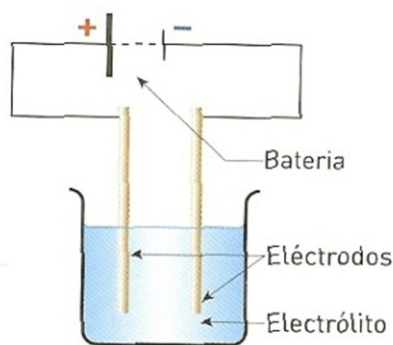


Figura 20 - Célula electroquímica.¹⁸

A célula é constituída por dois eléctrodos, ligados a uma bateria e mergulhados numa solução de electrólito ou numa substância no estado líquido. A função da bateria é fornecer electrões ao cátodo - o eléctrodo ligado ao pólo negativo da bateria - e aceitar electrões do ânodo - o eléctrodo ligado ao pólo

¹⁸ Simões *et al.* (2009), p.89.

positivo da bateria. No cátodo ocorre a reacção de redução e no ânodo ocorre a reacção de oxidação, quando a diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos é suficiente para provocar estas reacções.

Deposição de crómio sobre um objecto de chumbo a partir da electrólise de uma solução aquosa de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$.

É possível prever que na electrólise de uma solução aquosa de dicromato de potássio ocorram as seguintes reacções de eléctrodo:

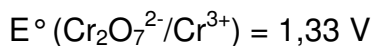
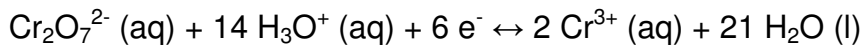
Ânodo - Grafite

A oxidação da água e consequente libertação de oxigénio:

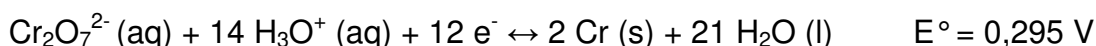


Cátodo - Chumbo

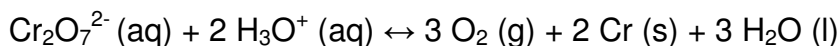
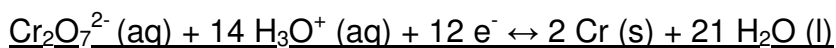
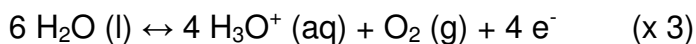
A redução das espécies $Cr_2O_7^{2-}$ e Cr^{3+} e consequente deposição de crómio sobre o eléctrodo de chumbo, desprezando qualquer diferença entre este e o crómio metálico:



Reacção de redução global:



A reacção da célula esperada nesta electrólise é:



e o potencial padrão da célula, $E^\circ_{célula}$, é:

$$E^\circ_{célula} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ânodo}$$

$$E^\circ_{célula} = 0,295 - 1,23$$

$$E^\circ_{célula} = - 0,935 V$$

Isto significa que seria necessário aplicar um valor de potencial superior a 0,935 V, proveniente de uma fonte externa, para provocar a reacção, se as condições fossem as padrão, ou seja, concentração unitária (1 mol/dm^3) de todos os solutos presentes e todos os gases à pressão de 1 atm (Chang, 1994). Experimentalmente, esta situação raramente se verifica e, na prática, é ainda necessário atender a outros factores, que condicionam o desenvolvimento e progressão de um processo de eléctrodo, e que em última análise determinam o valor da tensão a ser aplicada (Reger, 1997). Considerando o caso simples das condições padrão serem obedecidas, a tensão que deve ser aplicada à célula de electrólise, no sentido de realizar o processo electrolítico pretendido, envolve três parcelas:

- a) uma parte da tensão aplicada corresponde a um valor mínimo (E_{eq}), a partir do qual a reacção redox está em equilíbrio. No caso em estudo o valor corresponde a 0,935 V;
- b) uma outra parte da tensão aplicada, adicional à tensão de equilíbrio, é usada para favorecer termodinâmica e cineticamente o processo electrolítico pretendido, na superfície de um dado eléctrodo. Designado de sobretensão ou sobrepotencial (η), este valor de potencial adicional é um valor a partir do qual a reacção de eléctrodo é efectivamente activada e conduzida a uma taxa significativa. O valor da sobretensão de um processo de eléctrodo pode estar relacionado com factores, como a cinética de transferência de electrões na superfície do eléctrodo ou de transporte de massa das espécies electroactivas na região adjacente a este. Por exemplo, para uma dada reacção de redução, com uma transferência de electrões lenta num dado eléctrodo, a activação e prossecução da reacção só será possível a um potencial mais negativo que o de equilíbrio ($E < E_{eq}$ em que $E = E_{eq} + \eta$). Quanto mais lenta é a transferência electrónica, mais negativo terá de ser o potencial a aplicar e o valor correspondente do sobrepotencial. Para uma reacção de oxidação, com transferência de electrões lenta, o valor de potencial a aplicar e o valor correspondente do sobrepotencial serão mais positivos. Por exemplo, sabendo que a sobretensão para a oxidação da água, no caso de eléctrodos inertes, é de cerca de 0,40 V, o potencial efectivo necessário para a oxidação da água a oxigénio (em condições padrão,

com $E_{eq} = 1,23 \text{ V}$) será de cerca de $1,6 \text{ V}$ vs. eléctrodo normal de hidrogénio.

- c) uma última parcela da tensão aplicada é usada para compensar a queda óhmica (ou queda de potencial) na solução. Esta queda óhmica está associada à resistência eléctrica (R_s) da própria solução electrolítica e à passagem de corrente (I) que circula no seu seio. Para meios, em que a resistência eléctrica pode assumir valores demasiado elevados, é necessário tomar medidas para minimizar o seu efeito. Neste caso controlam-se os principais factores de que esta depende, tais como a concentração do electrólito e a área dos eléctrodos (que devem ser aumentadas) e a distância entre os eléctrodos (que deve ser diminuída) (Bockris *et al.*, 2002).

- **Resíduos utilizados**

Soluções aquosas de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, com concentrações $0,05 \text{ mol/dm}^3$, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ e $0,5 \text{ mol/dm}^3$.

- **Condições de operação**

As condições de trabalho foram definidas e adaptadas a partir de Fontanesi *et al.*, (2008) e de Fang *et al.*, (1993).

Utilizaram-se eléctrodos de grafite como ânodo e como cátodo peças de chumbo.

Os eléctrodos foram previamente preparados, ou seja, foram limpos e desengordurados com álcool etílico.

O banho electrolítico utilizado consistiu numa mistura de $Cr_2O_7^{2-}$ e de H_2SO_4 na proporção de 100:1.

Realizaram-se três ensaios. No ensaio 1 utilizou-se uma solução de $Cr_2O_7^{2-}$ de concentração $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$; no segundo ensaio, a concentração foi de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e, no último ensaio, a concentração da solução tinha o valor de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

A Tabela 7 resume as condições operacionais implementadas em cada ensaio.

	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ (mol.dm ⁻³)	Área do cátodo (cm ²)	Temperatura (°C)	Diferença de potencial (V)	Intensidade de corrente (A)	Tempo (h)
Ensaio 1	0,05	± 3	50 - 60	21	0,41 – 0,44	1,5
Ensaio 2	0,1	± 3	50 - 60	15,3	0,41 – 0,44	1,5
Ensaio 3	0,5	± 3	50 - 60	6,3	0,41 – 0,44	1,5

Tabela 7 – Condições de operação nos ensaios 1, 2 e 3.

- Esquema de montagem



Figura 21 – Montagem laboratorial para a electrodeposição.

- **Resultados obtidos**

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos, ou seja, a variação de massa verificada em cada uma das peças (cátodos) de chumbo.

	Massa do cátodo inicial (g)	Massa do cátodo final (g)	Varição de massa (g)
Ensaio 1	9,96	9,97	0,01
Ensaio 2	10,05	10,07	0,02
Ensaio 3	10,29	10,32	0,03

Tabela 8 – Massa de crómio depositada em cada cátodo de chumbo.

Na Figura 22 ilustra-se o aspecto dos cátodos de chumbo, nos ensaios 1, 2 e 3, após a deposição do crómio.



Figura 22 - Cátodo de chumbo resultante do ensaio (a) 1, (b) 2 e (c) 3.

- **Caracterização química das amostras**

A análise das amostras por microscopia electrónica de varrimento permitiu obter a imagem da morfologia de cada amostra, bem como do espectro referente à sua composição química. Para comparação, fez-se uma análise a uma amostra de chumbo referenciada como ensaio em branco.

Ensaio em branco

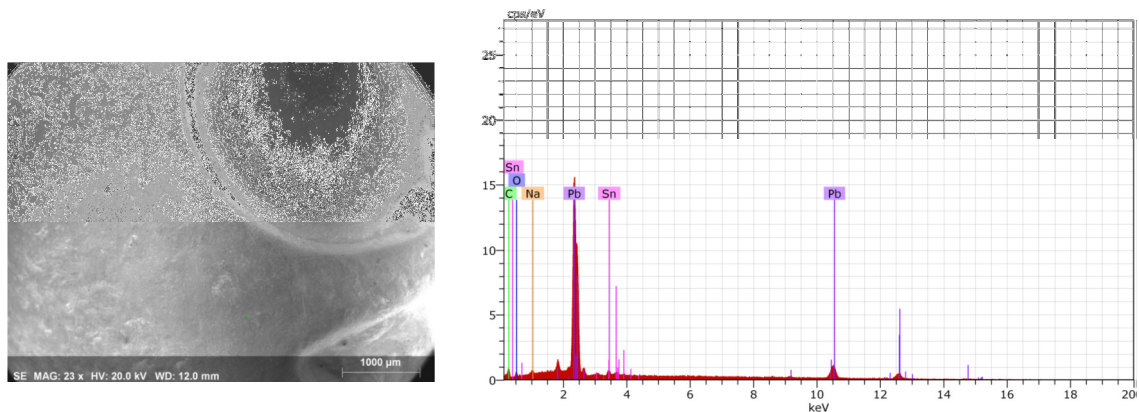


Figura 23 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo (ensaio em branco) obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 1

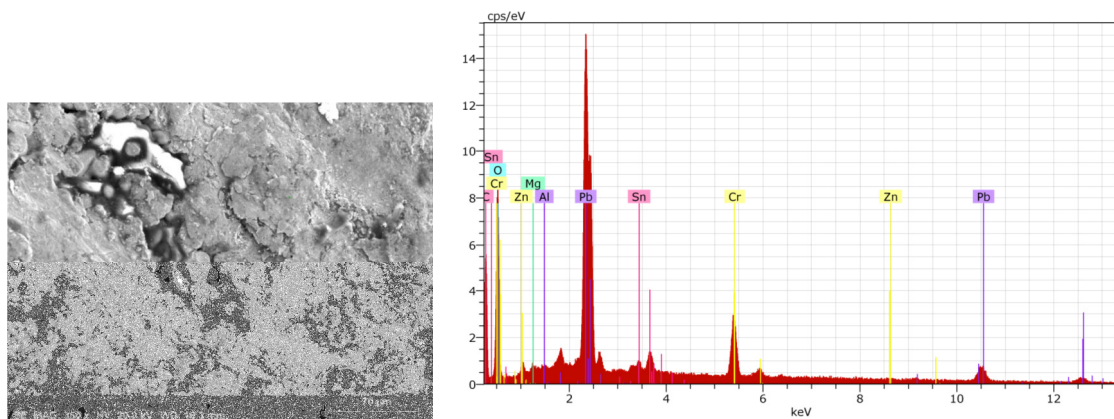


Figura 24 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo 1 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 2

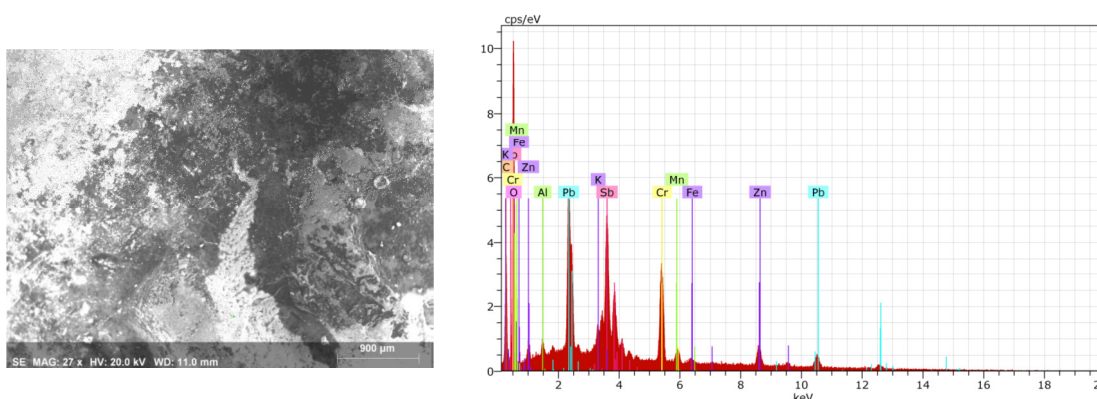


Figura 25 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo 2 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 3

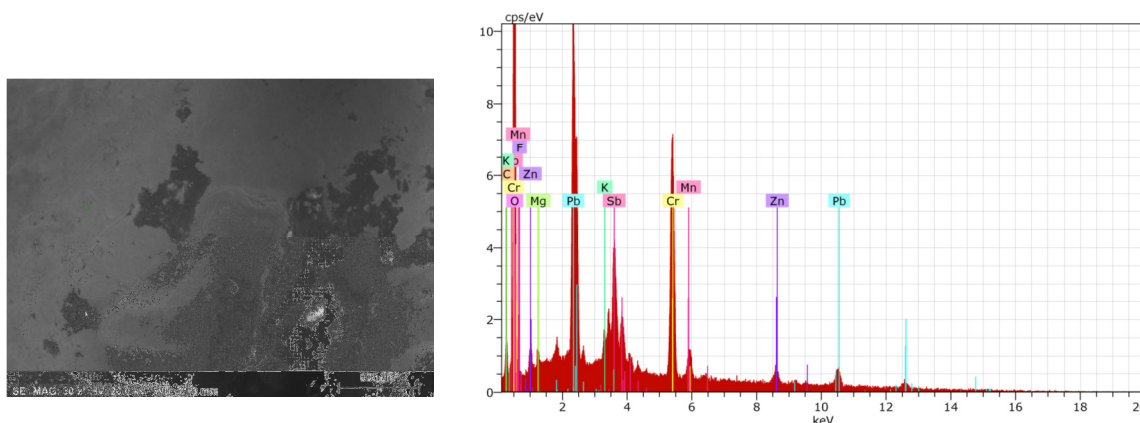


Figura 26 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do cátodo de chumbo 3 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

• Discussão dos resultados

A observação do aspecto das amostras, à vista desarmada, permitiu constatar que houve alterações, indiciando a deposição de crómio. A análise mais detalhada, através do microscópio electrónico de varrimento, e, tendo como referência uma amostra de chumbo não sujeita ao processo de electrodeposição (ensaio em branco), veio confirmar a presença de crómio nas três amostras, com teores variáveis: na amostra 1 cerca de 6% em massa, 9% em massa na amostra 2 e, na amostra 3, cerca de 13% em massa.

5.2.2.2 Cromagem

A cromagem é um processo em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo ião dicromato. Esse revestimento é feito sobre o metal para aumentar a resistência à corrosão e melhorar a aderência de tintas sobre materiais metálicos, como Al, Mg e as suas ligas.

Pode ser feita em meio básico ou ácido, à temperatura ambiente. É um processo rápido e pode ser aplicado por imersão. Em função da espessura do revestimento podem surgir cores diferentes - incolor, amarelo, verde, azul – ou mistura de cores, apresentando-se a superfície cromatizada com aspecto iridescente.

A cromagem é utilizada para revestimento de alumínio, zinco, magnésio e cádmio, podendo também ser usada para estanho, cobre, prata, ferro, aço, ligas de níquel, de titânio e de zircónio.

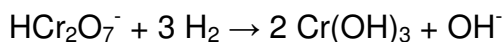
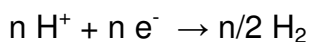
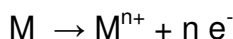
Por exemplo, para a cromagem de zinco ou de aço galvanizado, a peça é imersa, durante alguns segundos, à temperatura ambiente, numa solução aquosa contendo:

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 0,7 \text{ mol/dm}^3$ e H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84$) – 5 a 6 mL

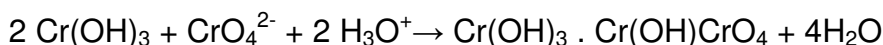
Forma-se um revestimento verde-amarelado ou amarelo-acastanhado.

O processo envolve a utilização de catalisadores como sulfato, nitrato, cloreto, que aceleram o processo de ataque ao metal.

De acordo com Gentil (2007), o hidrogénio resultante reduz parte do ião dicromato, dando hidróxido de crómio e cromato básico de crómio, que se depositam sobre a superfície. O processo pode ser descrito pelas equações químicas seguintes:



e com a elevação de pH tem-se



- **Condições de operação**

Foram realizados quatro ensaios à temperatura ambiente, em que se utilizaram soluções aquosas contendo ião dicromato com diferentes concentrações e, como peças metálicas a revestir, pequenas amostras de zinco.

As amostras de zinco foram previamente limpas e desgorduradas com álcool etílico.

A Tabela 9 resume as condições laboratoriais para os vários ensaios.

Ensaio	Metal a revestir	Resíduo	Volume de resíduo, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (cm^3)	Volume de H_2SO_4 (cm^3)	Tempo de exposição (min)
1	Zn	Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,7 mol/dm ³	10,0	1,0	10
2	Zn	Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 mol/dm ³	10,0	1,0	10
3	Zn	Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 mol/dm ³	10,0	1,0	10
4	Zn	Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 mol/dm ³	10,0	1,0	10

Tabela 9 – Condições operacionais implementadas na cromagem.

- **Resultados obtidos**

A Tabela 10 evidencia a variação de massa ocorrida em cada amostra de zinco.

Ensaio	Massa inicial de Zinco (g)	Massa final do Zinco (g)
1	0,99	0,97
2	0,80	0,78
3	0,77	0,76
4	0,73	0,72

Tabela 10 – Variação de massa nas amostras de zinco.

A Figura 27 ilustra o aspecto final das várias amostras de zinco.



Figura 27 – Amostras de zinco após a cromagem.

- **Caracterização química das amostras**

A análise das amostras por microscopia electrónica de varrimento permitiu obter a imagem da morfologia de cada amostra, bem como do espectro referente à sua composição química. Para comparação, fez-se uma análise a uma amostra de zinco referenciada como ensaio em branco.

Ensaio em branco

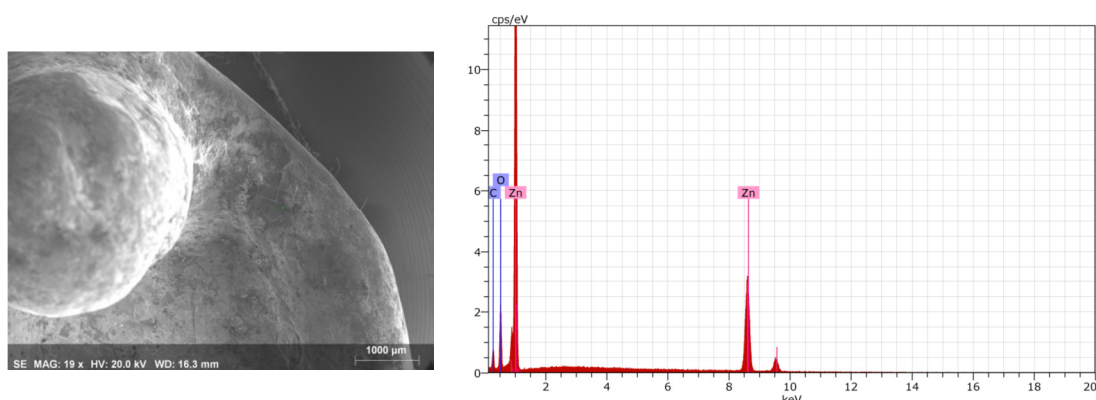


Figura 28 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco (ensaio em branco) obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 1

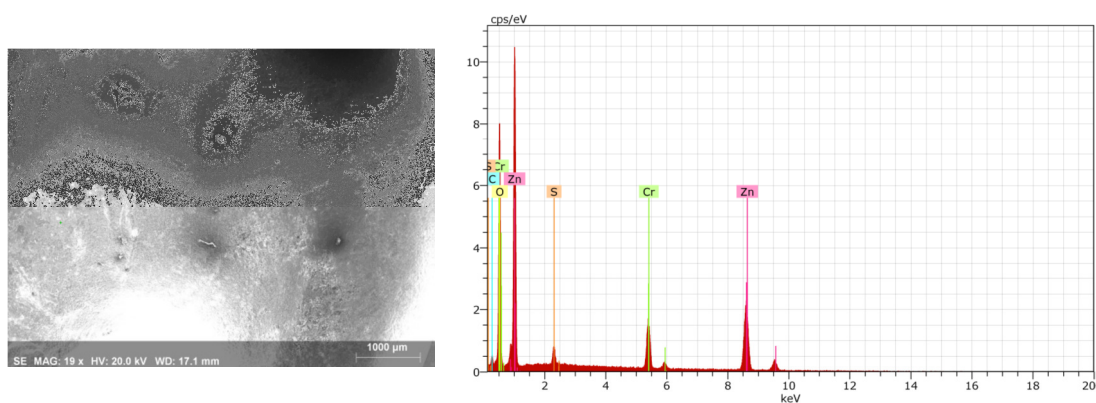


Figura 29 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 1 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 2

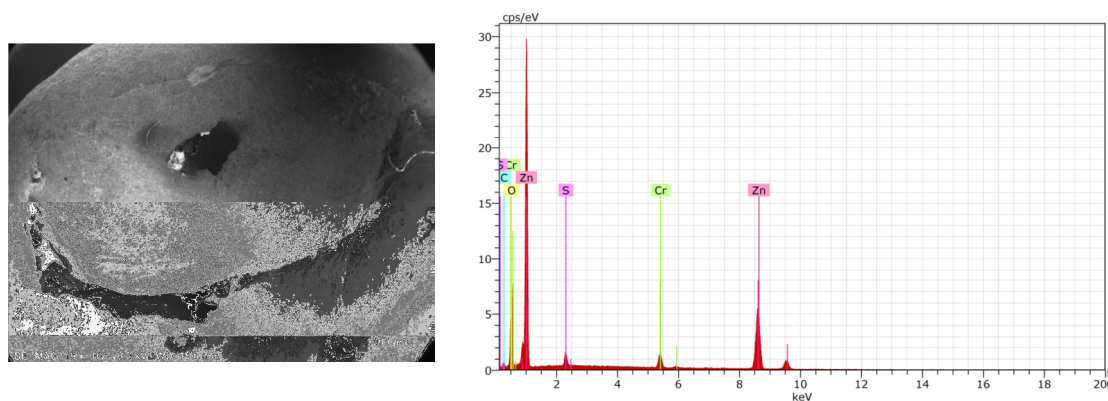


Figura 30 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 2 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 3

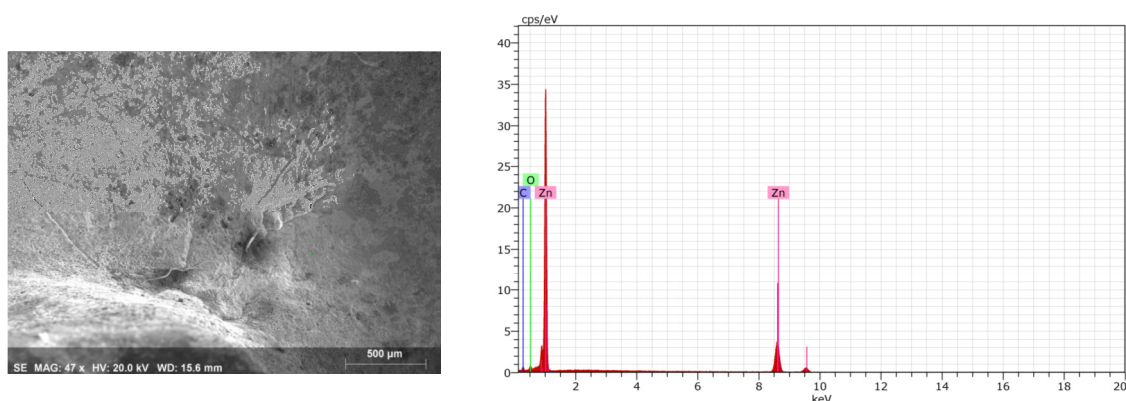


Figura 31 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 3 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 4

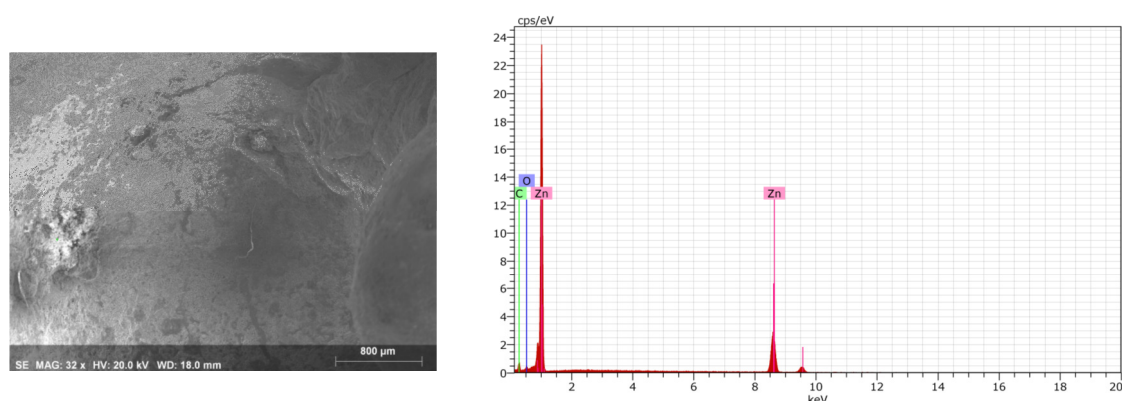


Figura 32 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS de zinco 4 obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

- **Discussão dos resultados**

A observação do aspecto das amostras, à vista desarmada, permitiu constatar alterações visíveis apenas na amostra 1, indiciando a deposição de crómio. Contudo, uma análise mais detalhada, através do microscópio electrónico de varrimento, e, tendo como referência uma amostra de zinco não sujeita ao processo de cromagem (ensaio em branco), veio confirmar a presença de crómio em duas amostras, amostras 1 e 2, com teores de cerca de 10% em massa e de 4% em massa, respectivamente.

5.2.3 Síntese de Pigmentos

- **Introdução**

Os materiais colorantes (corantes e pigmentos) são usados desde há longa data e constituem uma área que demonstra a íntima relação entre Química e Arte.

Os corantes são produtos orgânicos, normalmente solúveis, que se aplicam dissolvendo-os num meio adequado e, em seguida, imergindo nas soluções preparadas os objectos a tingir (caso dos têxteis), ou aplicando as soluções na superfície dos objectos que se pretende colorir (caso da pintura) (Cabral, 1996; Cruz, 2004).

Os corantes são utilizados principalmente em tinturaria. Até 1856 tinham apenas origem natural: vegetal, no caso de índigo ou garança, ou animal, no caso de cochinhilha (Cruz, 2004). Neste ano, William Henry Perkin (1838 – 1907) preparou em laboratório o primeiro corante artificial: mauveína, uma anilina (anilina purpúrea ou purpurina) capaz de colorir a seda com um bonito tom arroxeadado brilhante (Gonçalves, 2002). A partir de então o número de corantes preparados em laboratório cresceu muito rapidamente, estando hoje disponíveis variedades sintéticas de muitos dos corantes que começaram por ser usados na sua forma natural (Cruz, 2004).

Por definição, pigmentos são materiais inorgânicos, cristalinos e insolúveis. São misturados com um aglutinante, como por exemplo, o óleo, que tem a dupla função de assegurar a coesão entre as partículas finamente divididas e a sua aderência aos objectos. São utilizados para conferir cor, opacidade ou consistência a uma pintura (Cabral, 1996; Cruz, 2004; Ferreira *et al.*, 2003).

Os pigmentos podem ser de origem mineral (malaquite, ocre, azul ultramarino, etc.), resultantes de processos de calcinação de madeiras (negro de carvão) ou de ossos (negro de osso ou negro de marfim), ou obtidos quimicamente, por via sintética (amarelo de crómio, branco de zinco, azul da Prússia) (Cruz, 2004; Ferreira *et al.*, 2003).

Desconhece-se quando terá começado o homem a pintar. No entanto, há vestígios na Europa que demonstram que já no Paleolítico Superior se faziam pinturas parietais. A gruta de Chauvet-Pont-d'Arc expõe pinturas que terão sido

feitas há mais de 30000 anos e nas grutas de Lascaux e de Altamira estão patentes pinturas com cerca de 17000 anos. Os pigmentos mais importantes usados nessas pinturas pré-históricas foram os ocre vermelho e ocre amarelo e o negro de carvão (Cabral, 1996; Cruz, 2004; Gonçalves, 2002).

Foi no Egipto antigo, no 3º milénio a. C., que surgiu o primeiro pigmento sintetizado pelo homem - o azul-egípcio. Citando Cruz (2004)

«A preparação do azul-egípcio foi inicialmente inventada em Alexandria, e mais tarde Vestório deu início à sua preparação em Puzzuoli. A invenção é admirável, vistas as substâncias a partir das quais é preparado. Areia e flores de natrão são moídas juntamente até ficarem tão finas como farinha; adiciona-se limalha de cobre de Chipre feita com limas grossas e rega-se tudo com um pouco de água para fazer uma pasta com a qual se moldam várias bolas com as mãos, que se deixam secar; depois de secas, colocam-se estas bolas num pote e o pote no forno: o cobre e a areia, devido à veemência do fogo, dão e recebem os suores libertados ao serem aquecidos e perdem as suas propriedades devido à veemência do fogo e originam a cor azul» (p. 4).

O azul-egípcio, tetrasilicato de cálcio e cobre, ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), foi um pigmento usado como material cerâmico para fazer pequenos objectos, tais como vasos, mas o seu uso mais corrente foi na pintura mural (Cabral, 1997). De acordo com Cruz (2004) o azul-egípcio foi o pigmento azul mais usado no Ocidente durante o período romano (com o nome *de caeruleum aegyptium*) e a sua utilização perdurou até ao século IX.

Outros pigmentos continuaram a fazer parte da paleta de cores dos pintores, atravessando vários períodos da história da pintura. O seu número foi crescendo ao longo dos séculos, mas foi nos séculos XVIII e XIX que o crescimento foi mais acentuado em consequência do enorme desenvolvimento da Química, da descoberta de novos elementos químicos e da síntese laboratorial de novos materiais. São exemplos o azul-da-Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), preparado pela primeira vez por Diesbach, em 1704, embora de forma accidental, um dos pigmentos azuis mais utilizados até 1970, e o amarelo de crómio (PbCrO_4), um pigmento relacionado com a descoberta do elemento químico crómio, em 1797, por Nicholas Louis Vauquelin (Cruz, 2000; Ferreira *et al.*, 2003).

O aparecimento de novos pigmentos teve várias consequências. Uma das consequências foi o abandono de outros pigmentos ou a diminuição da sua

frequência de utilização. As razões foram diversas e relacionaram-se com questões económicas, questões de ordem técnica tais como o tom, a transparência ou outras propriedades ópticas, reactividade química e consequente alteração de cor, ou questões de toxicidade. Por exemplo, o azul ultramarino, obtido do lápis-lazúli, era um pigmento de elevado custo, e o pigmento branco de chumbo, que apresenta elevada toxicidade, foi praticamente abandonado após o aparecimento do pigmento branco de zinco, no século XIX. Outra consequência traduziu-se nas condições que criaram para o desenvolvimento da pintura naturalista e, em especial, para o surgimento do Impressionismo. Citando Cruz (2004)

«... torna-se difícil imaginar a pintura de ar livre da segunda metade do século XIX sem os novos pigmentos verdes e azuis que, geralmente, ocupam significativas áreas desses quadros.» (p. 14).

Por último, o desenvolvimento científico e os progressos técnicos utilizados na síntese de novos pigmentos, e a invenção dos tubos de tinta por John Rand, em 1841, modificaram a relação dos artistas, em particular dos pintores, com os materiais que usavam. Se, por um lado, lhes proporcionou uma maior liberdade, por outro, colocou-os numa situação de dependência em relação às formulações preparadas em laboratórios e fábricas. Citando o pintor William Hunt, em Cruz (2004)

«Antigamente, os segredos eram guardados pelo artista; agora ele é o primeiro a ficar na ignorância dos materiais que usa.» (p. 15).

O amarelo de crómio, cuja preparação foi publicada por Nicholas Louis Vauquelin na obra *Annales de Chimie* *IXX*, em 1809, desde logo começou a fazer parte da paleta de cores utilizada pelos pintores. Aparece, por exemplo, no quadro *Portrait of a Gentleman* de Sir Thomas Lawrence, pintado em 1810.¹⁹ A paleta de cores de Pierre-Auguste Renoir (1841-1910), exposta no Museu d'Orsay, em Paris, inclui este pigmento.²⁰

Também Van Gogh (1853-1890) fez uso do amarelo de crómio. Numa carta dirigida ao seu irmão Theo escreve

¹⁹ <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/cryellow.html>

²⁰ <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/cryellow.html>

«(...) vou fazer o retrato de um amigo, um artista, um sonhador. Este homem será louro e eu desejo reproduzir no quadro toda a minha admiração, todo o amor que tenho por ele. Começarei portanto por pintá-lo como ele é, tão fielmente quanto possível. Mas o quadro não fica pronto ainda. Para o acabar, vou tornar-me num colorista arbitrário: exagero o louro dos cabelos e chego aos tons laranja, ao amarelo-cromo, à cor de limão clara.» (Citado em Hess, 2001, p.52).

O laranja de crómio (cromato básico de chumbo), um pigmento que actualmente é pouco utilizado, foi identificado na obra de Renoir, *The Seine at Asnières* - Figura 33.

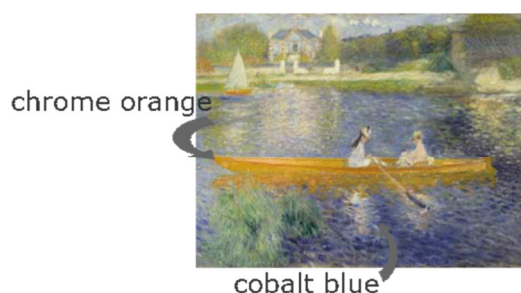


Figura 33 – Pierre-Auguste Renoir, *The Seine at Asnières* (1875), The National Gallery London.²¹

O pigmento amarelo limão (cromato de bário), introduzido na paleta dos artistas a partir de 1830, foi identificado na obra *Breton Woman in Prayer* pintada por Paul Gauguin em 1894 - Figura 34.



Figura 34 – Paul Gauguin, *Breton Woman in Prayer* (1894), The Kessler Collection.²²

²¹ <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/crorange.html>

²² <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/lemonyellow.html>

A produção e o comércio de pigmentos sintéticos, apesar de terem alguma expressão nos finais do século XVIII, tornaram-se práticas generalizadas em meados do século XIX e ganharam maior dimensão com o aparecimento dos tubos de tinta colapsáveis (Cruz, 2009).

Em países como a França e Inglaterra, com grande actividade na área do fabrico, preparação e comercialização de pigmentos, a adopção destes materiais foi entusiástica, particularmente pelos pintores impressionistas, mas em Portugal a adopção dos novos materiais foi mais demorada. Só em finais do século XIX começaram a ser mencionados na literatura técnica publicada em português, e a sua utilização era pouco significativa no trabalho de alguns pintores, como é o caso de Columbano Bordalo Pinheiro (1857-1929) (Cruz, 2009). O estudo efectuado a duas caixas de pintura de Columbano - pertencentes ao acervo do Museu do Chiado, em Lisboa - revela uma clara preferência pelos pigmentos tradicionais. Conforme refere Cruz (2005)

«Com efeito, os pigmentos que podem ser designados como modernos, não tendo sido utilizados antes do século XIX – amarelo de crómio, amarelo de cádmio, verde-esmeralda e azul de cobalto – ou do século XX – vermelho de cádmio – surgem numa posição claramente secundária, quase perdidos entre os pigmentos tradicionais, com séculos ou, nalguns casos, milénios de história, como o branco de chumbo, os ocres, as sienas, as úmbrias, o vermelhão, a garança, para citar apenas alguns.» (p.14).

Já no caso de Silva Porto (1850-1893), os resultados de natureza química de algumas das suas obras evidenciaram uma grande diversidade de pigmentos e deram conta de uma significativa apetência por materiais relativamente novos, como salienta Cruz (2002).

A referência a pigmentos, concretamente ao amarelo de crómio, e à sua composição, está ilustrada na descrição que Cruz (2009) faz de apontamentos manuscritos no início do século XX, de autor português desconhecido:

«Amarelo de cromo - 1) Amarelo aladin. Amarelo limão. Amarelo d' enxofre. Amarelo laranja. Amarelo Spooner. Amarelo de Paris. Amarelo de Liepzig. Amarelo imperial. Cromato de chumbo. 2) Cromato de chumbo (proto). Tratando uma solução de um sal de chumbo pelo bicromato de potassa obtém-se um amarelo muito intenso e brilhante mais ou menos claro segundo a quantidade do reagente (bicromato de potássio). Se porém adicionarmos ao produto obtido algumas gotas de amónia líquida, passa ao amarelo cor de laranja igualmente mais ou menos avermelhado segundo a quantidade de amónia. Tratando depois o produto de qualquer dos amarelos obtidos pela potassa, ou [...] com

salitre e lavando a massa obtida depois de fria, passam estes a um vermelho denominado vermelhão de cromo, ou vermelho austríaco.» (p.100)

Quanto ao laranja de crómio vem referenciado no mesmo documento como vermelhão austríaco ou vermelhão de cromo:

«Vermelhão austríaco - Obtém-se tratando o cromato de chumbo por uma solução de potassa, ou fundindo o cromato de chumbo com nitrato de potassa e lavando a massa com água depois de fria.

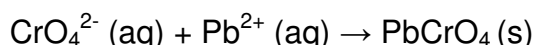
Vermelhão de cromo - Obtém-se pela mesma forma e processo que o vermelhão austríaco, pois são o mesmo produto.» (p. 108)

- **Pigmentos sintetizados**

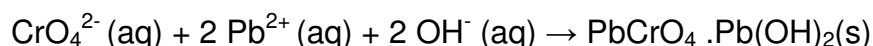
Com o intuito de valorizar os resíduos obtidos, no âmbito da produção de materiais cromáticos utilizados em pintura, foram sintetizados três pigmentos: amarelo de crómio (Ensaio 1), laranja de crómio (Ensaio 2) e amarelo limão (Ensaio 3).

- **Equações químicas**

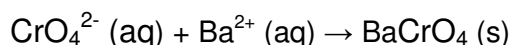
O pigmento amarelo de crómio, ou seja, cromato de chumbo (II) foi obtido por reacção de iões cromato com iões chumbo, de acordo com a equação química:



O laranja de crómio - cromato básico de chumbo (II) - foi obtido de acordo com a reacção traduzida pela equação química seguinte:



O amarelo limão corresponde ao cromato de bário. Foi sintetizado por reacção de iões cromato com iões bário, de acordo com a equação química:



- **Resíduos utilizados**

Como resíduos, foram utilizadas soluções aquosas de K_2CrO_4 , de $Pb(NO_3)_2$ e de $K_2Cr_2O_7$ com concentração $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Estas soluções contendo iões cromato, iões chumbo e iões dicromato constituíam resíduos resultantes de outras actividades laboratoriais, nomeadamente, actividades relacionadas com a preparação de soluções e com o estudo das reacções de oxidação-redução.

- **Resultados obtidos**

Após filtração, lavagem e secagem dos precipitados (ver Figura 35), a massa de pigmento obtida em cada ensaio foi registada (ver Tabela 11).

Ensaio	Pigmento	Massa obtida (g)
1	Amarelo de crómio	0,15
2	Laranja de crómio	0,47
3	Amarelo limão	0,49

Tabela 11 – Massa de pigmento obtida.



Figura 35 – Amarelo de crómio, Laranja de crómio e Amarelo Limão.

A observação dos pigmentos através da lupa binocular permitiu observar a morfologia dos pigmentos (Figura 36).



Figura 36 – Amarelo de cromo, Laranja de cromo e Amarelo Limão.

- **Caracterização química dos pigmentos**

A análise das amostras por microscopia electrónica de varrimento permitiu obter a imagem da morfologia de cada pigmento, bem como o espectro referente à sua composição química.

Ensaio 1 – Amarelo de Cromo

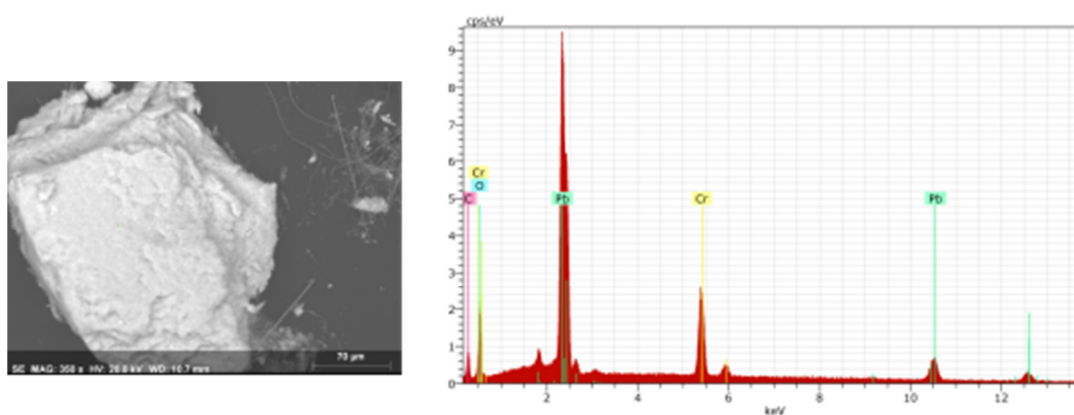


Figura 37 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do pigmento amarelo de cromo obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 2 – Laranja de Crómio

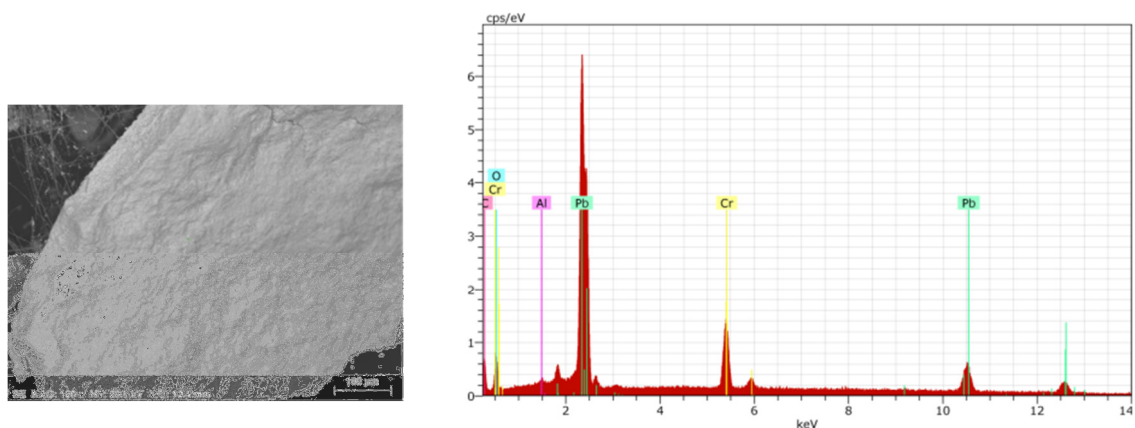


Figura 38 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do pigmento laranja de crómio obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

Ensaio 3 – Amarelo Limão

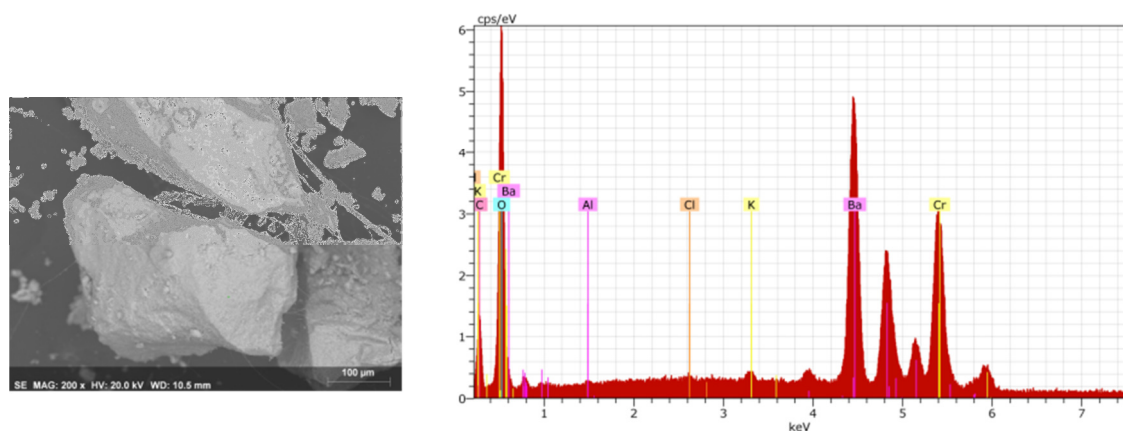


Figura 39 – Micrografia em modo de electrões secundários e espectro de EDS do pigmento amarelo limão obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

• Discussão dos resultados

A análise efectuada no microscópio electrónico de varrimento permitiu comprovar a constituição química dos pigmentos sintetizados: no ensaio 1, cromato de chumbo (II); no ensaio 2, cromato básico de chumbo (II) e, no ensaio 3, cromato de bário. Relativamente aos ensaios 1 e 2, verifica-se que os

espectros de composição elementar são muito semelhantes uma vez que a fórmula química dos pigmentos também é semelhante. O que varia é a proporção Pb:Cr. No caso de PbCrO_4 , a estequiometria é de 1:1, enquanto que $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ tem 2:1. Assim, a única diferença é na proporção relativa dos picos do Cr e do Pb, como se pode ver nos espectros. A presença de outros elementos químicos, nomeadamente o alumínio, corresponde, possivelmente, a impurezas.

O rendimento da reacção nos três casos foi diferente. No ensaio 1 obteve-se um rendimento de cerca de 92,5 %, no 2º ensaio o rendimento foi de 32% e, no último ensaio, foi de 78%. Causas possíveis para o baixo rendimento no ensaio 2 relacionam-se com as propriedades coloidais apresentadas pelo sólido, que dificultaram o processo de filtração, mas também com o facto de, inadvertidamente, se ter usado Pb^{2+} como reagente limitante.

A partir do rendimento de cada uma das reacções foi possível avaliar a massa de Cr(VI) recuperada a partir dos resíduos.

No ensaio 1, a síntese do pigmento amarelo de crómio permitiu recuperar 0,024 g de Cr(VI) a partir de 0,026 g de Cr(VI) existente no resíduo utilizado. No caso do ensaio 2, a síntese do pigmento laranja de crómio permitiu a recuperação de cerca de 0,06 g de Cr(VI) a partir de 0,18 g de Cr(VI) existente no resíduo e, no terceiro ensaio, a síntese do amarelo limão permitiu recuperar 0,10 g Cr(VI) a partir de 0,13 g de Cr(VI) existente no resíduo inicialmente utilizado.

5.2.4 Aplicação de pigmentos em cerâmica

- **Introdução**

Na indústria cerâmica, o pigmento - material geralmente constituído por óxidos metálicos - é utilizado na produção de revestimentos e pavimentos, seja na preparação de esmaltes ou na coloração de vidrados.

Como propriedades importantes do pigmento devem considerar-se: a elevada estabilidade térmica, qualidade cromática apropriada, baixa solubilidade nos vidrados, resistência ao ataque físico-químico de abrasivos, álcalis e ácidos, distribuição granulométrica homogénea e ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados (Silva, 2006).

O vidrado é um revestimento vítreo, colorido ou incolor, transparente ou opaco, que é aplicado sobre o corpo cerâmico, que no caso da porcelana se chama biscoito ou chacota. O vidrado é aplicado por razões utilitárias, aumentando a resistência mecânica e a impermeabilidade, e também por razões estéticas, permitindo alterar a textura, a cor e o brilho da superfície. Os principais componentes de um vidrado são similares aos de um vidro: materiais formadores da rede vítrea, principalmente sílica; fundentes, tais como óxidos de sódio, potássio e/ou chumbo; e estabilizadores, sobretudo alumina (Al_2O_3) (Larsson, 2008).

As diferentes cores no vidro são, geralmente, obtidas através da adição de óxidos de metais de transição (tais como Fe, Mn, Cu, Cr e Co). Cada óxido é responsável pelo aparecimento de determinada cor, a qual depende da composição do vidrado em que está inserido, da temperatura de cozedura, da atmosfera de cozedura e da dimensão das partículas. A cor pode aparecer de diferentes formas: dissolução do pigmento na matriz vítrea, precipitação de uma nova fase na matriz vítrea, ou ainda, pela dispersão do composto no vidrado (Larsson, 2008).

Esta actividade pretende ilustrar a utilização de um resíduo contendo Cr (III) como pigmento, em pintura cerâmica. O resíduo, óxido de crómio (III), Cr_2O_3 , obtido na reacção “Vulcão químico”, é um pigmento designado como verde de óxido de crómio, utilizado desde cerca de 1809 até ao presente (Cruz, 2000).

A Figura 40 mostra uma fotografia do pigmento obtida através da lupa binocular.

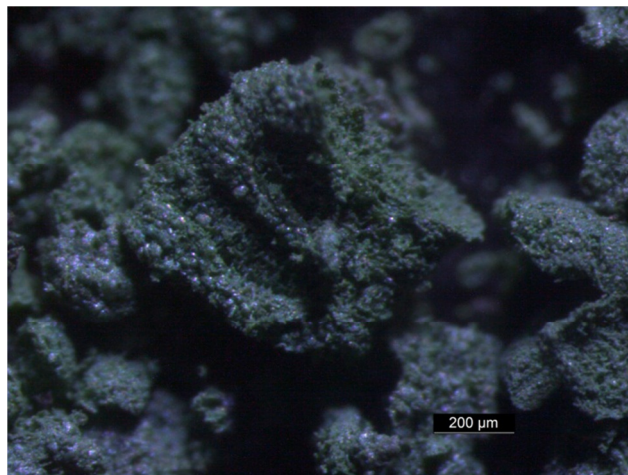


Figura 40 – Verde de óxido de crómio.

- **Procedimento experimental**

Fez-se o estudo utilizando quatro azulejos, dois com vidrado em pó (A1 e A2) e dois sem revestimento de vidrado - chacotas (C1 e C2) – Figura 41.

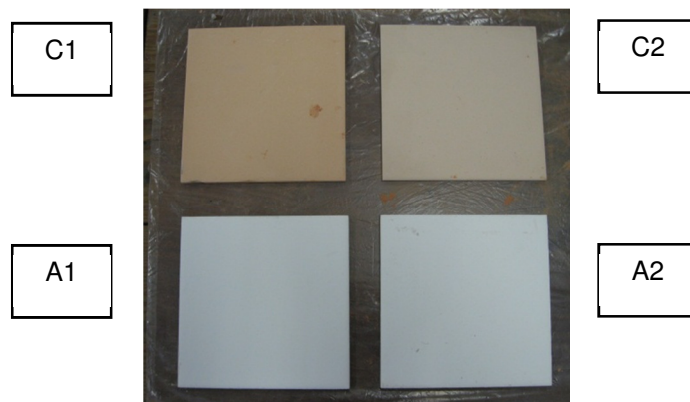


Figura 41 – Azulejos utilizados.

Criou-se, em cada azulejo, um desenho aleatório aplicando uma técnica mista com cores e rede de arame.

- **Azulejo A1**

Composição – cores, mistura de verde de óxido de crómio, Cr_2O_3 , com vidrado líquido transparente e vidrado opaco – Figura 42.



Figura 42 – Azulejo A1.

- **Azulejo A2**

Composição – cores e mistura de óxido de crómio, Cr_2O_3 , com vidrado líquido transparente – Figura 43.



Figura 43 – Azulejo A2.

- Chacota C1

Composição – vidro transparente misturado com óxido de crómio, Cr_2O_3 , rede de arame, cores e vidro opaco – Figura 44.



Figura 44 – Chacota C1.

- Chacota C2

Composição – vidro opaco misturado com óxido de crómio, Cr_2O_3 , rede de arame e cores – Figura 45.



Figura 45 – Chacota C2.

Após aplicação dos materiais referidos, os azulejos foram cozidos numa mufla, a uma temperatura de 1200 °C.

- **Resultados obtidos**

As Figuras 46 e 47 ilustram, respectivamente, os azulejos, A1 e A2, e as chacotas, C1 e C2, após o processo de cozimento em mufla.

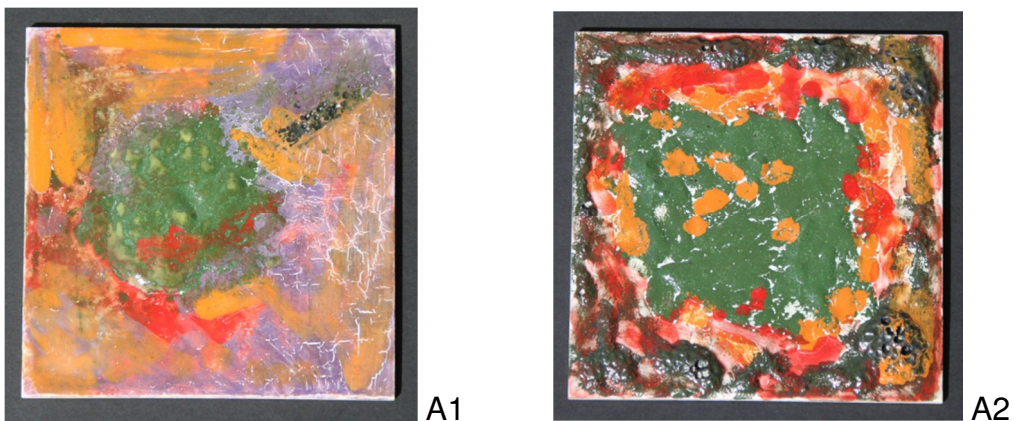


Figura 46 – Azulejos A1 e A2.

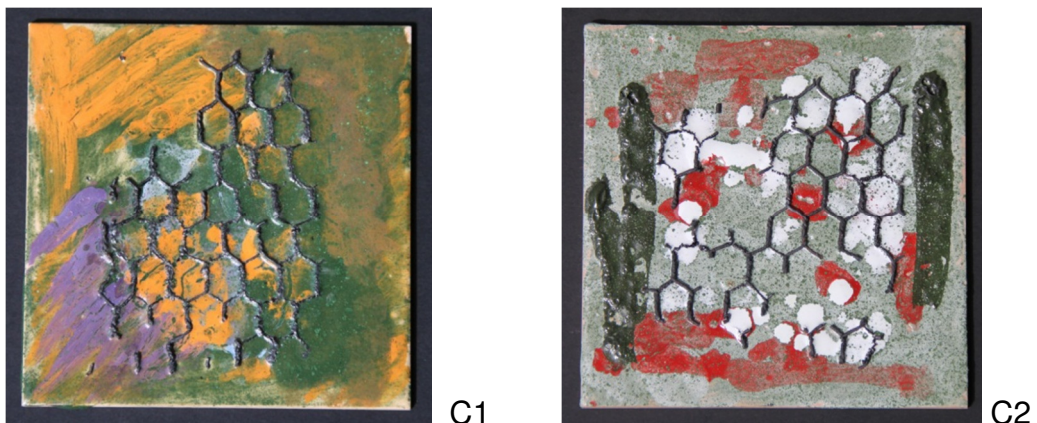


Figura 47 – Chacotas C1 e C2.

A análise dos resultados obtidos com a utilização, em cerâmica, do resíduo de óxido de crómio (III), Cr_2O_3 , permitiu realçar alguns aspectos:

- Produção de uma paleta de diferentes tons de verde;
- Criação de relevo através da mistura com vidro;
- Obtenção de efeitos estéticos interessantes, visualmente e ao tacto.

5.2.5 Aplicação de pigmentos em pintura a óleo

- **Introdução**

As tintas utilizadas em pintura, nomeadamente nas técnicas de pintura a óleo, têm, sobretudo, dois componentes base, sendo um sólido e outro líquido: o pigmento, que lhes confere cor, e o aglutinante, que lhes dá a plasticidade necessária para o seu espalhamento e fixação no suporte seleccionado.

Os pigmentos, conforme já referido em “Aplicação de pigmentos em cerâmica”, são materiais inorgânicos que se apresentam normalmente em pó muito fino, não solúveis, ao contrário dos corantes, também usados em pintura, e com origem natural ou sintética.

Os aglutinantes mais utilizados são óleos, nomeadamente óleo de linhaça; em tempos recorria-se a água com cola ou gema de ovo para aglutinar os pigmentos e, mais recentemente, é vulgar o recurso a resinas acrílicas, produtos com elevados índices de plasticidade, maior facilidade de utilização e secagem rápida (Cruz, 2006).

Os suportes mais utilizados para a pintura a óleo são os tecidos e telas com diferentes texturas, em conformidade com a sua confecção em algodão, linho ou mistura, com preparações e imprimaturas para melhor receberem as tintas e respectivas cores. Colas, gesso e cré são materiais correntes na composição destas primeiras camadas. Painéis de madeira não resinosa, sobretudo carvalho e choupo, foram suportes muito utilizados até ao século XVI, e o recurso a placas de cobre, vidro ou cartões é recorrente neste tipo de pintura (Cruz, 2006).

Esta segunda actividade demonstra a utilização de quatro pigmentos: o amarelo de crómio, o laranja de crómio e o amarelo limão, obtidos por síntese a partir de resíduos químicos laboratoriais, e o verde de óxido de crómio, já em si, um resíduo obtido na reacção “vulcão químico”.

- **Procedimento experimental**

Realizaram-se duas pinturas - experiências I e II -, para testar as características e potencialidades das tintas obtidas a partir dos quatro pigmentos atrás referidos, e respectivas misturas. O suporte utilizado em ambos

os casos foi tela montada em moldura de madeira e já preparada, e no espalhamento foram utilizados pincéis.

Os pigmentos foram moídos em almofariz e aglutinados com óleo de linhaça e aguarrás até se obterem as quatro tintas com a plasticidade desejada.

O facto de predominarem amarelos na paleta de cores, em particular o amarelo de crómio, apelou a Van Gogh na escolha dos títulos das composições. Este pigmento foi largamente utilizado pelos artistas impressionistas devido a ser substancialmente mais barato que o amarelo de cádmio que, no entanto, também foi utilizado por Van Gogh (Cruz, 2004).

Na experiência I, “*Arles*”, de características abstractas, as quatro tintas foram utilizadas no seu estado puro, sem misturas prévias, com idêntica diluição/plasticidade. No final aplicou-se sobre as manchas verdes de óxido de crómio uma pasta mais sólida, conseguida sem a adição de aguarrás a este pigmento, com a finalidade de introduzir relevo na composição – Figura 48.



Figura 48 – Experiência I “*Arles*”.

A experiência II, “*À espera de Van Gogh*”, é figurativa, com suporte desenhado a grafite, e com recurso à mistura prévia das quatro tintas, alargando-se a paleta cromática. As misturas foram executadas previamente, com a obtenção de, por exemplo, várias tonalidades de laranja e de verde, ou directamente na tela, com a criação de superfícies “trinchadas”, e mais expressivas que na experiência I – Figura 49.



Figura 49 – Experiência II “À espera de Van Gogh”.

- **Resultados obtidos**

A utilização dos pigmentos na preparação das tintas e a aplicação destas nas experiências desenvolvidas revelaram-se muito interessantes e positivas, tanto ao nível didáctico, na componente do fabrico dos materiais de pintura e sua manipulação, como ao nível do resultado final, com a evidência da intensidade e brilho das cores, a criação de texturas e facilidade de misturas prévias ou directamente no suporte de pintura – Figura 45.



Figura 50 – Experiência I “Arles” e Experiência II “À espera de Van Gogh”.

Sugere-se uma outra experiência que envolve a preparação de têmperas de ovo dos pigmentos – processo muito utilizado na Antiguidade Clássica e na Idade Média nas pinturas de cavalete (Ferreira *et. al.*, 2003).

5.3 Actividades laboratoriais propostas

As actividades propostas assentam em questões da actualidade e pretendem salientar a importância do conhecimento químico na interpretação e resolução de situações reais. Pretendem, ainda, valorizar a articulação entre a Química e outras áreas do conhecimento, realçando a forma de como a arte se cruza com a ciência.

Estas actividades não pretendem substituir as definidas nos programas curriculares (Actividades Laboratoriais) e que são de realização obrigatória. Sugerem uma abordagem diferente de alguns temas previstos nos programas e, em contexto de sala de aula, apresentam-se como actividades complementares ou como proposta de Actividade de Projecto Laboratorial

De acordo com o programa de Química- 12º ano (DGIDC, 2004), “a Actividade de Projecto Laboratorial pretende proporcionar a ocasião para os alunos efectuarem um trabalho prático que se afasta do modelo execução do protocolo e se aproxime do modelo projecto de investigação, com pesquisa de soluções para o problema proposto, determinação de variáveis a controlar e ensaios laboratoriais para verificar hipóteses” (p. 26). Pretende-se, assim, que o envolvimento dos alunos seja mais acentuado em todas as fases - preparação, desenvolvimento e avaliação.

Num outro contexto, por exemplo no âmbito das actividades promovidas pelo departamento curricular, como seja a acção *Dias Abertos*, sugere-se a realização de um *wokshop* dinamizado pelos grupos disciplinares de Física e Química e de Artes Visuais.

Em resumo, são propostas três Actividades Laboratoriais, AL, uma Actividade de Projecto Laboratorial, APL, e um *Wokshop*, W:

- AL1 – Redução de Cr (VI) a Cr (III) seguida de precipitação de Cr(III).
- AL2 – Protecção contra a corrosão - Cromagem
- AL3 – Síntese de pigmentos
- APL – Corrosão e protecção de metais – Electrodeposição
- W – O admirável mundo dos pigmentos

Os protocolos experimentais e as orientações das actividades constam no Anexo III.

5.3.1 AL 1 - Redução de Cr(VI) a Cr(III) seguida de precipitação de Cr(III).

Questão Problema

Como se pode reduzir a toxicidade de resíduos químicos laboratoriais contendo crómio (VI)?

Articulação com o programa da disciplina

A temática tratada nesta actividade integra-se na componente de Química do programa de Física e Química A - 11º ano de escolaridade.

A Tabela 12 evidencia a relação entre a actividade proposta e o objecto de ensino dos vários temas programáticos: *Reacções de oxidação-redução* e *A solubilidade e o controlo da mineralização das águas*, inseridos na Unidade 2, *Da Atmosfera ao Oceano: Soluções na Terra e para a Terra*.

Objecto de ensino		Actividade
Unidade 2	Reacções de oxidação-redução	Número de oxidação; Oxidante e redutor: um conceito relativo; Pares conjugados de oxidação-redução;
	A solubilidade e o controlo da mineralização das águas	Solubilidade de sais em água: muito e pouco solúveis; Solução não saturada e saturada de sais em água; Aplicação da constante de equilíbrio à solubilidade de sais pouco solúveis: constante do produto de solubilidade (Ks).

Tabela 12 – Articulação do currículo com a actividade proposta.

Objecto de ensino

- Exploração da química do crómio
 - Reacções de oxidação-redução
 - Reacções de precipitação
- Toxicidade de metais pesados

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

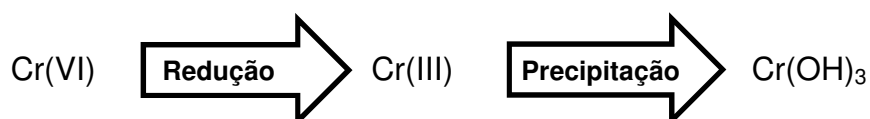
- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Interpretar uma reacção de oxidação-redução como um processo de ocorrência simultânea de uma oxidação e de uma redução;
- Interpretar a precipitação de sais a partir de uma solução aquosa;
- Discutir a “ambivalência dos metais”: metais essenciais e metais tóxicos;
- Reconhecer o crómio (VI) como uma substância tóxica para o ser humano e para o meio ambiente;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos;
- Determinar o rendimento da reacção.

Sugestões metodológicas

Este trabalho consiste na realização e observação de uma sequência de reacções envolvendo o elemento crómio.

Pretende-se que os alunos recuperem crómio, na forma Cr(III), a partir de uma amostra de resíduo, em solução aquosa, contendo crómio na forma Cr(VI).

A sequência de reacções a realizar pode ser traduzida no seguinte esquema:



Os agentes redutores podem ser vários (sulfato de ferro (II), metabissulfito de sódio, hidrogenossulfito de sódio, tiosulfato de sódio, entre outros) e os agentes precipitantes também (hidróxido de sódio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, óxido de cálcio, etc.)

Sugere-se a formação de grupos (com dois a três elementos) e a realização da actividade em grupo. Desta forma é possível que cada grupo trabalhe com um agente redutor e um agente precipitante, possibilitando a obtenção de um leque mais variado de resultados.

No final, deverá ser promovida a comparação de resultados obtidos e discutidas as condições que optimizam o processo em causa.

Sugere-se ainda que os alunos pesquisem informação sobre a toxicidade do crómio na saúde humana e no ambiente.

Sugestões para avaliação

- Responder à questão inicial, estabelecendo as condições mais favoráveis para o processo de recuperação de crómio;
- Recolher informação que fundamente a ambivalência do metal crómio: metal essencial e metal tóxico.

5.3.2 AL 2 – Protecção contra a corrosão - Cromagem

Questão problema

Como se pode aumentar a resistência à corrosão de um objecto de zinco usando resíduos químicos laboratoriais contendo Cr(VI)?

Articulação com o programa da disciplina

A temática tratada nesta actividade integra-se no programa de Química A - 12^o ano de escolaridade, Unidade 1 - *Metais e Ligas Metálicas*.

A Tabela 13 mostra a relação entre a actividade proposta e o objecto de ensino do tema programático.

Objecto de ensino		Actividades
Unidade 1	Metais e Ligas Metálicas - Degradação dos metais	<p>A corrosão como uma reacção de oxidação redução;</p> <p>A importância do meio nas reacções de oxidação-redução;</p> <p>A reactividade dos metais e o potencial padrão de eléctrodo;</p> <p>A espontaneidade das reacções redox;</p> <p>As ligas metálicas e a resistência à corrosão;</p> <p>A protecção catódica;</p> <p>Protecção de superfície: galvanoplastia e anodização;</p> <p>Corrosão e protecção de metais.</p>

Tabela 13 – Articulação do currículo com a actividade proposta.

Objecto de ensino

- Métodos de protecção de metais contra a corrosão – cromagem

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Relacionar a corrosão dos metais com um processo de deterioração por via electroquímica;
- Identificar a cromagem como técnica de conservação e revestimento de metais;
- Relacionar a importância da reciclagem e da revalorização dos objectos e equipamentos metálicos com a limitação de recursos naturais e a diminuição de resíduos e de consumos energéticos;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos.

Sugestões metodológicas

Esta actividade pretende ilustrar um processo de obtenção de um revestimento, formado directamente na superfície de um metal, por uma reacção química entre o material dessa superfície e o meio adequado. Uma vez formado, o revestimento vai proteger a superfície metálica contra acções corrosivas.

Sugere-se a utilização de soluções aquosas contendo Cr(VI), por exemplo, soluções aquosas de dicromato de sódio ou de potássio, preparadas noutros contextos, promovendo, assim, a reutilização de resíduos, mas também a recuperação de crómio numa forma menos tóxica.

Sugere-se a utilização de pequenos objectos de zinco, de alumínio ou de aço como superfícies metálicas a revestir.

Na exploração da actividade podem realçar-se aspectos económicos, nomeadamente no que respeita a prejuízos causados pela corrosão.

Recomenda-se a pesquisa sobre outros métodos de protecção contra a corrosão.

Sugestões para avaliação

- Organizar uma apresentação em PowerPoint sobre métodos de protecção contra a corrosão, realçando o método utilizado e ilustrando os resultados obtidos;
- Discutir aspectos económicos no que diz respeito a prejuízos causados pela corrosão;
- Debater a importância da reciclagem e da revalorização dos objectos e equipamentos metálicos, como medida de promoção de um futuro sustentável.

5.3.3 AL 3 – Síntese de Pigmentos

Questão problema

Como sintetizar pigmentos usados em pintura e em cerâmica?

Como produzir uma paleta de cores?

Articulação com o programa da disciplina

A temática em causa nesta actividade insere-se no programa de Física e Química A do 11º ano de escolaridade, nas Unidade 1 – *Química e Indústria: Equilíbrios e Desequilíbrios* e Unidade 2 - *Da Atmosfera ao Oceano: Soluções na Terra e para a Terra*, e relaciona-se com o objecto de ensino dos subtemas *O amoníaco como matéria-prima* e *A solubilidade e o controlo da mineralização das águas*. Esta relação evidencia-se na Tabela 14.

Objecto de ensino		Actividades
Unidade 1	O amoníaco como matéria-prima	Aspectos quantitativos das reacções químicas; Quantidade de substância; Rendimento de uma reacção química; Reagente limitante e reagente em excesso; Síntese de um sal.
Unidade 2	A solubilidade e o controlo da mineralização das águas	Solubilidade de sais em água: muito e pouco solúveis; Solução não saturada e saturada de sais em água; Aplicação da constante de equilíbrio à solubilidade de sais pouco solúveis: constante do produto de solubilidade (K_s).

Tabela 14 – Articulação do currículo com a actividade relativa à síntese de pigmentos.

Objecto de ensino

- Síntese de sais

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Realizar laboratorialmente a síntese de sais;
- Traduzir a reacção química da síntese por uma equação química;
- Efectuar cálculos estequiométricos;
- Calcular o rendimento da síntese;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos.

Sugestões metodológicas

Esta actividade prevê a utilização de resíduos químicos laboratoriais contendo Cr(VI), nomeadamente soluções de cromato de potássio e de dicromato de potássio preparadas no contexto de outras actividades. Prevê também a utilização de soluções de Pb(II), nomeadamente, solução aquosa de nitrato de chumbo (II), que constituem em si resíduos químicos resultantes de actividades laboratoriais relacionadas com oxidação-redução.

Como actividade prévia, recomenda-se a consulta de informação sobre medidas de segurança a implementar no manuseio das substâncias.

Sugere-se que a actividade seja realizada em grupo (2 ou 3 alunos) e que cada grupo realize a síntese de três sais: cromato de chumbo (II), cromato básico de chumbo (II) e cromato de bário, correspondendo, respectivamente, aos pigmentos amarelo de crómio, laranja de crómio e amarelo limão.

Sugere-se, também, a observação dos pigmentos ao microscópio ou à lupa binocular.

Sugestões para avaliação

- Elaborar um diagrama que traduza as etapas principais da síntese;
- Confirmar se as quantidades de reagentes utilizados estão nas proporções estequiométricas ou se há um reagente em excesso, identificando-o;
- Calcular o rendimento da reacção.
- Avaliar as massas de Cr(VI) e de Pb(II) recuperadas a partir dos resíduos utilizados.

5.3.4 APL – Corrosão e protecção de metais – Electrodeposição

Questão problema

Como reciclar crómio a partir de soluções aquosas de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, usando a electrólise?

Com esta actividade pretende-se que os alunos pesquisem soluções para o problema proposto, conduzindo a actividade numa perspectiva de trabalho científico. Pretende-se, assim, que o envolvimento dos alunos seja mais acentuado nas fases de preparação, desenvolvimento e avaliação do projecto.

Articulação com o programa da disciplina

A temática tratada nesta actividade insere-se no programa de Química A - 12^º ano de escolaridade, Unidade 1 - *Metais e Ligas Metálicas*.

A Tabela 15 mostra a relação entre a actividade proposta e o objecto de ensino do tema programático.

Objecto de ensino		Actividades
Unidade 1	Metais e Ligas Metálicas - Degradação dos metais	<p>A corrosão como uma reacção de oxidação-redução;</p> <p>A importância do meio nas reacções de oxidação-redução;</p> <p>A reactividade dos metais e o potencial padrão de eléctrodo;</p> <p>A espontaneidade das reacções redox;</p> <p>As ligas metálicas e a resistência à corrosão;</p> <p>Corrosão e protecção de metais.</p> <p>A electrólise: uma reacção química forçada.</p>

Tabela 15 – Articulação do currículo com a actividade proposta.

Objecto de ensino

- Electrólise

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Interpretar a electrólise como um processo para forçar uma reacção química de oxidação-redução, caracterizando as semi-reacções correspondentes;
- Reconhecer algumas aplicações do quotidiano da electrólise;
- Relacionar metalurgia com a ciência e a tecnologia de produção de metais a partir dos seus minérios;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos.

Sugestões metodológicas

Esta actividade pretende recuperar crómio a partir resíduos químicos laboratoriais contendo Cr(VI), por electrodeposição numa peça de chumbo.

Recomenda-se:

- a discussão com os alunos sobre tópicos centrais na temática em questão, nomeadamente os fundamentos teóricos da electrólise;
- a pesquisa de informação sobre as aplicações da electrólise no quotidiano;
- a recolha de informação sobre as condições operacionais para realização da electrodeposição e análise da sua exequibilidade no laboratório;
- a sistematização dos recursos necessários;
- a definição das variáveis a controlar.

Sugere-se que a actividade seja realizada em grupo (dois ou três elementos) e organizada de modo a que os diferentes grupos de alunos controlem diferentes variáveis.

Sugere-se, por último, o pedido de colaboração de instituições de ensino superior da área envolvente da escola, no sentido de facilitarem o acesso a recursos tecnológicos de métodos de análises. Neste sentido, a celebração de protocolos e parcerias com entidades exteriores à escola, nomeadamente instituições científicas, seria uma excelente oportunidade para aproximar a escola da comunidade e da sociedade em que se insere.

Sugestões para avaliação

- Registo de resultados, na forma de tabela;
- Apresentação e discussão de resultados obtidos;
- Identificação de procedimentos que conduziram a eventuais erros.

5.3.5 W – O admirável mundo dos pigmentos

O tema é o ponto de partida para a dinamização de um *workshop*, integrado, por exemplo, na acção *Dias Abertos* ou noutra acção de divulgação e de partilha com a comunidade escolar.

A organização deste *workshop* prevê a realização de um conjunto de actividades interactivas, nas áreas da Química e das Artes Visuais, dinamizadas por alunos em pequenos ateliês, e que possibilitam a exploração do tema em várias vertentes.

Na componente laboratorial são propostas as actividades:

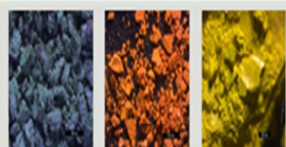
- Síntese de pigmentos;
- Observação da morfologia dos pigmentos ao microscópio e à lupa binocular;
- Preparação de tintas de óleo usando os pigmentos;
- Preparação de tintas acrílicas com os pigmentos;
- Preparação de têmperas de ovo dos pigmentos;
- Aplicação de pigmentos em cerâmica;
- Aplicação de pigmentos em vários suportes tais como, tela, madeira ou tecido;
- Aplicação de técnicas mistas, explorando outros materiais e outras texturas.

Na vertente teórica são propostas acções de carácter informativo, decorrentes de pesquisas realizadas pelos alunos e relacionadas com:

- Apresentação em PowerPoint sobre *A história dos pigmentos*;
- Consulta de livros e de revistas.

Por último, a vertente multimédia, envolvendo a projecção de alguns filmes:

- Van Gogh, de Maurice Pialat (1991);
- Sobreviver Picasso, de James Ivory (1996);
- Erin Brockovich, de Steven Soderbergh (2000);
- A rapariga com brinco de pérola, de Peter Webber (2003);
- Modigliani, de Mick Davis (2004).



CAPÍTULO 6
Considerações Finais

Este trabalho baseou-se no pressuposto de que é possível reutilizar e valorizar alguns resíduos químicos produzidos nas actividades laboratoriais, em particular resíduos contendo crómio, utilizando os recursos disponíveis num laboratório de nível secundário.

De acordo com esta ideia, foram planificadas actividades laboratoriais, em articulação com os programas definidos para as disciplinas de Química e Física A – 10 e 11º, e Química – 12º, e testadas em laboratório. Posteriormente foram produzidos os protocolos experimentais que configuram uma metodologia que privilegia a pesquisa, a discussão e a colaboração entre alunos.

Os resultados obtidos permitem validar o pressuposto inicial. Nas actividades testadas foi possível reduzir a toxicidade de resíduos, quanto ao teor em Cr(VI), concretamente nas actividades que envolveram a redução de Cr(VI) a Cr(III). De igual forma, também ficou patente a possibilidade de reutilizar os resíduos químicos em contextos que evidenciam a interacção da Química com outras áreas do conhecimento, como as Artes. São exemplos as actividades relativas à síntese de pigmentos e à aplicação de pigmentos em cerâmica e pintura.

Reconhece-se, assim, a contribuição deste trabalho para a recuperação e valorização de resíduos químicos laboratoriais e para a preservação da qualidade ambiental.

A implementação das actividades laboratoriais, em sala de aula e em tempo real, não foi possível, comprometendo, à partida, a sua avaliação. De qualquer modo, reconhece-se o seu potencial não só na aquisição de conhecimentos, mas também na aprendizagem de processos científicos, ou seja, reconhece-se o seu potencial na mobilização de saberes conceptuais e processuais com o objectivo de resolver problemas em contexto real. Por outro lado, abordagens que privilegiam a resolução de situações problema são mais motivadoras e dão mais sentido ao que o aluno aprende, ou seja, evidenciam o interesse do tema e a sua aplicabilidade.

A exploração das actividades, além de proporcionar aos alunos conhecimentos que os podem ajudar a compreender e a interagir com o Mundo, realça também a relação Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente. Reconhece-se, assim, que as actividades propostas salientam a importância do conhecimento químico para a resolução de situações; contribuem para lidar de

forma mais consciente e esclarecida com assuntos de relevância social, com problemas científico-tecnológicos do mundo actual e com problemas ambientais; e evidenciam os caminhos cruzados da arte e da ciência, promovendo a educação para a interdisciplinaridade.

Como nota final, é de sublinhar a importância que teria a implementação futura das actividades laboratoriais que foram objecto de estudo neste trabalho.

Por outro lado, fica a sugestão para a exploração de outras actividades, em contexto de sala de aula, no que diz respeito à utilização de resíduos químicos laboratoriais contendo crómio. São exemplos:

- a redução de Cr(VI) a Cr(III), a partir de resíduos contendo dicromato de potássio, usando como agente redutor o etanol. Esta reacção de oxidação-redução está na base do princípio de funcionamento de alguns alcoolímetros, aparelhos utilizados pela polícia para medir o teor em álcool em condutores suspeitos de terem bebido;
- a cromagem de peças de chumbo, uma alternativa à actividade proposta “Corrosão e protecção de metais – Electrodeposição”, sobressaindo, desde logo, o aspecto relacionado com poupança de energia.
- síntese do alúmen de crómio (sulfato de crómio (III) e potássio dodecahidratado, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) e cristalização sobre suportes rugosos.

De igual forma, sugere-se também a possibilidade de desenvolver actividades que promovam a recuperação e a valorização de resíduos químicos contendo outros metais, em particular metais considerados tóxicos, como o chumbo.

Outros percursos configuram-se neste trabalho, em particular aqueles que apelam à interacção da Química com outras áreas do conhecimento. Num contexto de interdisciplinaridade entre a Química e a Biologia, seria interessante estudar a possibilidade de reduzir a toxicidade de resíduos químicos contendo Cr(VI), através do processo de fitorremediação do crómio, utilizando plantas purificadoras da água, tal como a junça. Num outro campo, mais abrangente, envolvendo a Química, a Biologia e as Artes Visuais, seria de igual modo interessante explorar algumas vertentes relacionadas com a utilização de corantes naturais: a extracção de corantes de espécies tintureiras tais como o lírio-roxo (*Iris biflora* L.), a casca de cebola (*Allium cepa* L.), ou a casca verde

de noz (*Juglans regia L.*), a sua aplicação no tingimento de têxteis e a utilização de resíduos químicos laboratoriais como mordentes (sulfato de ferro (II), sulfato de cobre (II), entre outros) e, por último, a aplicação desses materiais na produção artística, em particular, no âmbito da disciplina de Oficina de Artes.

BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR). *Toxic Substances Portal*. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp> (Último acesso Fevereiro/2010).

Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR) (2007). *Toxicological Profile for Lead*. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13.html> (Último acesso Maio/2010)

Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR) (2008). *Draft Toxicological Profile for Chromium*. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.html> (Último acesso Fevereiro/2010)

Auretta, C. (2003). No jardim com Roald Hoffman: Químico e Poeta. *Química*, **90**, pp. 11 – 18.

Ayres, D., Davis, A., Gietka, P. (1994). *Removing heavy metals from wastewater*. University of Maryland. Disponível em http://www.mtech.umd.edu/ummap/documents/pmg_metal_precip_man1.pdf (Último acesso Novembro/2010)

Bartlett, R. J. (1991). Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods. *Environmental Health Perspectives*, **92**, 17-24. Disponível em <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1519379/pdf/envhper00388-0021.pdf> (Último acesso Março/2010)

Brady, J., Humiston, G. (1983). *Química Geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A..

Bockris, J., Reddy, A., (2002). *Modern Electrochemistry – Vol.1: Ionics*. 2nd Ed. Kluwer Academic Publish. New York

Cabaniss, A. D. (Ed.) (2008). *Handbook on Household Hazardous Waste*. Government Institutes.

Cabral, J. M. P. (1996). História Breve dos Pigmentos: 1 – Da Arte Do Homem Pré-Histórico. *Química*, **62**, pp. 11 – 18.

Cabral, J. M. P. (1997). História Breve dos Pigmentos: 2 – Da Arte Egípcia. *Química*, **66**, pp. 17 – 24.

Cabral, J. M. P. (2001). História Breve dos Pigmentos: 3 – Das Artes Grega e Romana. *Química*, **82**, pp. 57 – 64.

Cabral, J. M. P. (2006). História Breve dos Pigmentos: 4 – Das Artes da Idade Média (1ª Parte). *Química*, **103**, pp. 33 – 44.

Cabral, J. M. P. (2007). História Breve dos Pigmentos: 4 – Das Artes da Idade Média (2ª Parte). *Química*, **104**, pp. 39 – 50.

Cachapuz, A. Praia, J., Jorge, M. (2002). *Ciência, Educação em Ciência e Ensino das Ciências*. Lisboa: Ministério da Educação.

Cachapuz, A., Paixão, F., Lopes, J.& Guerra, C. (2008). Do estado da arte da pesquisa em educação em ciências: linhas de pesquisa e o caso “Ciência -Tecnologia - Sociedade ”Pesquisa em educação em ciências e o caso CTS. *Revista de Educação em Ciência e Tecnologia*, **1**(1), pp. 27 – 29.

Carvalho, M. F. (1998). Segurança em Laboratórios de Ensino ou Investigação em Química. I – Considerações Gerais. *Química*, **69**, pp. 7 – 13.

Carvalho, M. F., Teixeira, C. (1998). Segurança em Laboratórios de Ensino ou Investigação em Química. II – Aplicações a Casos Concretos. *Química*, **69**, pp. 14 – 22.

Chang, R. (1994). *Química*. Lisboa: Editora McGraw-Hill de Portugal, Lda.

Cruz, A. J. (2000). *A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização*. 1.ºs Encontros de Conservação e Restauro – Tecnologias, Instituto Politécnico de Tomar. Disponível em <http://ciarte.no.sapo.pt/textos/html/pigmentos/pigmentos.html> (Último acesso Abril/2010)

Cruz, A. J. (2001). O risco da arte. A toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete, in *A Conservação e o Restauro do Património- Riscos, Prevenção, Segurança, Ética, Lei*. Lisboa, ARP, pp.27 – 41.

Cruz, A. J. (2002). A matéria de que é feita a arte - Contribuições para o estudo da pintura portuguesa. *Química*, **84**, pp. 39 – 44.

Cruz, A. J. (2004). *As Cores dos Artistas. História e Ciência dos pigmentos Utilizados em Pintura*. Lisboa: Apenas Livros, Lda.

Cruz, A. J. (2005). A pintura de Columbano. Segundo as suas Caixas de Tintas e Pincéis. *Conservar Património*, **1**, pp. 5 – 19.

Cruz, A. J. (2006). Sobre o uso e o desuso de alguns termos relacionados com os materiais constituintes das obras de arte. *Conservar Património*, **3-4**, pp. 73 – 78.

Cruz, A. J. (2007). *Os pigmentos naturais utilizados em pintura*. in Alexandra Soveral Dias, António Estêvão Candeias (org.), *Pigmentos e Corantes Naturais. Entre as artes e as ciências*, Évora, Universidade de Évora, pp. 5-23. Disponível em <http://ciarte.no.sapo.pt/textos/html/pnaturais.html> (Último acesso Abril/2010)

Cruz, A. J. (2009). Entre a tradição e a modernidade: os pigmentos ao dispor dos artistas e o conhecimento sobre esses materiais em Portugal no início do século XX. *ECR – Estudos de Conservação e Restauro*, **1**, pp. 93 – 112. Disponível em <http://ciarte.no.sapo.pt/textos/revistas.html> (Último acesso Abril/2010)

Department for Environment, Food and Rural Affairs (RPA) (2005). *Environmental Risk Redution Strategy and Anaysis of Advantages and Drawbacks for Hexavalent Chromium*. Disponível em <http://archive.defra.gov.uk/environment/quality/chemicals/documents/hexavalent060203.pdf> (Último acesso em Março/2010)

Departamento do Ensino Secundário (DES) (2001). *Programa de Física e Química A – 10º ano*. Lisboa: Ministério da Educação.

Departamento do Ensino Secundário (DES) (2003). *Programa de Física e Química A – 11º ano*. Lisboa: Ministério da Educação.

Díaz, J. A. (1996). *Cambiando la práctica docente en la enseñanza de las ciencias a través de CTS*. Disponível em: <http://www.oei.es/salactsi/acevedo2.htm> (Último acesso Fevereiro/2011)

Díaz, J. A. (2002). *El Movimiento Ciencia-Tecnología-Sociedad y la Enseñanza de las Ciencias*. Disponível em: <http://www.oei.es/salactsi/acevedo13.htm> (Último acesso Fevereiro/2011)

Díaz, J. A. (2004). Reflexiones sobre las Finalidades de la Enseñanza de las Ciencias: Educación Científica para la Ciudadanía. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 1(1), pp. 3 – 16.

Direcção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular (DGIDC) (2004). *Programa de Química – 12º ano*. Lisboa: Ministério da Educação.

Direcção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular (DGIDC) (2006). *Orientações. Área de Projecto dos Cursos Científico-Humanísticos – 12º ano*. Lisboa: Ministério da Educação.

Dourado, L., (2001). Trabalho Prático, Trabalho Laboratorial, Trabalho de Campo e Trabalho experimental no Ensino das Ciências – contributo para uma clarificação de termos. In *(Re)Pensar o Ensino das Ciências - Ensino Experimental das Ciências* (pp. 13 – 18). Lisboa: Ministério da Educação - Departamento do Ensino Secundário.

Elsevier Engineering Information (2007). *Ferrochrome Production*. Disponível em <http://www.esteel.com/ferrochrome.shtml> (Último acesso Março/2010)

Environmental Health and Toxicology Information from U. S. National Library of Medicine. Disponível em <http://sis.nlm.nih.gov/enviro.html> (Último acesso Março/2010).

European Union Risk Assessment Report (EURAS) (2005). *Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate and potassium dichromate*. Luxembourg: Office for Official Publications of European Commission, Vol. 53. Disponível em http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/chromatesreport326.pdf (Último acesso Junho/2010).

Expert Group on Vitamins and Minerals (EVM) (2003). *Safe upper levels for vitamins and minerals*. Food Standards Agency of the United Kingdom. Disponível em <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/vitmin2003.pdf> (Último acesso Março/2010).

Fang, J., Wu, N. Wang, Z. (1993). Activation effect of halides on chromium electrodeposition from chromic acid baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**, pp. 495 – 499.

Ferreira, T., Cristóvão, R., Candeias, A. (2003). Síntese e caracterização de pigmentos – Um projecto laboratorial de Química na Arte. *Química*, **103**, pp. 61 – 64.

Fonseca, A. , Falcão, E. (1999). Cor e Oxidação-Redução. *Química*, **75**, pp. 85 – 88.

Fonseca, I., Neto, M., Proença, L. (2010). *Fundamentos de corrosão*. Acção de Formação “Metais e Ligas Metálicas”. Departamento de Química e Bioquímica, FCUL, Lisboa.

Fontanesi, C. *et al.*, (2008). Chromium electrodeposition from Cr (VI) low concentration solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, pp. 425 – 436.

Fraústo da Silva, J. J. R. (1885). *Introdução à Química da Vida*. Monte da Caparica: Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Gonçalves, R. (2002). *Histórias com sentidos*. Lisboa: Terramar.

Hazardous Waste Clean-Up Information. *Chromium VI*. Disponível em http://www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/chromium_VI/cat/Toxicology/ (Último acesso Março/2010).

Gentil, V. (2007). *Corrosão*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois.

Gupta, R. C. (Ed) (2009). *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*. London: Elsevier.

Hess, W., (2001). *Documentos para a compreensão da pintura moderna*. Lisboa: Edição «Livros do Brasil».

Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG). (2004). *Chromium (VI) Handbook*. Ed. James A. Jacob, Jacques Guertin, Cynthia Avakian. CRC Press.

International Agency for Research on Cancer (IARC) (1990). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Chromium, Nickel and Welding*. Volume 49. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/volume49.pdf> (Último acesso Fevereiro/2010).

International Chromium Development Association (ICDA), (2007). *Health Safety and Environment Guidelines for Chromium*. Disponível em <http://www.icdachromium.com/pdf/publications/ICDAGuidelines.pdf> (Último acesso Abril/2010).

International Chromium Development Association (ICDA) (2008). *Chromium-Mining*. Disponível em <http://www.icdachromium.com/chromium-mining.php> (Último acesso Maio/2010).

International Chemical Safety Cards (ICSC). Disponível em <http://www.ilo.org/legacy/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/index.htm> (Último acesso Fevereiro/2010).

International Programme on Chemical Safety (IPCS).(1988). *Environmental Health Criteria for Chromium*. World Health Organization. Disponível em <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm#PartNumber:3> (Último acesso Março/2010).

International Programme on Chemical Safety (IPCS) (2009). *Inorganic Chromium (III) Compounds*. World Health Organization. Disponível em <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad76.pdf> (Último acesso Maio/2010).

Larsson, M. A. G. (2008). *Estudo e caracterização de porcelanas orientais*. Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

Laszlo, P. (1999). Corantes, pigmentos e tintas. *Química*, **75**, pp. 67 – 72.

Leite, L. (2001). Contributos para uma utilização mais fundamentada do trabalho laboratorial no ensino das ciências. *Cadernos Didáticos de Ciências, Volume 1*. Lisboa: Ministério da Educação, Departamento do Ensino Secundário, pp. 79 – 97.

Magalhães, J. (2008). *Elementos. Caderno de Actividades Laboratoriais-Química A - 11º Ano*. Carnaxide: Santillana/Constância.

Magalhães, S., Tenreiro-Vieira, C. (2006). Educação em Ciências para uma articulação Ciência, Tecnologia, Sociedade e Pensamento Crítico. Um programa de formação de professores. *Revista Portuguesa de Educação*, **19** (2), pp. 85 – 110.

Martins, I., Simões, M. O., Simões, T., Lopes, J.M., Costa, J. A. & Ribeiro-Claro, P. (2004). Educação em Química e Ensino da Química – Perspectivas curriculares. *Química*, **95**, pp. 42 – 45.

Martins, I., Simões, M. O., Simões, T., Lopes, J.M., Costa, J. A. & Ribeiro-Claro, P. (2005). Educação em Química e Ensino da Química – Perspectivas curriculares – Parte II. *Química*, **96**, pp. 33 – 37.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Disponível em <http://www.cdc.gov/niosh/topics/chromium/> (Último acesso Fevereiro/2010)

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (2007). *NIOSH Pocket Guide To Chemical Hazards*. Disponível em <http://www.cdc.gov/niosh/npg/pdfs/2005-149.pdf> (Último acesso Abril/2010).

Oliveira, J., Mendes, B., Lapa, N. (2009). *Resíduos. Gestão, Tratamento e sua Problemática em Portugal*. Lisboa: Lidel - Edições Técnicas, Lda.

Odum, H. T, et al. (2000). *Heavy Metals in The Environmental – Using Wetlands for Their Removal*. Lewis Publishers.

Paiva, J., Ferreira, A., Ventura, G., Fiolhais, M., Fiolhais, C. (2008). *10 Q. Física e Química A- Bloco 1*. Lisboa: Texto Editores.

Paiva, J., Ferreira, A., Ventura, G., Fiolhais, M., Fiolhais, C. (2008). *11 Q. Física e Química A- Bloco 2*. Lisboa: Texto Editores.

Paixão, F., Centeno, C., Quina, J., Marques, V. & Clemente, A. (2010). Investigar e Inovar na Educação em Ciências para um Futuro Sustentável. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, **7**(n.º extraordinario), pp. 220 – 246.

Papp, J. P. (1994). *Chromium life cycle study*. U. S. Department of the Interior. Bureau of Mines. Information Circular 941. Disponível em <http://pubs.usgs.gov/usbmic/ic-9411/ic-9411.pdf> (Último acesso Março/2010).

Papp, J. P. (2000). *Chromium*. Internacional Chromium Development Association. Disponível em <http://www.icdachromium.com/pdf/publications/thcrfl.htm> (Último acesso Março/2010).

Papp, J. P. (2008). *Chromium*. U. S. Geological Survey Minerals Yearbook – 2006. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/myb1-2006-chrom.pdf> (Último acesso Março/2010).

Pedrosa, M. A., Mateus, A. (2001a). Educar em escolas abertas ao mundo- Que cultura e que condições de exercício da cidadania? - In *(Re)Pensar o Ensino das Ciências - Ensino Experimental das Ciências* (pp. 141 – 153). Lisboa: Ministério da Educação - Departamento do Ensino Secundário.

Pedrosa, M. A. (2001b). Ensino das Ciências e Trabalhos Práticos - (Re)Conceptualizar. In *(Re)Pensar o Ensino das Ciências - Ensino Experimental das Ciências* (pp. 19 – 33). Lisboa: Ministério da Educação - Departamento do Ensino Secundário.

Pellegrineschi, P. A. (1978). *El Tratamiento del Negativo*. Madrid: Ediciones Arte Fotográfico.

Philp, R. B. (2001). *Ecosystems and Human Health: Toxicology and Environmental Hazards*. Lewis Publishers, 2nd Ed, CCR Press. <http://www.roskill.com/reports/chromium> (Último acesso Março/2010).

Reger, D., Goode, S., Mercer, E. (1997). *Química: Princípios e Aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Reis, P. (2004). *Controvérsias Sócio-Científicas: Discutir ou não discutir?*. Tese de Doutoramento em Educação. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Departamento de Educação.

Sastri, V. S., Ghali, E., Elborijdaini, M. (2007). *Corrosion, Prevention and Protection – Pratical Solutions*. London: John Wiley & Sons Ltd.

Serra, J. M. , Alves, J. (2001). A Física: uma representação da realidade que nos cerca - In *(Re)Pensar o Ensino das Ciências - Ensino Experimental das Ciências* (pp. 91- 95). Lisboa: Ministério da Educação - Departamento do Ensino Secundário.

Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S. (2005). *Chromium toxicity in plants*. Environmental International, **31**, pp. 739 – 753. Disponível em http://www.plantstress.com/Articles/toxicity_i/Cr%20Resistance%202005.pdf (Último acesso Maio /2010).

Silva, J. E. (2006). *Valorização de lamas galvânicas por via hidrometalúrgica*. Dissertação apresentada à Universidade do Minho para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica na área do conhecimento da Metalurgia.

Simões, T., Queirós, M., Simões, M. (2009). *Química em Contexto – 12*. Porto: Porto Editora

The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory. Oxford University. *Chemical and other Safety Information*. Disponível em <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/> (Último acesso Fevereiro/2010).

Universidade do Porto (2005). *O Crómio na Natureza*. Disponível em <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/cromio/Toxicologia.htm> (Último acesso Abril/2010).

United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2000). *In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium*. Technical Resource Guide. Disponível em <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r00005/625r00005.pdf> (Último acesso Março/2010).

Valadares, J. (1997). O Ensino Experimental e o Construtivismo. *Gazeta de Física*, **20** (1), pp. 30 – 32.

Valadares, J. (2006). *O Ensino Experimental das Ciências: do conceito à prática: Investigação / Acção / Reflexão*. Disponível em http://www.proformar.org/revista/edicao_13/ensino_exp_ciencias.pdf (Último acesso Março 2011)

Veríssimo, A., Ribeiro, R. (2001). Educação em Ciências e Cidadania: Porquê, Onde e Como. - In *(Re)Pensar o Ensino das Ciências - Ensino Experimental das Ciências* (pp. 155 – 163). Lisboa: Ministério da Educação - Departamento do Ensino Secundário.

Vieira, A., Marques, A. T., Simões, J.A. (2008). *Caracterização à Fadiga de Próteses de Anca Compósitas*. APAET- Mecânica Experimental, **15**, pp. 33 – 38. Disponível em http://www-ext.lnec.pt/APAET/pdf/Rev_15_A04.pdf (Último acesso Maio/2010).

Vilches, A. Furió, C. (1999). *Ciencia, tecnologia, Sociedad: Implicaciones en la Educación Científica para el Siglo XXI*. Disponível em: <http://www.oei.es/salactsi/ctseduccion.htm> (Último acesso Fevereiro/2011)

Walther, I. (2003). *Van Gogh*. Köln:Taschen.

Ware, George. W. (Ed). (2003). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 178. New York, NY: Springer-Verlag.

Yu, M. (2005). *Environmental Toxicology. Biological and Health Effects of Pollutants*. New York, NY: CRC Press.

<http://webexhibits.org/pigments/> (Último acesso Março/2011).

<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=241&target=Chromium> (Último acesso Março/2010).

Legislação consultada

Convenção de Basileia. Disponível em <http://www.basel.int/text/con-e-rev.pdf> (Último acesso Fevereiro/2010).

Decreto – Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. Diário da República – I Série – A, N.º 176 – Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

Decreto – Lei n.º 290/2001, de 16 de Novembro. Diário da República – I Série – A, N.º 266 – Estabelece as regras de protecção dos trabalhadores contra os riscos de exposição a agentes químicos.

Decreto – Lei n.º 78/2004, de 3 de Abril. Diário da República – I Série – A, N.º 80 – Estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera.

Decreto – Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro. Diário da República – 1.ª série, N.º 171 – Estabelece o regime geral da gestão de resíduos.

Decreto – Lei n.º 305/2007, de 24 de Agosto. Diário da República – 1.ª série, N.º 163 – Estabelece os valores limite de exposição profissional indicativos.

Decreto – Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto. Diário da República – 1.ª série, N.º 164 – Diploma que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano.

Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro de 2008. Jornal Oficial da União Europeia de 22.11.2008. Estabelece medidas de protecção do ambiente e da saúde humana relativamente a resíduos.

Lei n.º 49/2005, de 30 de Agosto. Diário da República – I Série - A, N.º 166 – Lei de bases do sistema educativo.

Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro. Diário da República – I Série-A, N.º 249 – Aprova a Lei da água.

OCDE - Decisão do Conselho C(2001)/107 Final, de 22 de Maio de 2001.

Portaria n.º 80/2006, de 23 de Janeiro. Diário da República – I Série-B, N.º 16 – Fixa os limiares mássicos máximos e os limiares mássicos mínimos de poluentes atmosféricos.

Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República – I Série – B, N.º 53 – Estabelece a Lista Europeia de Resíduos

Portaria n.º 675/2009, de 23 de Junho. Diário da República – 1.ª série, N.º 119 – fixa os valores limite de emissão de aplicação geral (VLE gerais)

Declaração de Rectificação n.º 62/2009, de 21 de Agosto, relativa à Portaria n.º 675/2009, de 23 de Junho. Diário da República – 1.ª série, N.º 162.

ANEXOS

**ANEXO I - Origem de resíduos químicos contendo Cr(III)
e Cr(VI)**

A – Preparação de soluções aquosas (por turno)

Soluções aquosas de K_2CrO_4

$$M (K_2CrO_4) = 194,19 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M (Cr) = 51,99 \text{ g mol}^{-1}$$

- **Solução 1: $V = 100 \text{ cm}^3$ e $[K_2CrO_4] = 0,10 \text{ moldm}^{-3}$**

$$n (K_2CrO_4) = 0,10 \text{ moldm}^{-3} * 0,100 \text{ dm}^3 = 0,01 \text{ mol}$$

$$m (K_2CrO_4) = 0,01 \text{ mol} * 194,19 \text{ g mol}^{-1} = 1,94 \text{ g}$$

$$194,19 \text{ g de } K_2CrO_4 \text{ _____ } 51,99 \text{ g de Cr(VI)}$$

$$1,94 \text{ g de } K_2CrO_4 \text{ _____ } x$$

$$x = 0,52 \text{ g Cr(VI)}$$

- **Solução 2: $V = 100 \text{ cm}^3$ e $[K_2CrO_4] = 0,05 \text{ moldm}^{-3}$**

$$n (K_2CrO_4) = 0,05 \text{ moldm}^{-3} * 0,100 \text{ dm}^3 = 0,005 \text{ mol}$$

$$m (K_2CrO_4) = 0,005 \text{ mol} * 194,19 \text{ g mol}^{-1} = 0,97 \text{ g}$$

$$194,19 \text{ g de } K_2CrO_4 \text{ _____ } 51,99 \text{ g de Cr(VI)}$$

$$0,97 \text{ g de } K_2CrO_4 \text{ _____ } x$$

$$x = 0,26 \text{ g Cr(VI)}$$

Soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$

$$M (K_2Cr_2O_7) = 294,19 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M (Cr) = 51,99 \text{ g mol}^{-1}$$

- **Solução 3: $V = 100 \text{ cm}^3$ e $[K_2Cr_2O_7] = 0,10 \text{ moldm}^{-3}$**

$$n (K_2Cr_2O_7) = 0,10 \text{ moldm}^{-3} * 0,100 \text{ dm}^3 = 0,01 \text{ mol}$$

$$m (K_2Cr_2O_7) = 0,01 \text{ mol} * 294,19 \text{ g mol}^{-1} = 2,94 \text{ g}$$

$$294,19 \text{ g de } K_2Cr_2O_7 \text{ _____ } 103,98 \text{ g de Cr(VI)}$$

$$2,94 \text{ g de } K_2Cr_2O_7 \text{ _____ } x$$

$$x = 1,04 \text{ g Cr(VI)}$$

• **Solução 4: $V = 100 \text{ cm}^3$ e $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,05 \text{ moldm}^{-3}$**

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05 \text{ moldm}^{-3} * 0,100 \text{ dm}^3 = 0,005 \text{ mol}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,005 \text{ mol} * 294,19 \text{ gmol}^{-1} = 1,47 \text{ g}$$

$$294,19 \text{ g de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad \text{_____} \quad 103,98 \text{ g de Cr(VI)}$$

$$1,47 \text{ g de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad \text{_____} \quad x$$

$$x = 0,52 \text{ g Cr(VI)}$$

A massa de Cr(VI), produzida por turma, corresponde a 4,68 g.

B – Estudo da energia das reacções (demonstração)

$$M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 151,98 \text{ gmol}^{-1}$$

$$M(\text{Cr}) = 51,99 \text{ gmol}^{-1}$$

Atendendo à fórmula química, 1 mol de Cr_2O_3 contém 2 mol de Cr (III), ou seja,

$$151,98 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \text{_____} \quad 103,98 \text{ g de Cr(III)}$$

$$2,50 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \text{_____} \quad x$$

$$x = 1,71 \text{ g de Cr(III)}$$

C – Vulcão químico

$$M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 151,98 \text{ gmol}^{-1} \quad M(\text{Cr}) = 51,99 \text{ gmol}^{-1}$$

Atendendo à fórmula química, 1 mol de Cr_2O_3 contém 2 mol de Cr (III), ou seja,

$$151,98 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \text{_____} \quad 103,98 \text{ g de Cr (III)}$$

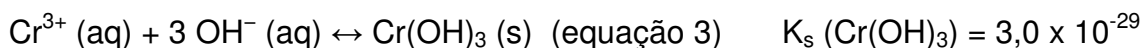
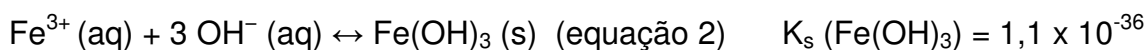
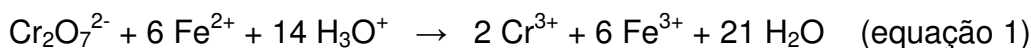
$$142,70 \text{ g de } \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \text{_____} \quad x$$

$$x = 97,63 \text{ g de Cr(III)}$$

ANEXO II – Actividades Testadas

Procedimento Experimental e Rendimento da reacção

A - Redução de Cr(VI) a Cr(III) usando como agente redutor sulfato de ferro (II), FeSO₄. Precipitação de Cr(III) e Fe(III).



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Transferir para um copo de precipitação 20,0 cm³ de resíduo (Cr₂O₇²⁻).
- Adicionar 10,5 cm³ de solução de ácido sulfúrico e 9,0 cm³ de sulfato de ferro (II) (reagente em excesso).
- Medir o pH da solução resultante utilizando papel indicador.
- Adicionar solução de hidróxido de sódio, lentamente e com agitação, até o pH apresentar um valor próximo de 8.
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.

RENDIMENTO DA REACÇÃO

Atendendo à estequiometria da equação 1,

- Quantidade de resíduo utilizada, n (Cr₂O₇²⁻)

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 20,0 \text{ cm}^3$$

$$n (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião Fe²⁺, n (Fe²⁺) necessária (excesso 1,5)

$$n (\text{Fe}^{2+}) = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 9,0 \text{ cm}^3$$

- Quantidade de ião H_3O^+ utilizada, $n(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,5 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião Fe^{3+} , $n(\text{Fe}^{3+})$, prevista

$$n(\text{Fe}^{3+}) = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de crómio na forma de Cr(III), $n(\text{Cr}^{3+})$, prevista

$$n(\text{Cr}^{3+}) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à estequiometria das equações 2 e 3,

- Quantidade de hidróxido de ferro (III), $n(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, e de hidróxido de crómio (III), $n(\text{Cr}(\text{OH})_3)$, previstas

$$n(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo às respectivas massas molares, $M(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ e $M(\text{Cr}(\text{OH})_3)$,

- Massa de hidróxido de ferro (III), $m(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, prevista

$$M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 106,85 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0,64 \text{ g}$$

- Massa de hidróxido de crómio (III), $m(\text{Cr}(\text{OH})_3)$, prevista

$$M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103,00 \text{ g/mol}$$

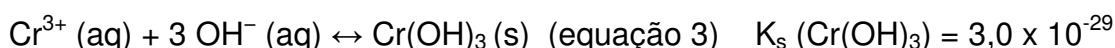
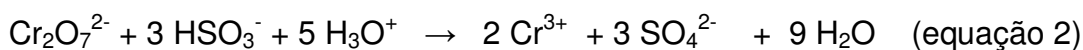
$$m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,21 \text{ g}$$

- Massa total de precipitado, $m(\text{total})$, prevista

$$m(\text{total}) = 0,85 \text{ g.}$$

Considerando a massa de precipitado obtida efectivamente, ou seja, 0,76 g, o rendimento da reacção foi de cerca de 89%.

B - Redução de Cr(VI) a Cr(III) usando como agente redutor metabissulfito $S_2O_5^{2-}$ ou hidrogenossulfito HSO_3^- . Precipitação de Cr(III).



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Transferir para um copo de precipitação 20,0 cm³ de resíduo ($Cr_2O_7^{2-}$).
- Adicionar 3,8 cm³ de solução de ácido sulfúrico e 22,5 cm³ de metabissulfito de sódio (reagente em excesso).
- Medir o pH da solução resultante utilizando papel indicador.
- Adicionar solução de hidróxido de sódio, lentamente e com agitação, até o pH apresentar um valor próximo de 8.
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.

RENDIMENTO DA REACÇÃO

Teoricamente, a massa de precipitado esperada é de 0,21 g, de acordo com os cálculos seguintes:

Atendendo à estequiometria das equações 1 e 2,

- Quantidade de resíduo utilizada, n ($Cr_2O_7^{2-}$)

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (Cr_2O_7^{2-}) = 20,0 \text{ cm}^3$$

$$n (Cr_2O_7^{2-}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $n(\text{S}_2\text{O}_5^{2-})$, necessária (excesso)

$$n(\text{S}_2\text{O}_5^{2-}) = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{S}_2\text{O}_5^{2-}) = 22,5 \text{ cm}^3$$

- Quantidade de ião H_3O^+ utilizada, $n(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,8 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de crómio na forma de Cr(III), $n(\text{Cr}^{3+})$, prevista

$$n(\text{Cr}^{3+}) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à estequiometria da equação 3,

- Quantidade de hidróxido de crómio (III), $n(\text{Cr}(\text{OH})_3)$, prevista

$$n(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à massa molar, $M(\text{Cr}(\text{OH})_3)$,

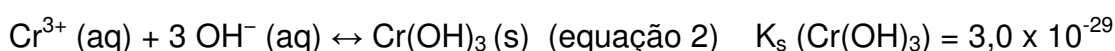
- Massa de hidróxido de crómio (III), $m(\text{Cr}(\text{OH})_3)$, prevista

$$M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103,00 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,21 \text{ g}$$

Considerando a massa de precipitado obtida efectivamente, ou seja, 0,14 g, o rendimento da reacção foi de cerca de 66,7%.

C - Redução de Cr (VI) a Cr (III) usando como agente redutor tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Precipitação de Cr(III).



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Transferir para um copo de precipitação 20,0 cm³ de resíduo (Cr₂O₇²⁻).
- Adicionar 10,5 cm³ de solução de ácido sulfúrico e 9,0 cm³ de tiosulfato de sódio (reagente em excesso).
- Medir o pH da solução resultante utilizando papel indicador.
- Adicionar solução de hidróxido de sódio, lentamente e com agitação, até o pH apresentar um valor próximo de 8.
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.

RENDIMENTO DA REACÇÃO

Teoricamente, a massa de precipitado esperada é de 0,21 g, de acordo com os cálculos seguintes:

Atendendo à estequiometria das equações 1 e 2,

- Quantidade de resíduo utilizada, n (Cr₂O₇²⁻)

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 20,0 \text{ cm}^3$$

$$n (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião S₂O₃²⁻, n (S₂O₃²⁻), necessária (excesso)

$$n (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1,0 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9,0 \text{ cm}^3$$

- Quantidade de ião H₃O⁺ utilizada, n (H₃O⁺)

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,5 \text{ cm}^3$$

$$n (\text{H}_3\text{O}^+) = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Quantidade de crómio na forma de Cr(III), n (Cr³⁺), prevista

$$n (\text{Cr}^{3+}) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à estequiometria da equação 3,

- Quantidade de hidróxido de crómio (III), n (Cr(OH)₃), prevista

$$n (\text{Cr}(\text{OH})_3) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à massa molar, $M(\text{Cr}(\text{OH})_3)$,

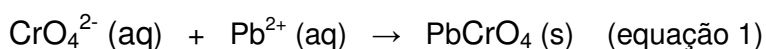
- Massa de hidróxido de crómio (III), $m(\text{Cr}(\text{OH})_3)$, prevista

$$M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103,00 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,21 \text{ g}$$

Considerando a massa de precipitado obtida efectivamente, ou seja, 0,17 g, o rendimento da reacção foi de cerca de 81%.

D - Síntese de Amarelo de Crómio - cromato de chumbo (II)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- a) Transferir para um copo de precipitação 10,0 cm³ de solução de resíduo 1 (CrO_4^{2-}).
- b) Adicionar 15,0 cm³ de solução de resíduo 2 (Pb^{2+}).
- c) O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- d) Após arrefecimento pesar o precipitado.

RENDIMENTO DA REACÇÃO

A massa de precipitado prevista é de 0,162 g, de acordo com os cálculos efectuados e que se apresentam a seguir:

- Quantidade de resíduo utilizada, $n(\text{CrO}_4^{2-})$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{CrO}_4^{2-}) = 10,0 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião Pb^{2+} , $n(\text{Pb}^{2+})$, utilizada (solução em excesso)

$$n(\text{Pb}^{2+}) = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V (\text{Pb}^{2+}) = 15,0 \text{ cm}^3$$

Atendendo à estequiometria da equação 1,

- Quantidade de cromato de chumbo, $n (\text{PbCrO}_4)$, esperada

$$n (\text{PbCrO}_4) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Atendendo à massa molar, $M (\text{PbCrO}_4)$,

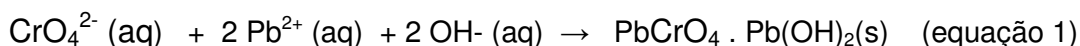
- Massa de cromato de chumbo, $m (\text{PbCrO}_4)$, esperada

$$M (\text{PbCrO}_4) = 323,2 \text{ g/mol}$$

$$m (\text{PbCrO}_4) = 1,62 \times 10^{-1} \text{ g}$$

Considerando a massa de precipitado obtida efectivamente, ou seja, 0,15 g, o rendimento da reacção foi de cerca de 92,5%.

E - Síntese de Laranja de Crómio - cromato básico de chumbo (II)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- a) Transferir para um copo de precipitação 34,0 cm³ de solução de resíduo 1 (Cr₂O₇²⁻).
- b) Adicionar uma lentilha de NaOH.
- c) Adicionar 102,0 cm³ de solução de resíduo 2 (Pb²⁺).
- d) O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- e) Após arrefecimento pesar o precipitado.

RENDIMENTO DA REACÇÃO

A massa de precipitado prevista é de 1,47 g, de acordo com os cálculos efectuados e que se apresentam a seguir:

- Quantidade de resíduo utilizada, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 34,0 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow n(\text{CrO}_4^{2-}) = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião Pb^{2+} , $n(\text{Pb}^{2+})$, utilizada (reagente limitante)

$$V(\text{Pb}^{2+}) = 102,0 \text{ cm}^3$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$n(\text{Pb}^{2+}) = 5,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à estequiometria da equação 1,

- Quantidade de cromato básico de chumbo, $n(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2)$, esperada

$$n(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2) = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à massa molar, $M(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2)$,

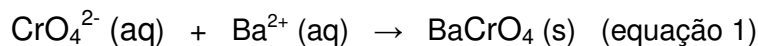
- Massa de cromato de chumbo, $m(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2)$, esperada

$$M(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2) = 564,4 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2) = 1,47 \text{ g}$$

Considerando a massa de precipitado obtida efectivamente, ou seja, 0,47 g, à temperatura ambiente, o rendimento da reacção foi cerca de 32%.

F - Síntese de Amarelo Limão - cromato de bário



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- a) Transferir para um copo de precipitação 50,0 cm³ de solução de resíduo 1 (CrO_4^{2-}).
- b) Adicionar 75,0 cm³ de solução aquosa de Ba^{2+} (solução em excesso)

- c) O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- d) Após arrefecimento pesar o precipitado.

RENDIMENTO DA REACÇÃO

A massa de precipitado prevista é de $6,3 \times 10^{-1}$ g, de acordo com os cálculos efectuados e que se apresentam a seguir:

- Quantidade de resíduo utilizada, $n(\text{CrO}_4^{2-})$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{CrO}_4^{2-}) = 50,0 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Quantidade de ião Ba^{2+} , $n(\text{Ba}^{2+})$, utilizada

$$n(\text{Ba}^{2+}) = 3,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{Ba}^{2+}) = 75,0 \text{ cm}^3$$

Atendendo à estequiometria da equação 1,

- Quantidade de cromato de bário, $n(\text{BaCrO}_4)$, esperada

$$n(\text{BaCrO}_4) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Atendendo à massa molar, $M(\text{BaCrO}_4)$,

- Massa de cromato de bário, $m(\text{BaCrO}_4)$, esperada

$$M(\text{BaCrO}_4) = 253,3 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{BaCrO}_4) = 6,3 \times 10^{-1} \text{ g}$$

Considerando a massa de precipitado obtida efectivamente, ou seja, 0,49 g, o rendimento da reacção foi de cerca de 78 %.

ANEXO III – Protocolos Experimentais

ACTIVIDADE LABORATORIAL 1

Redução de Cr(VI) a Cr(III) seguida de precipitação de Cr(III).

Questão Problema

Como se pode reduzir a toxicidade de resíduos químicos laboratoriais contendo crómio (VI)?

Objecto de ensino

- Exploração da química do crómio
 - Reacções de oxidação-redução
 - Reacções de precipitação
- Toxicidade de metais pesados

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Interpretar uma reacção de oxidação-redução como um processo de ocorrência simultânea de uma oxidação e de uma redução;
- Interpretar a precipitação de sais a partir de uma solução aquosa;
- Discutir a “ambivalência dos metais”: metais essenciais e metais tóxicos;
- Reconhecer o crómio (VI) como uma substância tóxica para o ser humano e para o meio ambiente;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos;
- Determinar o rendimento da reacção.

Informação

A precipitação é um processo químico que pode ser utilizado para remover metais pesados. A partir do momento em que os metais precipitam e formam sólidos suspensos, podem facilmente ser removidos através de operações de decantação e de filtração.

A sua vantagem assenta na simplicidade do processo e no facto de requerer reagentes e material de laboratório comuns.

A técnica parte do princípio da generalidade dos hidróxidos de metais pesados serem, em regra, pouco solúveis em solução aquosa. A precipitação de metais depende essencialmente de dois factores: concentração do catião metálico em solução e pH da solução.

A Figura 1 ilustra o diagrama de solubilidade teórica do hidróxido de crómio (III) em função do pH.

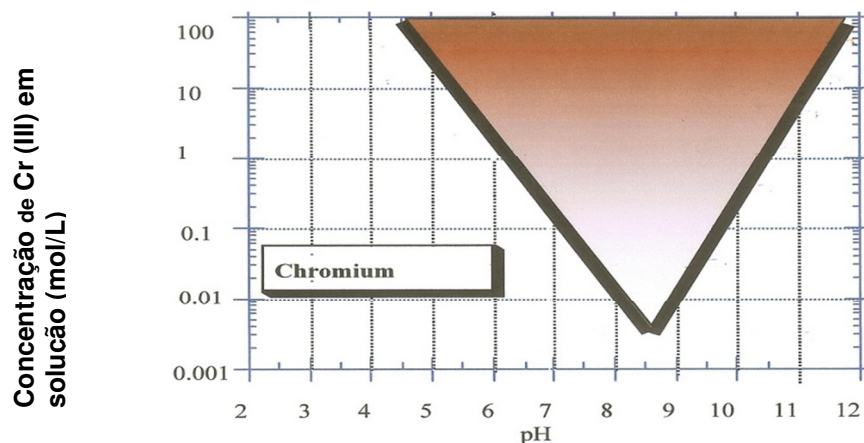


Figura 1 – Diagrama de solubilidade teórica para o hidróxido de crómio (III), em função do pH da solução. (Adaptado de Ayres, 1994)

A precipitação só ocorre se as condições de operação - pH e concentração do catião metálico - coincidirem com a área limitada pelas duas rectas, designada por região de precipitação (zona sombreada). O vértice definido pela intersecção das duas rectas corresponde à concentração mínima do catião metálico necessária para que ocorra precipitação (Ayres, 1994).

Como o Cr(VI) não precipita directamente com a adição de iões hidróxido, é necessário recorrer a um agente redutor para converter Cr(VI) em Cr(III), mais facilmente precipitável. Os agentes redutores de Cr(VI) normalmente utilizados

são o sulfato de ferro (II) (FeSO_4), o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), o sulfito de bário (BaSO_3), o etanol, entre outros. Após a redução, o Cr(III) forma, sob determinadas condições de pH, o hidróxido pouco solúvel ($K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3,0 \times 10^{-29}$, a 25 °C) (Chang, 1994) que precipita na solução. Os agentes precipitantes mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH), de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o óxido de cálcio (CaO). Quando se utiliza o NaOH como agente precipitante, deve atender-se à quantidade que é necessário adicionar, para provocar a precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Uma quantidade excessiva pode provocar a solubilização deste último (efeito do ião complexo), dado que é um hidróxido anfotérico.

Na actividade laboratorial aqui proposta, sugere-se a realização de três experiências, diferindo, apenas, no agente redutor utilizado:

- 1.1 Redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando como agente redutor FeSO_4 .
- 1.2 Redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando como agente redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
- 1.3 Redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando como agente redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Segurança



1.1 Redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando como agente redutor FeSO_4 .

Material de Laboratório

- 1 copo de precipitação de 100 mL
- 1 pipeta volumétrica de 20 mL

- 1 pipeta graduada de 10 mL
- 1 pipeta graduada de 20 mL
- 1 conta-gotas
- 1 pompete
- 1 vareta de vidro
- 1 vidro de relógio
- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança
- Equipamento para filtração a pressão reduzida

Reagentes

- Resíduo - solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ – 0,05 mol/dm³
- Solução aquosa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 1,0 mol/dm³
- Solução aquosa de H_2SO_4 – 1,0 mol/dm³
- Solução aquosa de NaOH – 1,0 mol/dm³

Procedimento Experimental

- Transferir para um copo de precipitação 20,0 cm³ de resíduo ($Cr_2O_7^{2-}$).
- Adicionar 10,5 cm³ de solução de ácido sulfúrico e 9,0 cm³ de sulfato de ferro (II) (reagente em excesso).
- Medir o pH da solução resultante utilizando papel indicador.
- Adicionar solução de hidróxido de sódio, lentamente e com agitação, até o pH apresentar um valor próximo de 8.
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.

1.2 Redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando como agente redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Material de Laboratório

- 1 copo de precipitação de 100 mL
- 1 pipeta volumétrica de 20 mL
- 1 pipeta graduada de 10 mL
- 1 pipeta graduada de 25 mL
- 1 conta-gotas
- 1 pompete
- 1 vareta de vidro
- 1 vidro de relógio
- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança
- Equipamento para filtração a pressão reduzida

Reagentes

- Resíduo: solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – $0,1 \text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de H_2SO_4 – $1,0 \text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de NaOH – $1,0 \text{ mol/dm}^3$

Procedimento Experimental

- Transferir para um copo de precipitação $20,0 \text{ cm}^3$ de resíduo ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).
- Adicionar $3,8 \text{ cm}^3$ de solução de ácido sulfúrico e $22,5 \text{ cm}^3$ de metabissulfito de sódio (reagente em excesso).
- Medir o pH da solução resultante utilizando papel indicador.

- Adicionar solução de hidróxido de sódio, lentamente e com agitação, até o pH apresentar um valor próximo de 8.
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.

1.3 Redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando como agente redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Material de Laboratório

- 1 copo de precipitação de 100 mL
- 1 pipeta volumétrica de 10 mL
- 1 pipeta graduada de 1 mL
- 1 pompete
- 4 vareta de vidro
- 4 vidro de relógio
- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança

Reagentes

- Resíduo: solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,05 mol/dm³
- Solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 1,0 mol/dm³
- Solução aquosa de H_2SO_4 – 1,0 mol/dm³
- Solução aquosa de NaOH – 1,0 mol/dm³

Procedimento Experimental

- Transferir para um copo de precipitação 20,0 cm³ de resíduo ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

- Adicionar 10,5 cm³ de solução de ácido sulfúrico e 9,0 cm³ de tiosulfato de sódio (reagente em excesso)
- Medir o pH da solução resultante utilizando papel indicador.
- Adicionar solução de hidróxido de sódio, lentamente e com agitação, até o pH apresentar um valor próximo de 8.
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.

Questões pós-laboratoriais

1. Calcular o rendimento da reacção.
2. Comparar a eficiência dos processos utilizados na redução da toxicidade de resíduos químicos contendo Cr(VI).
3. Pesquisar informação que permita discutir a ambivalência do crómio como metal essencial e metal tóxico.

Bibliografia

- Ayres, D., Davis, A., Gietka, P. (1994). *Removing heavy metals from wastewater*. University of Maryland. Disponível em http://www.mtech.umd.edu/ummap/documents/pmq_metal_precip_man1.pdf
- Chang, R. (1994). *Química*. Lisboa: Editora McGraw-Hill de Portugal, Lda.

ACTIVIDADE LABORATORIAL 2

Protecção contra a corrosão – Cromagem

Questão-Problema

Como se pode aumentar a resistência à corrosão de um objecto de zinco usando resíduos químicos laboratoriais contendo Cr(VI)?

Objecto de ensino

- Métodos de protecção de metais contra a corrosão – cromagem

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Relacionar a corrosão dos metais com um processo de deterioração por via electroquímica;
- Identificar a cromagem como técnica de conservação e revestimento de metais;
- Relacionar a importância da reciclagem e da revalorização dos objectos e equipamentos metálicos com a limitação de recursos naturais e a diminuição de resíduos e de consumos energéticos;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos.

Informação

A corrosão, a temperaturas que não sejam extremamente elevadas, define-se como a deterioração de metais por um processo electroquímico (Chang, 1994).

Os problemas associados à corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas actividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística; nos meios de transporte aéreo, ferroviário, rodoviário, marítimo; em sistemas de telecomunicações; em obras de arte, como monumentos e esculturas (Gentil, 2007).

A protecção de um metal contra a corrosão pode ser feita através de modificação do meio, de protecção catódica, de protecção anódica ou de revestimentos (Fonseca, 2010).

A modificação do meio pode ser conseguida pela remoção do oxigénio e de outros gases agressivos, pela remoção de iões oxidantes (Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc.), ou pela adição de inibidores de corrosão (Gentil, 2007; Fonseca, 2010).

Na protecção catódica, um outro metal, mais reactivo, pode ser colocado em contacto eléctrico com o metal que se pretende proteger da corrosão. O metal mais reactivo comportar-se-á como ânodo (ânodo sacrificial) da célula electroquímica, forçando o outro metal a funcionar como cátodo. Em alternativa, o metal a proteger pode ser ligado ao terminal negativo de uma fonte de alimentação, que funciona de um modo controlado, de modo a torná-lo um cátodo (protecção catódica por corrente impressa). Em qualquer destes casos é evitada a oxidação do próprio metal e favorecida a redução de outros componentes químicos do sistema (por exemplo, da própria água).

Na protecção anódica, pelo contrário, o metal é intencionalmente oxidado em condições cuidadosamente controladas para que se forme uma camada fina e aderente de óxido na sua superfície. Esta camada impede qualquer oxidação posterior (Reger, 1997).

Os revestimentos actuam criando uma camada que impede o contacto do ar ou do electrólito com a superfície metálica. Podem ser compostos orgânicos - óleos, tintas, vernizes ou polímeros -, ou inorgânicos - revestimentos metálicos, como é o caso do zinco (processo designado de galvanização), do estanho ou

do níquel, ou revestimentos não metálicos inorgânicos, como por exemplo, os esmaltes, vidros, cimentos e porcelanas, óxidos, etc. (Gentil, 2007).

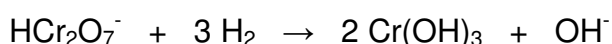
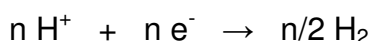
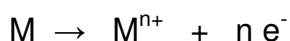
A cromagem é um processo em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo ião dicromato. Esse revestimento é feito sobre o metal para aumentar a resistência à corrosão e melhorar a aderência de tintas sobre materiais metálicos.

A cromagem é utilizada para revestimento de alumínio, zinco, magnésio e cádmio, podendo também ser usada para estanho, cobre, prata, ferro, aço, ligas de níquel, de titânio e de zircónio.

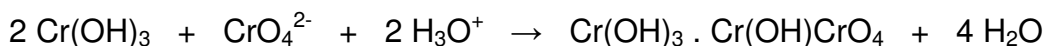
Pode ser feita em meio básico ou ácido, à temperatura ambiente. É um processo rápido e pode ser aplicado por imersão. Em função da espessura do revestimento podem surgir cores diferentes - incolor, amarelo, verde, azul – ou mistura de cores, apresentando-se a superfície cromatizada com aspecto iridescente.

Na cromagem do zinco, à temperatura ambiente e utilizando uma solução aquosa contendo ião dicromato, forma-se um revestimento verde-amarelado ou amarelo-acastanhado.

De acordo com (Gentil, 2007), o hidrogénio resultante reduz parte do ião dicromato, dando hidróxido de crómio e cromato básico de crómio, que se depositam sobre a superfície. O processo pode ser descrito pelas equações químicas seguintes:



e com a elevação de pH tem-se



Segurança



Material de Laboratório

- 4 placa de Petri
- 1 pipeta volumétrica de 20 mL
- 1 pipeta graduada de 10 mL
- 1 pipeta graduada de 20 mL
- 1 conta-gotas
- 1 pompete
- 1 vareta de vidro
- 1 placa de Petri
- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança
- Equipamento para filtração a pressão reduzida

Reagentes

- Solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ – $0,7\text{mol/dm}^3$
- Solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ – $0,5\text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ – $0,1\text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ – $0,05\text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de H_2SO_4 concentrado
- Álcool etílico

Procedimento Experimental

Nota: Cada grupo trabalha com uma solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ de concentração diferente.

- Limpar e desengordurar com álcool etílico uma amostra de zinco.
- Pesar a amostra de zinco e registar o valor a massa.

- Transferir 10,0 mL de solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ - $0,7 \text{ mol/dm}^3$ para uma placa de Petri.
- Adicionar 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e homogeneizar com a ajuda de uma vareta de vidro.
- Colocar a amostra de zinco no banho electrolítico e deixar exposta durante 10 minutos.
- Pesar a amostra de zinco e registar o valor da massa.
- Registar as observações referentes à amostra de zinco (cor, aspecto, ...)
- Repetir o procedimento utilizando outra amostra de zinco e aumentando o tempo de exposição para 20 minutos.

Questões pós-laboratoriais

1. Recolher os resultados obtidos pelos vários grupos e sistematizá-los numa tabela.
2. Comparar as amostras em estudo com amostras referência e registar as conclusões.
3. Discutir a eficácia do processo sob os pontos de vista de redução de toxicidade dos resíduos químicos e de protecção contra a corrosão.
4. Discutir aspectos económicos no que diz respeito a prejuízos causados pela corrosão.
5. Debater a importância da reciclagem e da revalorização dos objectos e equipamentos metálicos, como medida de promoção de um futuro sustentável.

Bibliografia

- Chang, R. (1994). *Química*. Lisboa: Editora McGraw-Hill de Portugal, Lda.
- Fonseca, I., Neto, M., Proença, L. (2010). *Fundamentos de corrosão*. Acção de Formação “Metais e Ligas Metálicas”. Departamento de Química e Bioquímica, FCUL, Lisboa.
- Gentil, V. (2007). *Corrosão*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois.
- Reger, D., Goode, S., Mercer, E. (1997). *Química: Princípios e Aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

ACTIVIDADE LABORATORIAL 3

Síntese de pigmentos

Questão-Problema

Como sintetizar pigmentos usados em pintura e em cerâmica?

Como produzir uma paleta de cores?

Objecto de ensino

- Síntese de sais

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Realizar laboratorialmente a síntese de sais;
- Traduzir a reacção química da síntese por uma equação química;
- Efectuar cálculos estequiométricos;
- Calcular o rendimento da síntese;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos.

Informação

Os pigmentos são materiais inorgânicos, cristalinos e insolúveis. São misturados com um aglutinante, como por exemplo, o óleo, que tem a dupla função de assegurar a coesão entre as partículas finamente divididas e a sua

aderência aos objectos. São utilizados para conferir cor, opacidade ou consistência a uma pintura (Cabral, 1996; Cruz, 2004; Ferreira *et al.*, 2003).

Os pigmentos podem ser de origem mineral (malaquite, ocre, azul ultramarino, etc.), resultantes de processos de calcinação de madeiras (negro de carvão) ou de ossos (negro de osso ou negro de marfim), ou obtidos quimicamente, por via sintética (amarelo de crómio, branco de zinco, azul da Prússia) (Cruz, 2004; Ferreira *et al.*, 2003).

Desconhece-se quando terá começado o homem a pintar (Cabral, 1996). No entanto, há vestígios na Europa que demonstram que já no Paleolítico Superior se faziam pinturas parietais. A gruta de Chauvet-Pont-d'Arc expõe pinturas que terão sido feitas há mais de 30000 anos e nas grutas de Lascaux e de Altamira estão patentes pinturas com cerca de 17000 anos (Cabral, 1996; Cruz, 2004; Gonçalves, 2002).

De acordo com Cruz (2004), os pigmentos mais importantes usados nessas pinturas pré-históricas foram o ocre vermelho e ocre amarelo e o negro de carvão.

Foi no Egipto antigo, no 3º milénio a. C., que surgiu o primeiro pigmento sintetizado pelo homem - o azul-egípcio. Citando Cruz (2004)

«A preparação do azul-egípcio foi inicialmente inventada em Alexandria, e mais tarde Vestório deu início à sua preparação em Puzzuoli. A invenção é admirável, vistas as substâncias a partir das quais é preparado. Areia e flores de natrão são moídas juntamente até ficarem tão finas como farinha; adiciona-se limalha de cobre de Chipre feita com limas grossas e rega-se tudo com um pouco de água para fazer uma pasta com a qual se moldam várias bolas com as mãos, que se deixam secar; depois de secas, colocam-se estas bolas num pote e o pote no forno: o cobre e a areia, devido à veemência do fogo, dão e recebem os suores libertados ao serem aquecidos e perdem as suas propriedades devido à veemência do fogo e originam a cor azul» (p. 4).

A variedade de pigmentos foi aumentando ao longo dos séculos, mas foi nos séculos XVIII e XIX que o crescimento foi mais acentuado em consequência do enorme desenvolvimento da Química, da descoberta de novos elementos químicos e da síntese laboratorial de novos materiais. No início do século XIX, o químico francês Nicholas Louis Vauquelin introduziu o cromato de chumbo como pigmento amarelo - amarelo de crómio -, depois de ter

descoberto o elemento crómio. Outros pigmentos com diferentes tons de amarelo surgiram depois: $BaCrO_4$, $SrCrO_4$ e $ZnCrO_4$.

Van Gogh fez um uso abundante do amarelo de crómio – Figura 2.



Figura 2 – Van Gogh, *A Sesta (segundo Millet)*, 1890, Paris, Museu d'Orsay.

A propósito desta obra, Walther (2003) refere:

«Quase dois terços do quadro recebe a cor amarelo-ouro e laranja no trigo cortado, enfardado ou acamado em medas. Como forte contraste de cor, fica-lhe em frente o azul-claro do bocado de céu que vai ter correspondência no vestuário azul dos camponeses, adormecidos à sombra. Estendidos ao comprido, procuram abrigo do resplandecente sol do meio-dia. No sono, parecem ter crescido com a Natureza. Terra e céu, homem e Natureza formam uma unidade, fazem parte um do outro.» (p. 77)

Muitos dos pigmentos utilizados em pintura apresentam níveis de elevada toxicidade. Os pigmentos de arsénio, de chumbo, de cádmio, de mercúrio e alguns de crómio, são, provavelmente, os mais tóxicos. Nas situações em que é necessário a sua manipulação devem ser cumpridas as normas de segurança.

Segurança



3.1 Síntese do Amarelo de Crómio – cromato de chumbo (II)

Material de Laboratório

- 1 copo de precipitação de 100 mL
- 1 pipeta volumétrica de 20 mL
- 1 pipeta graduada de 50 mL
- 1 pompete
- 1 vareta de vidro
- 1 placa de Petri
- 1 vidro de relógio
- 1 espátula
- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança
- Equipamento para filtração a pressão reduzida
- Microscópio ou lupa binocular

Reagentes

- Resíduo 1 - Solução aquosa de K_2CrO_4 – $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- Resíduo 2 - Solução aquosa de $Pb(NO_3)_2$ – $0,05 \text{ mol/dm}^3$

Procedimento Experimental

- Transferir para um copo de precipitação 20,0 cm³ de solução de resíduo 1 (CrO₄²⁻).
- Adicionar 30,0 cm³ de solução de resíduo 2 (Pb²⁺).
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de 100 °C.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.
- Colocar uma amostra de pigmento numa lamela e observar ao microscópio.
- Registrar as observações.

3.2 Síntese do Laranja de Crómio – cromato básico de chumbo (II)

Material de Laboratório

- 1 copo de precipitação de 250 mL
- 1 pipeta graduada de 1 mL
- 2 pipeta graduada de 50 mL
- 1 pompete
- 1 vareta de vidro
- 1 placa de Petri
- 1 vidro de relógio
- 1 espátula
- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança
- Equipamento para filtração a pressão reduzida
- Microscópio ou lupa binocular

Reagentes

- Resíduo 1 - Solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ – $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- Resíduo 2 - Solução aquosa de $Pb(NO_3)_2$ – $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- NaOH sólido

Procedimento Experimental

- Transferir para um copo de precipitação $17,0 \text{ cm}^3$ de solução de resíduo 1 ($Cr_2O_7^{2-}$).
- Adicionar uma lentilha de NaOH.
- Adicionar $102,0 \text{ cm}^3$ de solução de resíduo 2 (Pb^{2+}).
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.
- Colocar uma amostra de pigmento numa lamela e observar ao microscópio.
- Registrar as observações.

3.3 Síntese do Amarelo Limão – cromato de bário

Material de Laboratório

- 1 copo de precipitação de 200 mL
- 1 pipeta graduada de 25 mL
- 2 pipeta graduada de 50 mL
- 1 pompete
- 1 vareta de vidro
- 1 placa de Petri
- 1 vidro de relógio
- 1 espátula

- 1 pinça metálica
- 1 esguicho com água destilada
- 1 balança
- Equipamento para filtração a pressão reduzida
- Microscópio ou lupa binocular

Reagentes

- Resíduo - Solução aquosa de K_2CrO_4 – $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- Solução aquosa de $BaCl_2$ – $0,05 \text{ mol/dm}^3$

Procedimento Experimental

- Transferir para um copo de precipitação $50,0 \text{ cm}^3$ de solução de resíduo (CrO_4^{2-}).
- Adicionar $75,0 \text{ cm}^3$ de solução aquosa de Ba^{2+} .
- O precipitado obtido deverá ser filtrado, utilizando a técnica de filtração por sucção, lavado e seco na estufa à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Após arrefecimento pesar o precipitado.
- Colocar uma amostra numa lamela e observar ao microscópio.
- Registrar as observações.

Questões pós-laboratoriais

1. Elaborar um diagrama que traduza as etapas principais das sínteses efectuadas.
2. Escrever a equação química referente a cada síntese.
3. Identificar, em cada caso, o reagente limitante e o reagente em excesso.
4. Calcular o rendimento da reacção para cada situação.
5. Avaliar as massas de Cr(VI) e de Pb(II) recuperadas a partir dos resíduos.

6. Diz-se que Wassili Kandinsky (1866-1944), pintor russo, está para a pintura, como Albert Einstein (1879-1955) para a Física. O primeiro inaugurou a Arte Abstracta, o segundo a Física de Fotões (Gonçalves, 2002).

A obra *No Quadrado Negro*, de Kandinsky, é um exemplo marcante da pintura abstracta – Figura 3.



Figura 3 - Wassili Kandinsky, *No Quadrado Negro*, 1923, Nova Iorque, Museu Guggenheim.

E se pudéssemos atribuir um novo título a esta obra de arte? Qual seria?

Bibliografia

- Cabral, J. M. P. (1996). História Breve dos Pigmentos: 1 – Da Arte Do Homem Pré-Histórico. *Química*, **62**, pp. 11 – 18.
- Cruz, A. J. (2004). *As Cores dos Artistas. História e Ciência dos pigmentos Utilizados em Pintura*. Lisboa: Apenas Livros, Lda.
- Ferreira, T., Cristóvão, R., Candeias, A. (2003). Síntese e caracterização de pigmentos – Um projecto laboratorial de Química na Arte. *Química*, **103**, pp. 61 – 64.
- Gonçalves, R. (2002). *Histórias com sentidos*. Lisboa: Terramar.
- Walther, I. (2003). *Van Gogh*. Köln:Taschen.

ACTIVIDADE DE PROJECTO LABORATORIAL

Corrosão e protecção de metais – Electrodeposição

Questão problema

Como reciclar crómio a partir de soluções aquosas de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, usando a electrólise?

Objecto de ensino

- Electrólise

Objectivos de aprendizagem

Esta actividade permite ao aluno:

- Reconhecer o laboratório como um local de trabalho onde a segurança é fundamental na manipulação de material, de equipamento e de reagentes;
- Interpretar a electrólise como um processo para forçar uma reacção química de oxidação-redução, caracterizando as semi-reacções correspondentes;
- Reconhecer algumas aplicações do quotidiano da electrólise;
- Relacionar metalurgia com a ciência e a tecnologia de produção de metais a partir dos seus minérios;
- Valorizar a dimensão ambiental relacionada com a recuperação e valorização de resíduos.

Informação

A electrólise é o processo no qual a energia eléctrica é usada para forçar a ocorrência de uma reacção química não espontânea (Chang, 1994).

Vários processos industriais utilizam a electrólise como método para obtenção de substâncias - preparação industrial de sódio e de cloro através da electrólise de cloreto de sódio fundido, extracção do alumínio do minério bauxite, por exemplo -, mas também como método para reciclagem de substâncias - purificação e recuperação de alumínio e de cobre – e, ainda, como método para produção de revestimentos protectores ou decorativos – anodização do alumínio, niquelagem do cobre, cromagem (Chang, 1994 e Reger, 1997).

A electrodeposição, ou seja, a deposição de uma fina película de metal na superfície de um objecto, constitui uma importante aplicação prática da electrólise na recuperação de crómio de resíduos laboratoriais. O crómio é frequentemente usado para revestir superfícies de ferro e de aço para melhorar a aparência e proteger o objecto da corrosão.

A electrólise é efectuada numa célula electroquímica que, esquematicamente, se pode representar como na Figura 4.

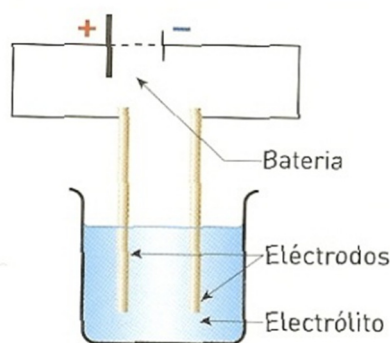


Figura 4 - Célula electroquímica.

A célula é constituída por dois eléctrodos, ligados a uma bateria e mergulhados numa solução de electrólito ou numa substância no estado líquido. A função da bateria é fornecer electrões ao cátodo - o eléctrodo ligado ao pólo negativo da bateria - e aceitar electrões do ânodo - o eléctrodo ligado ao pólo positivo da bateria. No cátodo ocorre a reacção de redução e no ânodo ocorre a reacção de oxidação, quando a diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos é suficiente para provocar estas reacções.

Sugestões metodológicas

1. Pesquise informação sobre a electrólise e suas aplicações em processos industriais;
2. Recolha informação sobre as condições operacionais para realização da electrodeposição de crómio sobre um objecto de chumbo: eléctrodos a utilizar, dimensão dos eléctrodos, temperatura de trabalho, tensão a aplicar, intensidade da corrente, banho electrolítico, tempo de exposição, etc.;
3. Opte por uma abordagem baseada numa hipótese de trabalho, estabelecendo as condições operacionais;
4. Defina as variáveis a controlar;
5. Planeie a sua execução, fazendo um esboço da montagem laboratorial e elaborando uma lista dos recursos necessários;
6. Analise a viabilidade de realização prática;
7. Realize os ensaios laboratoriais necessários para validar a hipótese de trabalho.

Sugestões para avaliação

- Registo de resultados, na forma de tabela;
- Apresentação e discussão de resultados obtidos;
- Identificação de procedimentos que conduziram a eventuais erros;
- Fundamentação sobre a crescente importância da reciclagem dos metais.

Bibliografia

- Chang, R. (1994). *Química*. Lisboa: Editora McGraw-Hill de Portugal, Lda.
- Reger, D., Goode, S., Mercer, E. (1997). *Química: Princípios e Aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.