

Uma Metodologia para o Descarte de Resíduos Oxidantes Gerados em Laboratórios de Análise de Solos

Robson Fernandes de Farias¹
robsonfarias@pesquisador.cnpq.br

Cleiciane M. da Silva

Anna Paula V. de Siqueira e Silva

Rita de Cássia P. de Souza

Resumo: Um método para o descarte de resíduos oxidantes gerados em laboratórios de análise de solos é apresentado. O Cr^{+6} é primeiramente reduzido a Cr^{+3} pela reação com bissulfito de sódio, sendo em seguida precipitado sob a forma de hidróxido, mediante reação com hidróxido de sódio.

Palavras Chave: águas residuárias, análise de solo, romo

Abstract: A method useful for the disposal of oxidant waste water at soil laboratories is presented. The Cr^{6+} ion is firstly reduced to Cr^{3+} by reaction with sodium bisulfite. Then, Cr^{3+} is precipitated as chromium hydroxide by reaction with sodium hydroxide.

Keywords: waste water; soil analysis; chromium

1. Introdução

Durante os últimos anos tem aumentado, em nível mundial, a conscientização por parte das indústrias químicas, das instituições acadêmicas e dos órgãos fiscalizadores governamentais sobre a necessidade de um tratamento eficaz ou de uma adequada disposição final de qualquer tipo de resíduo químico¹.

Devido à expansão das fronteiras agrícolas e industriais, aumentou significativamente, no século XX, o uso de substâncias químicas, o que tem acarretado o número de casos de contaminação ambiental.

Os principais poluentes do solo e subsolo são os resíduos sólidos, resultantes de atividades humanas de origem doméstica, industrial, serviços laboratoriais e agrícolas, dentre outras. Esses resíduos depositados no solo e subsolo irão alcançar o lençol freático através do processo de infiltração de água das chuvas.

A Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (Embrapa) Roraima, preocupada com a preservação do meio ambiente e com o desenvolvimento e utilização de tecnologias limpas, iniciou em 2000 um trabalho para implementação de um programa para gerenciamento de resíduos químicos.

Nos laboratórios da Embrapa Roraima são realizadas, mensalmente, 400 análises químicas de solos, para determinação da matéria orgânica, gerando conseqüentemente resíduos químicos passíveis de gerar contaminação ambiental.

Na determinação química da matéria orgânica tem sido utilizado o método de Walkley-Black (oxidação do carbono orgânico por dicromato, na presença de ácido sulfúrico concentrado). O resíduo líquido gerado após análise química da matéria orgânica é, portanto, uma mistura de dicromato de sódio e ácido sulfúrico (solução sulfocrômica), o qual é classificado, segundo a Resolução CONAMA F-R-37/94, como Resíduo Perigoso.

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia para tratamento dos resíduos líquidos

produzidos pela análise química de matéria orgânica em laboratórios de análise de solos, visando dar suporte às instituições de pesquisa, no que se refere às suas políticas de manejo e gerenciamento de resíduos, contribuindo assim com a causa ambiental.

2. Experimental

Após determinação química da matéria orgânica em 100 amostras de solos pelo método de Walkley-Black², coletou-se todo resíduo gerado, o qual é composto por dicromato de sódio, ácido sulfúrico, solo e água. Acondicionou-se o resíduo em frasco de polietileno com tampa, por um período de 12 horas, obtendo-se, após decantação da parte sólida, 5,7 dm³ de resíduo líquido.

O procedimento utilizado consiste em reduzir o Cr⁶⁺, contido nos resíduos da solução de dicromato de sódio, a Cr³⁺, e precipitá-lo como hidróxido.

Como agente redutor foi empregado o bissulfito de sódio. Esta redução deve ser efetuada em meio ácido, aproveitando-se, portanto, a acidez da solução residual.

O frasco com o resíduo líquido foi mantido numa capela de fluxo laminar. A seguinte sequência de operações foi obedecida:

(a) Acrescentaram-se ao resíduo 100,0 g de bissulfito de sódio. Promoveu-se a homogeneização da solução mediante agitação mecânica, sendo a solução resultante deixada em repouso por 20 minutos. Observou-se a mudança de coloração da solução, que passou de laranja Cr⁶⁺ a verde Cr³⁺. Acrescentaram-se, a seguir, 2,5 dm³ de uma solução de hidróxido de sódio 40%.

(b) Promoveu-se em seguida a filtração da mistura, armazenando-se o resíduo sólido (precipitado) em frasco de polietileno.

(c) Adicionaram-se então, ao filtrado, 365,0 cm³ de ácido acético concentrado. Finalizou-se o procedimento com o descarte do resíduo líquido na pia, como substância não oxidante (deve-se diluir o resíduo, utilizando água em abundância).

3. Resultados e discussão

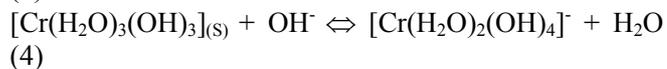
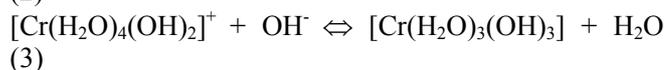
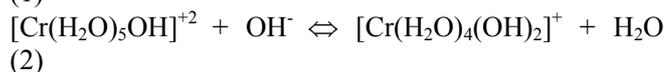
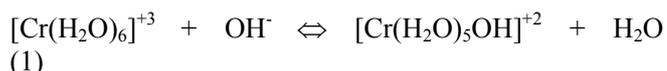
A redução do cromo hexavalente a trivalente, efetuada utilizando-se o bissulfito de sódio, faz-se necessária, tendo-se em vista a mais baixa toxicidade da forma trivalente (limites máximos, para descarte, em mg/dm³: Cr⁶⁺ = 0,5; Cr³⁺ = 2,0).

A adição de NaOH a soluções de Cr³⁺ precipita o óxido hidratado (hidróxido)³. O cátion Cr³⁺ ao reagir com os íons OH⁻ forma o Cr(OH)₃, fracamente solúvel nos ácidos e no excesso de reagente, originando uma solução verde que contém CrO₂⁻.

Os compostos de Cr³⁺ são os mais importantes e estáveis desse elemento. Contudo, embora seja muito estável em soluções ácidas, o Cr³⁺ é facilmente oxidado a espécies contendo o íon Cr⁶⁺ quando em soluções alcalinas⁴.

Adicionando-se ao sistema íons OH⁻ em quantidade suficiente, promove-se a retirada de três prótons do íon complexo Cr(H₂O)₆⁺³, resultando na espécie neutra [Cr(H₂O)₃(OH)₃]. Sendo neutra, esta espécie não repele as outras moléculas à sua volta, havendo a formação de agregados, e conseqüente precipitação. Contudo, à medida que se adicionam mais íons OH⁻, promove-se a dissolução do precipitado.

Considerando o equilíbrio que existe em uma solução do íon crômico, [Cr(H₂O)₆OH]⁺³ + H₂O ⇌ [Cr(H₂O)₅OH]⁺² + H₃O⁺, após adição do NaOH a uma solução deste íon, verificam-se as seguintes reações:



A reação (3) corresponde à formação do hidróxido de cromo hidratado sólido, enquanto a reação (4) corresponde à sua dissolução, mediante excesso de NaOH.

Ao se adicionar ácido a uma solução como (4) o conjunto de reações acima se inverte progressivamente, provocando em primeiro lugar a precipitação de hidróxido de cromo pela inversão de reação (4) e em seguida sua subseqüente dissolução pela inversão da reação (3). Portanto, ao utilizar-se a metodologia ora proposta, um controle do pH do sistema faz-se necessário. No presente caso, os valores de pH são: 0,6

(solução sulfocrômica inicial), 1,0 (após adição de bissulfito de sódio), 11,4 (após adição de NaOH) e 6,8 (após adição de ácido acético). Um valor de pH na faixa 6,0-9,0 é considerado como adequado para rejeitos a serem lançados na rede de esgoto.

4. Figuras

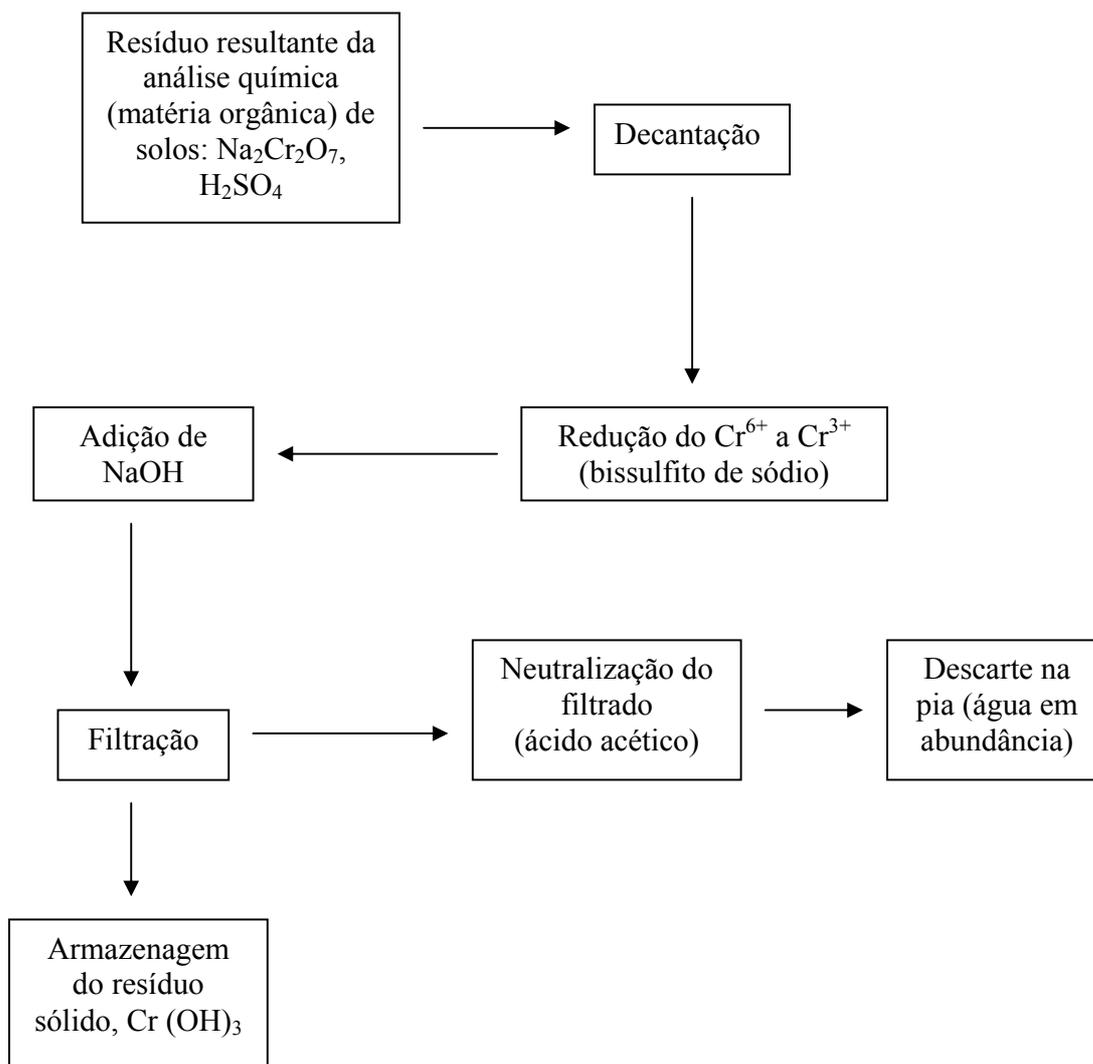


Figura 1. Resumo esquemático da metodologia utilizada para a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} , e subsequente descarte do resíduo líquido gerado em análises da matéria orgânica em amostras de solo.

5. Conclusão

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia para o tratamento do resíduo líquido, composto por dicromato de sódio e ácido sulfúrico, proveniente da análise química da matéria orgânica em amostras de solos, por meio da redução do cromo hexavalente a

cromo trivalente, utilizando-se o reagente bissulfito de sódio como agente.

Após precipitação do Cr^{3+} sob a forma de hidróxido e neutralização do resíduo líquido, restam dois tipos de resíduos: um líquido, que pode ser descartado na pia,

com água em abundância, e um sólido, armazenado em frascos de polietileno. Tendo-se em vista as utilizações catalíticas do trióxido de crômio⁵, Cr₂O₃, pode-se pensar na calcinação do hidróxido de crômio coletado, com conseqüente formação do óxido, como procedimento adequado para dar-se algum fim útil ao resíduo sólido.

6. Referências

Baird, C.; **Environmental Chemistry**, W.H. Freeman: New York, 1995.

Van Raij, B.; de Andrade, J.C.; Cantarella, H.; Quaggio, J.A. (Editores); **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**, Instituto Agrônomo de Campinas: Campinas, 2001.

Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; **Chemistry of the elements**, Butterworth Heinemann: Oxford, 1995.

Lee, J.D.; **Química Inorgânica**, Edgard Blücher: São Paulo, 1996.

Gates, B.C.; **Catalytic Chemistry**, Wiley: New York, 1992.

Responsabilidade de autoria

As informações contidas neste artigo são de inteira responsabilidade de seus autores. As opiniões nele emitidas não representam, necessariamente, pontos de vista da Instituição e/ou do Conselho Editorial.