

RECICLAGEM DO CRÔMIO DE RESÍDUOS QUÍMICOS PROVENIENTES DA DETERMINAÇÃO DE CARBONO OXIDÁVEL EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS

Jeane M. C. Machado

Escola de Engenharia de Piracicaba, Av. Monsenhor Martinho Salgot, 560 – Vila Areião, 13414-040 Piracicaba - SP, Brasil

Lenita M. C. P. E. Oliveira e Marcos Y. Kamogawa*

Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, CP 9, 13418-900, Piracicaba - SP, Brasil

Recebido em 2/10/09; aceito em 2/6/10; publicado na web em 17/9/10

RECYCLING OF CHROMIUM IN CHEMICAL WASTE FROM OXIDIZABLE CARBON DETERMINATION IN ORGANIC FERTILIZER. This work proposes a separation, recovery and reuse procedure of chemical residues with chromium. This residue was generated by the determination of oxidizable carbon in organic fertilizers samples. The Cr(VI) of the residue was reduced with ethanol and precipitated with NaOH. The Cr(OH)₃ precipitate was separated and oxidized to dichromate ions with hydrogen peroxide. This solution was used another time in organic carbon determination. The uses of recycled dichromate solution were appropriated in four successive recycling. The accuracy was proven using potassium hydrogen phthalate and ten organic fertilizer samples. The organic carbon results, determined with recycled solutions, were similar the conventional solution.

Keywords: dichromate ion, recycling, organic carbon analysis

INTRODUÇÃO

A presença da matéria orgânica é um importante parâmetro para a qualidade dos solos, no qual influencia a adsorção/disponibilidade de nutrientes, a atividade biológica e características físico-químicas como pH, compactação, percolação, aumento da capacidade de retenção de umidade do solo, garante boa porosidade, dentre outros.¹ O uso de fertilizantes químicos e materiais orgânicos combinados têm sido recomendados como manejo alternativo para o aumento ou a manutenção da produtividade, contribuindo para a produção agrícola.² Esta prática tem se destacado nas últimas décadas devido à aplicação de resíduos orgânicos como lodo de esgoto,³ subprodutos de processos fermentativos e da indústria de alimentos, como por exemplo a utilização de resíduos vegetais.⁴ Neste foco, a quantificação do teor do carbono orgânico tornou-se indispensável para as previsões de desempenho agrônomo.

O procedimento analítico mais utilizado para esta determinação baseia-se na oxidação do carbono orgânico por dicromato de potássio em meio ácido concentrado. Este procedimento foi originalmente proposto por Walkley e Black,⁵ no qual o teor de dicromato remanescente na solução, após a oxidação, é titulado com uma solução de Fe(II) indicando indiretamente o teor de carbono presente na amostra.

O uso de reagentes contendo crômio hexavalente tem sido criticado devido suas características carcinogênicas, evidenciadas em estudos de casos com animais e humanos.⁶ Entretanto, por se tratar de um método clássico de análise que emprega instrumentos simples, seu baixo custo por amostra e sua utilização por décadas, não tem sido substituído na maioria dos laboratórios. A substituição deste procedimento por outro ambientalmente correto é extremamente desejável, entretanto barreiras como custo elevado e imprecisão nos resultados não tem favorecido esta transição.⁷ A análise gravimétrica com incineração em mufla tem sido proposta para a determinação de carbono orgânico em solos, entretanto as quantidades variáveis de moléculas de água de cristalização/constitucional nas argilas que compoem o solo, frequentemente inviabilizam uma exata determi-

nação. A quantificação do carbono em tubos de combustão é uma alternativa, entretanto seu custo e frequência analítica são proibitivos para uma análise de rotina.

Por anos o descarte de resíduos contendo Cr(VI) vinha sendo realizado indiscriminadamente no sistema de esgoto, sem preocupação com a segurança ambiental.⁸ Por imposição da legislação que estabelece limites e condições para o descarte,⁹ esta prática foi substituída pela redução do Cr(VI) a Cr(III) e subsequente precipitação com a elevação do pH.¹⁰ O precipitado é classificado como resíduo tóxico classe I¹¹ e frequentemente é acumulado no laboratório para posterior encaminamento a depósito em aterro industrial, não eliminando completamente os riscos ambientais.

Alternativas como a reutilização dos óxidos de crômio em pigmentos de tintas¹² ou a utilização na indústria do couro¹³ são desejáveis, uma vez que o resíduo passa a ser matéria prima.

Considerando que propostas de métodos de reciclagens inscrevem-se dentro de uma preocupação de minimização de resíduos químicos, este trabalho tem como objetivo propor um procedimento de tratamento e reutilização de resíduos químicos contendo crômio, proveniente do procedimento de determinação de carbono oxidável em amostras de fertilizantes orgânicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Para a determinação do carbono orgânico foram utilizadas soluções de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) na concentração de 0,33 mol L⁻¹ contendo 13 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄) por litro, sulfato ferroso amoniacal (FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O) com concentração 0,1 mol L⁻¹, indicador difenilaminasulfonato de bário 0,16% (m/v) e ácido sulfúrico concentrado.

Para o procedimento de reciclagem do resíduo contendo crômio foi utilizado solução 50 % (m/v) de hidróxido de sódio grau analítico (NaOH), etanol 98% (v/v) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30% (m/v).

*e-mail: kamogawa@esalq.usp.br

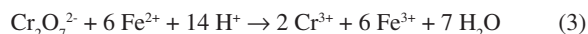
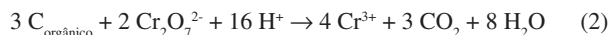
Procedimento para a determinação de carbono orgânico em amostras de fertilizantes¹⁴

Uma massa de 0,5 g de fertilizante previamente seca e moída, foi transferida para erlenmeyer de 250 mL adicionando-se 20 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,33 mol L⁻¹ e 26 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esta mistura foi aquecida em chapa elétrica equipada com sistema de refluxo, por 10 min. Após o resfriamento esta solução foi transferida para balão volumétrico de 200 mL e seu volume ajustado com água destilada. Uma alíquota de 10 mL desta solução foi titulada com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L⁻¹.

A variação do volume gasto para o branco analítico e para a solução da amostra fornece a porcentagem de carbono orgânico, calculada com a equação 1:

$$C(\%) = ((V_b - V_a) \times [Fe^{2+}] \times 6) / \text{massa} \quad (1)$$

Sendo, V_b , volume (mL) gasto na titulação do branco analítico; V_a (mL), volume gasto para a amostra; $[Fe^{2+}]$, concentração da solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal (mol L⁻¹); massa, é a massa da amostra (g) e o valor 6 é um fator estequiométrico obtido a partir das reações químicas 2 e 3, respectivamente a etapa de oxidação da matéria orgânica por íons dicromato em meio ácido e etapa de quantificação do dicromato remanescente:



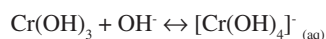
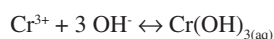
Procedimento de separação-precipitação

Para aproximadamente 200 mL de resíduo, gerado pela determinação do carbono oxidável em uma amostra de fertilizante orgânico, foram adicionados 10 mL de etanol 98% (v/v) para reduzir o Cr(VI) remanescente. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro Whatman n° 1 e aquecida em chapa de aquecimento até redução do volume em aproximadamente 50% da inicial. Esta etapa tem também a função de eliminar o excesso de etanol da solução.

A concentração ácida foi determinada por volumetria de neutralização, determinando a massa de NaOH necessária para ajustar o pH no valor desejado. Esta massa foi solubilizada em água destilada suficiente para produzir uma solução 50% (m/v). Em capela de exaustão e banho de gelo, esta solução foi adicionada vagarosamente ao resíduo até atingir pH 8,0-8,5 e ocorrer a formação de um precipitado verde de $Cr(OH)_3$. Esta solução foi transferida para frasco de decantação de 2000 mL e mantida em repouso por 24 h. O precipitado foi transferido para béquer de vidro e o sobrenadante transferido para frascos de armazenamento para posterior análise por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), diluição e descarte.

Oxidação do Cr(III) a Cr(VI)

Para avaliar a eficiência da oxidação do Cr(III) a Cr(VI), foram adicionados os volumes de 0,75; 2,5; 3,45; 6,9; 14,1 e 28,35 mL de peróxido de hidrogênio 30% (m/v) ao precipitado de 200 mL de resíduo gerado pela determinação do carbono oxidável em uma amostra de fertilizante orgânico. A reação de oxidação do peróxido de hidrogênio baseia-se nas reações descritas na equação 4:



Posteriormente ao término da reação exotérmica e resfriamento, a solução foi filtrada em papel qualitativo Whatman n° 1 e armazenada para o preparo da solução de dicromato.

Preparo da solução de dicromato recuperado

Uma alíquota de 5 mL da solução recuperada de Cr(VI) foi acidificada com 2 mL de ácido sulfúrico concentrado para a conversão do cromato a dicromato. Desta alíquota, foi utilizado um volume de 0,5 mL e titulado com uma solução padronizada de Fe(II). A concentração determinada foi utilizada para determinar a massa necessária de dicromato de potássio com grau analítico que deve ser adicionado para elevar a concentração da amostra até 0,33 mol L⁻¹. A equação 5 simplifica esta relação:

$$\text{Massa de } K_2Cr_2O_7 = ((0,33 \times V_r) - (C_{\text{det}} \times V_r)) \times 294,19 \quad (5)$$

Sendo que 0,33 é a concentração da solução de dicromato resultante ou desejada; V_r é o volume total do resíduo (L); C_{det} é a concentração de dicromato na solução reciclada (mol L⁻¹) e 294,19 é a massa molecular do dicromato de potássio.

A descrição de todo o procedimento de recuperação e reciclagem do resíduo é sintetizada na Figura 1.

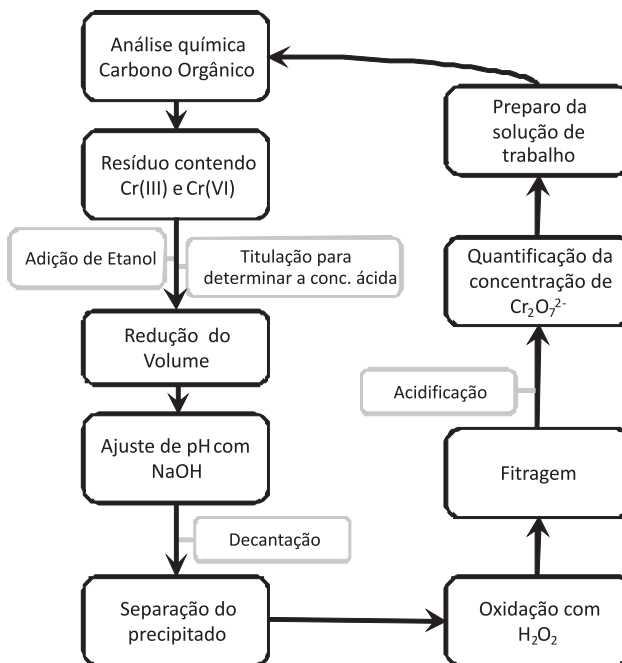


Figura 1. Fluxograma do procedimento de reciclagem do resíduo contendo cromo

Avaliação da reutilização do resíduo nas determinações de carbono

Para avaliar a reutilização da solução de dicromato, 10 amostras de fertilizantes orgânicos e um padrão primário (biftalato de potássio) tiveram a concentração de carbono orgânico determinada a partir de soluções preparadas com reagentes com grau analítico e preparadas por reciclagem.

Para avaliar o número de reciclagens possíveis, uma amostra de fertilizante orgânico foi analisada por cinco vezes consecutivas, empregando em cada análise as soluções recicladas da análise antecessora.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do resíduo

Os componentes majoritários do resíduo da análise de carbono orgânico das amostras de fertilizantes são $[\text{Cr}^{3+}] \approx 0,013 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4,9 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Na}^+] \approx 5 \text{ mol L}^{-1}$, provenientes do procedimento analítico e de reciclagem. Íons como K^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- e NH_4^+ que estão presentes nos fertilizantes orgânicos (fonte de NPK), apresentam-se em concentrações variáveis, tornando sua estimativa difícil sem uma análise química. Entretanto, a concentração destes íons na amostra dificilmente ultrapassa o valor de 40% (m/m), para uma massa de amostra de 0,5 g a concentração não seriam superiores a 1000 mg L^{-1} . Outro fator que minimiza a influência destes íons no procedimento de separação é a baixa capacidade de precipitação em pH 8-8,5, o que permite uma adequada separação na etapa de filtração.

A concentração de cromo no sobrenadante após a precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para todos os testes foram inferiores ao limite de detecção de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ do FAAS, podendo ser descartada no sistema de esgoto, segundo condições estabelecidas no Decreto Estadual SP 8468/76 e Resoluções CONAMA 357/2005 e 397/2008, que limita para $\text{Cr}(\text{VI})$ em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Cr}(\text{III})$ $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A baixa concentração de $\text{Cr}(\text{III})$ no sobrenadante é esperada, pois o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ apresenta uma constante do produto de solubilidade de $6,3 \times 10^{-31}$ e uma solubilidade de $1,24 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

O precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pode ser purificado com etapas de lavagem empregando solução básica pH 8,0-8,5, entretanto esta etapa não foi necessária, uma vez que os principais contaminantes, os íons Na^+ e SO_4^{2-} , não interferiram na reação de oxidação da matéria orgânica.

A presença de íons cloreto, nos precipitados provenientes de amostras de fertilizantes contendo KCl , superestimam a determinação do carbono, reduzindo o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a $\text{Cr}(\text{III})$. Entretanto esta interferência foi contornada com adição de Ag_2SO_4 , que precipita o cloreto como AgCl .

Oxidação do $\text{Cr}(\text{III})$ a $\text{Cr}(\text{VI})$

Após a etapa de precipitação, o sólido decantado possui pH próximo a 9,5, meio adequado para promover a reação de oxidação do $\text{Cr}(\text{III})$ a cromato por uso do peróxido de hidrogênio. O resíduo de cromo proveniente de uma amostra (20 mL de uma solução $0,33 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) necessita de um volume de 2,5 mL de peróxido de hidrogênio para completa oxidação, considerando a equação 4. Entretanto, este volume mostrou-se ineficaz, oxidando parcialmente o $\text{Cr}(\text{III})$. A oxidação total foi obtida com a utilização de aproximadamente 16 mL de H_2O_2 30% (m/v), como pode ser observado na Figura 2. Este volume é seis vezes maior do que o citado na literatura,^{15,16} entretanto, a elevada força iônica e a presença de interferentes, podem ser os responsáveis pela reação química não seguir esta relação estequiométrica.

Pettine e colaboradores¹⁵ descrevem que a presença de íons F^- , Cl^- e SO_4^{2-} influenciam a cinética e a estequiometria da reação. Rai e colaboradores¹⁶ descrevem que a formação de espécies polinucleares como $[\text{Cr}_2(\text{OH})_4^+]$, $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}]$, $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}]$, influenciam a reação com o peróxido de hidrogênio.

A recuperação do cromo adicionado em todos os testes foi superior a 98% sendo as perdas atribuídas às etapas de filtração e transferência de recipientes.

Após a oxidação de amostras contendo elevadas concentrações de ferro em sua composição, foi verificado a formação de um precipitado de cor marrom, de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), sendo facilmente separado por filtração não interferindo na análise química.

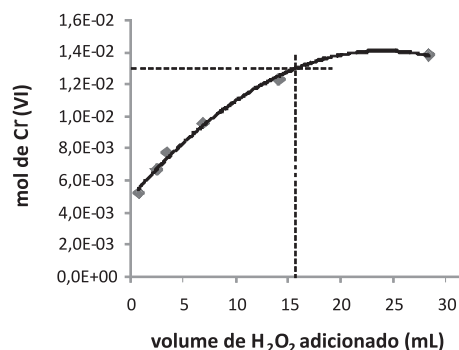


Figura 2. Número de moles de $\text{Cr}(\text{VI})$ após adição de peróxido de hidrogênio. Linha tracejada horizontal indica o número de mol de cromo adicionado, $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ e linha vertical indica o volume de H_2O_2 necessário para total conversão do cromo

Reutilização do resíduo de cromo na determinação de carbono orgânico

Os teores de carbono orgânico de 10 amostras de fertilizantes determinados com soluções preparadas com reagentes com grau analítico e a reciclada são apresentados na Tabela 1. Os resultados analisados por teste T pareado ($t = (X_d - \mu) / S_d / \sqrt{N}$; X_d média das diferenças; N número de amostras; S_d desvio padrão das diferenças) a 95%, demonstra que não existe diferença significativa entre os dois procedimentos. O biftalato de potássio, submetido ao procedimento com solução com grau analítico e a reciclada, apresentou respectivamente as concentrações de carbono de $470 \pm 3 \text{ g kg}^{-1}$ e $473 \pm 5 \text{ g kg}^{-1}$ ($n=3$), não diferenciando do valor teórico de 470 g kg^{-1} , analisado por teste T a 95% ($t = (x - \mu) / \sqrt{N/S}$; x valor de referência; N número de amostras; S desvio padrão da amostra, μ valor da amostra). Os resultados obtidos com as amostras de fertilizantes e o padrão primário demonstram a viabilidade de uso da solução reciclada na determinação do carbono orgânico.

Tabela 1. Comparação da concentração de carbono orgânico determinada pelo procedimento convencional e o procedimento de reciclagem proposto em 10 amostras de fertilizantes orgânicos

Amostras	convencional g kg^{-1}	proposto
1	310	307
2	47	43
3	30	31
4	152	156
5	208	213
6	102	108
7	219	226
8	161	162
9	73	75
10	310	305

Com o objetivo de avaliar o número de reciclagens, uma amostra de fertilizante orgânico foi analisada por cinco vezes consecutivas, utilizando na primeira quantificação soluções preparadas com reagentes com grau analítico e nas demais a solução reciclada da análise antecessora. A Tabela 2 apresenta os resultados da concentração de carbono orgânico, demonstrando não haver diferenças significativas entre as etapas de reciclagens, avaliado por teste T ($t = (x - \mu) / \sqrt{N/S}$). Foram realizadas quatro recuperações consecutivas, não avaliando etapas adicionais neste trabalho.

Tabela 2. Concentração do carbono orgânico em uma amostra de fertilizante determinada com solução preparada com reagente grau analítico ($K_2Cr_2O_7$) e soluções de crômio recicladas. Determinações realizadas em triplicata

Tratamento	Carbono orgânico (g kg ⁻¹)
Original	10,9 ± 0,3
1º reciclagem	11,3 ± 0,4
2º reciclagem	11,1 ± 0,2
3º reciclagem	11,2 ± 0,1
4º reciclagem	11,1 ± 0,1

Resumo do procedimento

A sequência abaixo refere-se ao tratamento do resíduo (aproximadamente 200 mL) gerado pela determinação do carbono orgânico em uma amostra de fertilizante orgânico usando o procedimento descrito por Ciavatta e colaboradores.¹⁴

- 1) Adição de 10 mL de etanol 98% para completa redução do Cr(VI).
- 2) Aquecimento para redução do volume de resíduo a 50% do original e eliminação do excesso de etanol. Filtragem da solução.
- 3) Titulação da concentração ácida do resíduo. Cálculo da massa de hidróxido de sódio a ser adicionado.
- 4) Adição cuidadosa da solução de NaOH e ajuste do pH a 8,0-8,5. Etapa realizada em banho de gelo.
- 5) Decantação por 24 horas.
- 6) Separação do sobrenadante e precipitado. (Pode ser realizada etapas de lavagem com solução pH 8,0-8,5). O sobrenadante pode ser descartado após análise química.
- 7) Adição cuidadosa de 16 mL de peróxido de hidrogênio 30% (m/v) ao precipitado. Etapa realizada em banho de gelo.
- 8) Filtragem da solução utilizando papel de filtro Whatman nº 1.
- 9) Determinação da concentração de dicromato na solução recuperada.
- 10) Adição da massa complementar de dicromato de potássio para preparo da solução a ser utilizada na análise química.
- 11) Reutilização na determinação de carbono orgânico. O resíduo gerado é novamente submetido ao item 1 desta sequência.

CONCLUSÕES

O procedimento de redução com etanol, precipitação por ajuste do pH e separação por decantação, permite reduzir em mais de 80% o volume do resíduo. A etapa de oxidação do Cr(III) com peróxido de hidrogênio converte eficientemente o hidróxido de crômio a cromato, que posteriormente é convertido a dicromato. A reutilização da solução de crômio, proveniente da determinação de carbono oxidável em amostras de fertilizantes orgânicos, demonstrou ser adequada por quatro recuperações sucessivas, não diferenciando

significativamente quando comparados aos resultados obtidos com soluções com pureza analítica.

A proposta de um procedimento de reciclagem de resíduos de crômio, ainda que em pequena escala, se justifica pois contribui para a minimização dos resíduos químicos e permite seu tratamento no próprio laboratório.

Atenção especial à segurança do operador deve ser dada as etapas de neutralização do resíduo e a etapa de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) com adição de peróxido de hidrogênio, devido ao aquecimento gerado pela reação exotérmica. É imprescindível o uso de equipamentos de proteção individual, a realização de todo procedimento em capela e o uso de banho de gelo para resfriamento dos frascos.

AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento FAPESP e CNPq pelos auxílios e bolsas concedidos. Ao Prof. Arnaldo A. Rodella pelas amostras e sugestões ao trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Luz, P. H. C.; Vitti, G. C. Em *Tecnologias na Agroindústria*; Marques, M. O.; Mutton, M. A.; Nogueira, T. A. R.; Tasso Júnior, L. C.; Nogueira, G. A.; Bernardi, J. H., eds.; FCAV: Jaboticabal, 2008, cap. 11.
2. Siqueira, J. O.; Moreira, F. M. S.; Lopes, A. S. Em *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*; Siqueira, J. O.; Moreira, F. M. S.; Lopes, A. S.; Guilherme, L. R. G.; Faquin, V.; Furtini Neto, A. E.; Carvalho, J. G., eds.; SBCS: Viçosa; UFLA/DCS: Lavras, 1999, cap. I.
3. Oliveira, F. C.; Mattiazzo, M. E.; Marciano, C. R.; Moraes, S. O.; *Sci. Agric.* **2001**, *58*, 171.
4. Miguel, A. C. A.; Albertini, S.; Begiato, G. F.; Dias, J. R. P. S.; Spoto, M. H. F.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2008**, *28*, 733.
5. Walkley, A.; Black, I. A.; *Soil Sci.* **1934**, *37*, 29.
6. Seoane, A. I.; Dulout, F. N.; *Genet. Mol. Bio.* **1999**, *22*, 551.
7. Soon, Y. K.; Abboud, S.; *Commun. Soil Sci. Pant Anal.* **1991**, *22*, 943.
8. Afonso, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P.; Freidinger, N.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 602.
9. CONAMA; Resolução nº 357, Brasília: CONAMA, 2005.
10. Giovannini, J. G.; Tavares, G. A.; Bendassolli, J. A.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 676.
11. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Classificação de resíduos sólidos, NBR - 10004*, Rio de Janeiro, 2004.
12. Ping Li; Hong-Bin Xu; Shi-Li Zheng; Yi Zhang; Zuo-Hu Li; Yu-Lan Bai; *Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7231.
13. Oliveira, D. Q. L.; Carvalho, K. T. G.; Bastos, A. R. R.; Oliveira, L.C.A.; Marques, J. J. G. S. M.; Nascimento, R. S. M. P.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2008**, *32*, 417.
14. Ciavatta, C.; Vittori Antisari, L.; Sequi, P.; *Commun. Soil Sci. Pant Anal.* **1989**, *20*, 759.
15. Pettine M.; Millero, F. J.; La Noce, T.; *Mar. Chem.* **1991**, *34*, 29.
16. Rai, D.; Sass, B. M.; Moore, D. A.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 345.