



Foto: Robson Dantas Viana

COMUNICADO
TÉCNICO

230

Aracaju, SE
Dezembro, 2019

Embrapa

Método para redução da toxicidade dos resíduos gerados em análises químicas de solo e de tecido vegetal

Priscila Santa Rosa Santos
Robson Dantas Viana
Tânia Valeska M. Dantas Simões

Método para redução da toxicidade dos resíduos gerados em análises químicas de solo e de tecido vegetal¹

¹Priscila Santa Rosa Santos, Farmacêutica, analista da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE. Robson Dantas Viana, Engenheiro Químico, mestre em química, analista da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE. Tânia Valeska M. Dantas Simões, Médica Veterinária, doutora em Reprodução Animal, pesquisadora da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE.

As análises químicas do solo e da planta são fundamentais para a avaliação da qualidade e fertilidade de solo e no diagnóstico do estado nutricional das culturas para fins de recomendação de adubação e de correção do solo, visando maior produtividade das culturas agrícolas (Malavolta et al., 1997; Silva, 1999).

Dentre os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade do solo, o carbono orgânico é um dos mais importantes, por influenciar positivamente em processos físicos, químicos e biológicos do solo, sendo um dos principais constituintes do ciclo global do carbono (Six et al., 2004).

O método analítico Walkley-Black modificado é o mais utilizado em laboratórios de fertilidade de solo por ser de baixo custo e se baseia na redução do íon dicromato por compostos de carbono orgânico e na subsequente determinação do íon dicromato por titulação do excesso de cromo com sulfato ferroso amoniacal (Carmo; Silva, 2012). Entretanto, este método apresenta o inconveniente de gerar resíduo ácido com altas concentrações dos metais pesados ferro

e cromo, requerendo por parte do laboratório gerador a destinação ambientalmente adequada.

O tratamento do resíduo oxidante gerado na determinação da matéria orgânica em laboratórios de solos, consiste, inicialmente, na redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} por agentes redutores tais como palha de aço, peróxido de hidrogênio, ferro metálico, magnetita acrescida de ferro metálico, metabissulfito de sódio, sulfato ferroso, sulfato ferroso combinado com hidrossulfito de sódio ou tiosulfato de sódio (Irikura et al., 2018), sendo em seguida precipitado sob a forma de hidróxido, mediante reação com hidróxido de sódio (Machado; Oliveira; Kamogawa, 2011).

Assim como os laboratórios de solo, os laboratórios de análise foliar geram resíduos ácidos, decorrentes da solubilização a quente em solução composta por ácido nítrico e perclórico, para análise de macro e micronutrientes da planta em solução para posterior quantificação por métodos espectrofotométricos. A análise foliar também gera um resíduo

alcalino, obtido na etapa da destilação da determinação do nitrogênio total pelo método Kjeldahl. Os resíduos gerados nestes ensaios de solos e plantas apresentam metais pesados, tais como cobre, cromo, ferro, manganês e zinco e o micronutriente boro que, em determinadas concentrações, apresentam propriedades tóxicas merecendo, portanto, destinação final de acordo legislação ambiental.

Os resíduos ácidos são, geralmente, neutralizados nos laboratórios empregando-se hidróxido de sódio ou mistura de bicarbonato de sódio e carbonato de cálcio ($\text{NaHCO}_3/\text{CaCO}_3$) ou óxido de cálcio (CaO), quando as soluções são extremamente ácidas. Os resíduos alcalinos, por sua vez, são, comumente, neutralizados com ácidos comerciais como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou clorídrico (HCl).

A eliminação desses resíduos no Brasil é regulamentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, Conselho Nacional do Meio Ambiente e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Penha et al., 2010). Os laboratórios que geram resíduos líquidos devem observar a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes (Conama, 2011).

Conscientes de sua responsabilidade objetiva, inúmeras instituições brasileiras vêm executando, desde a década de 90, programas de gerenciamento de resíduos (Jardim, 1998; Afonso et al., 2003; Imbroisi et al., 2006). Neste con-

texto, o Laboratório de Gerenciamento de Resíduos - Gerelab da Embrapa Tabuleiros Costeiros tem promovido ações para reduzir a quantidade de insumos e reutilizar, reciclar, tratar e destinar, conforme legislação vigente, os resíduos gerados nos laboratórios de apoio à pesquisa.

O objetivo deste método é destinar de forma ambientalmente correta os resíduos gerados em análises da matéria orgânica no solo e dos resíduos das análises de nitrogênio total da etapa da destilação, do cálcio, magnésio, sódio e potássio em tecido vegetal, tratando um resíduo com outro resíduo e empregando o mínimo de insumos, tais como reagentes, água e energia elétrica.

Caracterização química dos resíduos

Todos os resíduos foram caracterizados quimicamente (Tabela 1) para quantificação dos analitos boro, cobre, cromo, ferro, manganês e zinco com o objetivo de reduzi-los aos níveis máximos estabelecidos pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA (Conama, 2011).

Tabela 1. Caracterização química dos resíduos gerados nas determinações da matéria orgânica em amostras de solo e de tecido vegetal. Aracaju, SE, 2019.

Analito	Solo		Tecido Vegetal	
	Resíduo da análise da matéria orgânica (mg/L)	Resíduo da análise do nitrogênio total (mg/L)	Resíduo da análise de cálcio, magnésio, sódio e potássio (mg/L)	
Boro (B)	3,592	5,063	0,085	
Cobre (Cu)	0,286	59,438	0,030	
Cromo trivalente (Cr ⁺³)	620,00	0,803	ND ⁽¹⁾	
Ferro (Fe)	1145,000	4,049	0,240	
Manganês (Mn)	2,513	0,350	0,010	
Zinco (Zn)	1,304	0,594	0,022	

⁽¹⁾ ND = Não detectado por espectrofotometria de absorção atômica por chama.

Etapas para redução da toxicidade dos resíduos em pequena escala

Etapa 1: Mistura de resíduos e insumos

Em um béquer de 2000 ml são misturados os seguintes volumes: 250 ml de resíduo gerado na análise de matéria orgânica em solo, 15 ml de álcool etílico comercial, 350 ml do resíduo da destilação do nitrogênio total, 600 ml do resíduo da determinação de cálcio, magnésio, potássio e sódio em tecido vegetal e 25 ml da solução de carvão ativado 1% (m/v). Em seguinte a mistura é homogeneizada por meio de agitação com bastão de vidro (Figura 1).



Foto: Priscila Santa Rosa Santos

Figura 1. Resíduos e insumos utilizados no processo de tratamento.

Etapa 2: Correção do pH

Deve-se fazer a correção do pH da mistura para 8,0. Quando o pH da mistura for abaixo de 8,0 fazer a correção utilizando uma solução de óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio a 20% (m/v). Quando a mistura apresentar pH acima de 8,0 a correção deverá ser realizada utilizando-se, o resíduo ácido da determinação do cálcio, magnésio, sódio e potássio em tecido vegetal (Figura 2).



Foto: Robson Dantas Viana

Figura 2. Correção do pH.

Etapa 3: Formação do precipitado

Após a correção do pH, aguardar em torno de 16 horas a formação do precipitado composto por hidróxidos de metais pesados, tais como hidróxidos de cobre, ferro, manganês, zinco e cromo (Figura 3).



Foto: Robson Dantas Viana

Figura 3. Formação de precipitado.

Etapa 4: Filtração da mistura e coleta do alíquota do filtrado

Filtrar a mistura em papel filtro qualitativo, coletar do filtrado uma alíquota de 50 ml com o auxílio de uma proveta, vertendo o líquido em um tubo falcon de 50 ml (Figura 4).

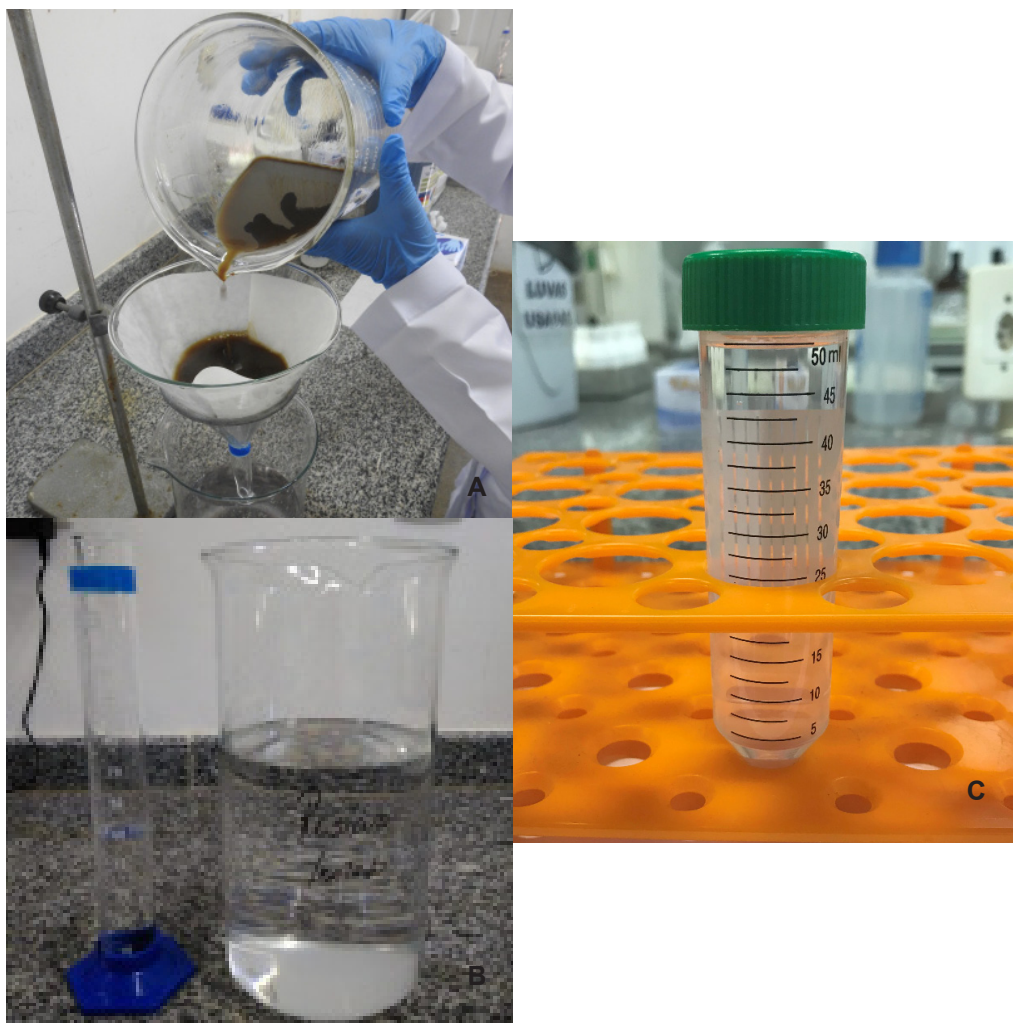


Figura 4. Processo de filtração e coleta de amostra: filtração (A); coleta de alíquota do filtrado (B); acondicionamento da alíquota em tubo falcon (C).

Etapa 5: Análise química do filtrado

Efetuar a quantificação dos teores de cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cromo (Cr) no espectrofotômetro de absorção atômica com chama ar/acetileno (Figura 5), diretamente do

filtrado, ou seja, sem a necessidade de diluição.

As condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica nas quais foram realizadas as determinações do Cu, Cr, Fe, Mn e Zn estão presentes na Tabela 2.



Figura 5. Espectrofotômetro de absorção atômica com chama.

Tabela 2. Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica utilizado nas determinações analíticas. Aracaju, SE, 2019.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Largura da fenda (nm)	Corrente da lâmpada de cátodo oco (mA)
Cu	324,7	0,5	4
Cr	357,9	0,2	7
Fe	248,2	0,2	5
Mn	279,5	0,2	5
Zn	213,9	1,0	5

Fonte: Adaptado de Analytical methods (1989).

Efetuar a quantificação do teor de boro no filtrado utilizando o método da azomethina-H (Silva, 1999). Neste método, o boro presente no filtrado formará um quelato amarelo com a solução de azomethina, ácido ascórbico e solução tampão, cuja absorvância deve ser medida no comprimento de onda de 460nm no espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis (Figura 6).



Figura 6. Secagem do precipitado: precipitado úmido (A); precipitado seco (B).

Etapa 6: Comparação de resultados

Comparar os resultados obtidos na análise química com os níveis máximos estabelecidos pela Resolução nº 430 do CONAMA (Conama, 2011).

Etapa 7: Descarte do resíduo

Se os teores quantificados forem inferiores aos níveis estabelecidos pela Resolução nº 430 do CONAMA (Conama, 2011), descartar o resíduo líquido tratado na rede pública de coleta de esgoto cujo destino final seja uma estação de tratamento.

Etapa 8: Diluição do resíduo

Se os teores quantificados forem superiores aos níveis estabelecidos pela Resolução nº 430 do CONAMA (Conama, 2011), o resíduo tratado deverá ser diluído com o resíduo da análise de cálcio, magnésio, sódio e potássio em tecido vegetal e deverão ser repetidas as etapas de 2 a 6. Porém, para determinar a proporção do diluente que será adicionado ao resíduo tratado, deve-se antes calcular o fator de diluição que é obtido por meio da divisão do teor do analito encontrado no resíduo tratado pelo valor máximo do analito definido na referida resolução, conforme equação na coluna ao lado:

$$FDC = \frac{TA_{RT}}{VA_C}$$

Onde:

FDC = Fator de diluição calculado

TA_{RT} = Teor do analito no resíduo tratado (mg/L)

VA_C = Valor máximo do analito segundo Resolução nº 430/2011 do CONAMA (mg/L)

Feito o cálculo do fator de diluição para cada analito, deverá ser considerado como fator de diluição o maior valor calculado. Caso o fator calculado não seja um número inteiro, este número deverá ser arredondado para o número inteiro imediatamente superior a este, que será o fator de diluição a ser utilizado - FDU. Esta medida visa facilitar o cálculo do volume de diluente a ser adicionado ao resíduo tratado.

Na Tabela 3 é feita a exemplificação do cálculo do fator de diluição a ser utilizado para um resíduo tratado cujos teores de cobre, cromo e ferro se apresentaram acima dos limites máximos estabelecidos pela Resolução nº 430 do CONAMA (Conama, 2011).

Tabela 3. Exemplo de cálculo do fator de diluição para o resíduo tratado cujos teores de Cu, Cr³⁺ e Fe ficaram acima do limite estabelecido pelo CONAMA.

Analito	TA _{RT} ⁽¹⁾ (mg/L)	VA _C ⁽²⁾ (mg/L)	FDC ⁽³⁾	FDU ⁽⁴⁾
Boro (B)	2,892	5,0	-	
Cobre (Cu)	1,576	1,0	1,576	
Cromo trivalente (Cr⁺³)	1,530	1,0	1,530	2
Ferro (Fe)	17,857	15,0	1,190	
Manganês (Mn)	0,050	1,0	-	
Zinco (Zn)	0,096	5,0	-	

⁽¹⁾TA_{RT}: Teor do analito no resíduo tratado; ⁽²⁾VA_C: Valor máximo do analito segundo Resolução CONAMA nº 430/2011; ⁽³⁾FDC: Fator de diluição calculado; ⁽⁴⁾FDU: Fator de diluição a ser utilizado.

No exemplo acima, como o maior fator de diluição calculado foi superior a 1 e inferior a 2, o fator de diluição a ser utilizado será arredondado para 2, ou seja, o volume do filtrado deverá ser diluído com um mesmo volume do diluente.

Etapa 9: Secagem e armazenamento do rejeito

Colocar o rejeito úmido em bandeja de polipropileno para secar em temperatura ambiente sob a bancada do laboratório (Figura 6). Após a secagem, o rejeito deverá ser transferido para um frasco de polipropileno para aguardar a coleta por empresa especializada em destinação final de resíduos perigosos.

Eficiência do método para redução da toxicidade dos resíduos

Avaliando os parâmetros químicos do resíduo tratado e comparando-os aos níveis estabelecidos na Resolução nº 430 do CONAMA (Conama, 2011), pode-se constatar a eficiência do método de redução de toxicidade dos resíduos envolvidos visto que as concentrações obtidas após o tratamento ficaram abaixo do limite máximo descrito na norma, conforme se observa na Tabela 4.

Tabela 4. Comparativo entre a composição química dos resíduos gerados nas determinações da matéria orgânica em amostras de solo e de tecido vegetal, dos resíduos tratados e os níveis máximos estabelecidos pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA (Conama, 2011). Aracaju, SE, 2019.

Analito	Solo		Tecido Vegetal		Valor máximo do CONAMA nº 430/2011 (mg/L)
	Resíduo da análise da matéria orgânica (mg/L)	Resíduo da análise do nitrogênio total (mg/L)	Resíduo da análise de cálcio, magnésio, sódio e potássio (mg/L)	Resíduo tratado (mg/L)	
Boro (B)	3,592	5,063	0,085	2,892	5,0
Cobre (Cu)	0,286	59,438	0,03	0,126	1,0
Cromo trivalente (Cr ⁺³)	620,00	0,803	ND ⁽¹⁾	0,420	1,0
Ferro (Fe)	1145,000	4,049	0,240	0,170	15,0
Manganês (Mn)	2,513	0,350	0,010	0,040	1,0
Zinco (Zn)	1,304	0,594	0,022	0,086	5,0

⁽¹⁾ ND = Não detectado por espectrofotometria de absorção atômica por chama.

Considerações finais

O método desenvolvido reduz os teores de boro, cromo, cobre, ferro, manganês e zinco dos resíduos gerados nos ensaios de solo e planta, apresentados neste trabalho, aos níveis aceitáveis pela legislação vigente, além de reduzir os gastos com insumos, pelo fato de tratar resíduos com outros resíduos.

Referências

- AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 602-611, ago. 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000400027.
- ANALYTICAL methods**. Victoria, AU: Varian, 1989.
- CARMO, D. L. do; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 36, n. 4, p. 1211-1220, ago. 2012. DOI: 10.1590/S0100-06832012000400015.
- CONAMA. **Resolução nº430**: dispõe sobre classificação de corpos d'água e estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2011. Disponível em < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 02 set. 2019.
- IMBROISI, D.; GUARITÁ-SANTOS, A. J. M.; BARBOSA, S. S.; SHINTAKU, S. da F.; MONTEIRO, H. J.; PONCE, G. A. E.; FURTADO, J. G.; TINOCO, C. J.; MELLO, D. C.; MACHADO, P. F. L. Gestão de resíduos químicos em universidades: Universidade de Brasília em foco. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 404-409, abr. 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000200037.
- IRIKURA, K.; GUERRA, M. B. B.; BOCCHI, N.; ROCHA FILHO, R. C.; KIKUTI, E.; BIAGGIO, S. R. Uso de palha de aço comercial para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente provenientes de processos de eletrocoloração de aços inoxidáveis. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 340-345, mar. 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170150.
- JARDIM, W. de F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998. DOI: 10.1590/S0100-40421998000500024.
- MACHADO, J. M. C.; OLIVEIRA, L. M. C. P. E.; KAMOGAWA, M. Y. Reciclagem do crômio de resíduos químicos provenientes da determinação de carbono oxidável em fertilizantes orgânicos. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 131-134, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000100024.
- MALAVOLTA, E. **Nutrição mineral e adubação do café**: colheitas econômicas máximas. São Paulo: Agronômica Ceres, 1993. 210 p.
- PENHA, E. M.; TOMÉ JÚNIOR, J. B.; COHEN, K. O.; ROSOT, M. A. D; GARRASTAZÚ, M.C; ENCARNACÃO, R. O.; MAURO, R. A.; ANGELIS, S.; HAMMES, V. S.; OLIVEIRA, Y. M. M. **Diretrizes para implantação de gestão ambiental nas unidades da Embrapa**.. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2010. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/32966/1/Livro-Diretrizes.pdf>>. Acesso em: out. 2019.

SILVA, F. C. da (Org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília, DF: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia; Rio de Janeiro: Embrapa Solos; Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 1999. 370 p.

SIX, J.; BOSSUYT, H.; DEGRYZE, S.; DENEFF, K. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. **Soil and Tillage Research**, v. 79, p. 7-31, 2004. DOI: 10.1016/j.still.2004.03.008.

Unidade responsável
pelo conteúdo e Edição:

Embrapa Tabuleiros Costeiros
Av. Beira Mar, 3250, Aracaju, SE
CEP 49025-040
Fone: (79) 4009-1300
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
Publicação Digitalizada (2019)



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Comitê Local de Publicações
da Embrapa Tabuleiros Costeiros

Presidente
Ronaldo Souza Resende
Secretário-Executivo
Ubiratan Piovezan

Membros
*Amaury da Silva dos Santos, Ana da Silva
Lédo, Anderson Carlos Marafon, Joézio Luiz
dos Anjos, Julio Roberto Araújo de Amorim,
Lizz Kezzy de Moraes, Luciana Marques de
Carvalho, Tânia Valeska Medeiros Dantas,
Viviane Talamini*

Supervisão editorial
Flaviana Barbosa Sales

Normalização bibliográfica
Josete Cunha Melo

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Beatriz Ferreira da Cruz

Foto da capa
Robson Dantas Viana