

ANAIIS

Artigos Aprovados – 2015

Volume I

ISSN: 2316-7637



**Universidade do Estado do Pará, Centro de Ciências Naturais e
Tecnologia**
18, 19 e 20 de novembro de 2015

GESTÃO DE RESÍDUOS DE LABORATÓRIO: ADAPTAÇÃO NO MÉTODO WALKLEY-BLACK PARA A DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS VISANDO A REDUÇÃO DO VOLUME DE RESÍDUO DE CROMO (VI)

Auriane Consolação da Silva Gonçalves¹, Orivan Maria Marques Teixeira², Jean Kleber de Sousa Silva³, Eraldo Ferreira Rodriguez⁴, Renata Pereira de Souza⁵.

¹ Graduada em Tecnologia Agroindustrial – Alimentos. UEPA. Embrapa Amazônia Oriental.
Email: auriane.goncalves@embrapa.br.

² Mestre em Química. UFPA. Embrapa Amazônia Oriental.

³ Especialista em Gestão para a Educação Ambiental. UFPA. Embrapa Amazônia Oriental.

⁴ Mestre em Estatística. UFPA. Embrapa Amazônia Oriental.

⁵ Graduanda em Ciências Ambientais - Perícia e Gestão Ambiental - CESUPA.

RESUMO

A matéria orgânica (MO) exerce papel relevante na ciência do solo. A definição do seu teor baseia-se na oxidação a CO₂ por íons dicromato em meio fortemente ácido. Para a determinação da MO convencionou-se a utilização do método sugerido por Walkley e Black (1934), o qual gera um grande volume de resíduos de íons cromato que são potencialmente tóxicos aos seres vivos causando com isso um grande passivo ambiental. Visando contribuir com o meio ambiente, o presente trabalho propõe a adequação do método, através de três adaptações: A redução do volume de água adicionado ao processo, da massa de amostra analisada e, principalmente, a do volume de solução de dicromato de potássio. Para comprovação da eficiência da adaptação do método, foram realizados testes com amostras provenientes do Programa de Análise de Qualidade dos Laboratórios de Fertilidade de Solo - PAQLF, as quais apresentavam valores de matéria orgânica pré-estabelecidos. Nos resultados obtidos, observou-se que a redução do volume de água adicionada, a redução da massa de amostra analisada e a redução do volume de solução de dicromato de potássio não alteraram significativamente, a 95% de confiança, as médias das concentrações de MO obtidas nos testes. Somado aos animadores dados referentes às reduções de reagentes e resíduos, obteve-se uma resposta satisfatória quanto à qualidade das análises, nas quais os resultados encontrados mantiveram-se dentro do espectro obtido no Programa de Controle de Qualidade de Análises de Solo. Desta forma, fica evidenciado que as reduções realizadas não influenciaram no resultado final das determinações da matéria orgânica das amostras analisadas, mantendo-se a confiabilidade dos dados gerados, diminuindo os custos de análise e minimizando os impactos gerados ao meio ambiente.

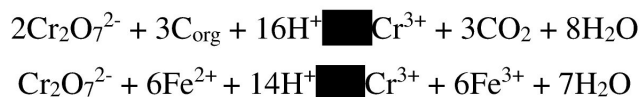
Palavras-chave: Meio Ambiente. Resíduo. Dicromato.

Área de Interesse do Simpósio: Química Ambiental

1. INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo (MOS) é definida por Oades (1996) como resíduos de plantas e animais decompostos. Exerce papel relevante, tanto do ponto de vista químico, quanto físico ou biológico. A sua origem, composição química, alterações e funções vêm sendo alvo de diversos estudos, devido ao conhecimento de seus teores ser fundamental em diferentes áreas da Ciência do Solo (SOARES et al., 2009), além da grande importância no fornecimento de nutrientes às plantas, retenção de água, de cátions e outros fatores.

A determinação do teor de matéria orgânica do solo baseia-se na oxidação a CO_2 por íons dicromato em meio fortemente ácido. No método originalmente proposto por Walkley e Black (1934), a determinação da quantidade de íons $\text{Cr}(\text{III})$ reduzidos é feita pela titulação dos íons dicromato em excesso, com íons Fe^{3+} . Conforme as equações abaixo:



Esse método é amplamente utilizado, mas traz consigo um inconveniente considerável para os atuais padrões ambientais: a geração de grande volume de resíduos de íons cromato, ou seja, íons cromo no estado de oxidação VI que são potencialmente tóxicos ao ambiente (INTERNATIONAL..., 1998).

Os íons cromo ocorrem naturalmente no ambiente no estado de oxidação trivalente (Cr^{3+}), sendo considerado um elemento essencial ou benéfico aos seres vivos (COMISSÃO..., 2004). Entretanto, quando na forma hexavalente (Cr^{6+}), é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (SHRIVASTAVA et al., 2002). Além disso, apresenta alta mobilidade, pois seus ânions são facilmente transportados através do solo (ZACHARA et al., 1989).

Com o intuito de contribuir com usuários do Método Walkley-Black, tanto no tocante às questões ambientais quanto àquelas que remontam a fatores econômicos, foram desenvolvidos ensaios visando diminuir a quantidade de resíduos produzidos durante as análises de matéria orgânica do solo. O presente trabalho propõe dois testes para avaliar as três adaptações neste método, sendo um deles a redução do volume de água adicionado durante a análise e o outro, a redução da quantidade de amostra a ser analisada e redução do volume de dicromato de potássio.

2. METODOLOGIA

2.1. AMOSTRAGEM

Para a realização dos testes foram utilizadas três amostras provenientes do Programa de Controle de Qualidade de Análises de Solo³, as quais apresentam valores de intervalo de matéria orgânica pré-estabelecidos. As amostras foram codificadas conforme descrição abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 – Codificação das amostras.

Amostra	Codificação
197 do ano de 2011	A1
148 do ano de 2015	A2
149 do ano de 2015	A3

Fonte: Autores (2015).

2.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos: (i) Balança eletrônica analítica Shimadzu Corporaaction-AW 320, (ii) Chapa aquecedora AS One-Neo Hotplate HI-1000, (iii) Agitador Fisher Scientific, Bureta automática Boeco Germany-DCB5000, (iv) Pipeta automática Gilson 10 ml, (v) Dispensador Digipet 10-100ml e (vi) vidrarias.

2.3. DESCRIÇÃO DO MÉTODO

No método descrito por Walkley e Black (1934), utiliza-se 0,5 g de amostra de solo e 10 ml de solução de dicromato de potássio 0,4 N, seguindo de ebulição branda por 5 min, resfriamento e posterior adição de 80 ml de água destilada e 1 ml de ácido orto-fosfórico. Posteriormente, é realizada a titulação, utilizando-se como indicador a difenilamina a 1%, e como solução titulante a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 N, até a coloração escura se tornar verde (Figura 1).

³ O PAQLF (Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade) é um programa que inclui a participação de 133 laboratórios de todo Brasil, e que avalia vários parâmetros da Fertilidade do Solo, entre esses parâmetros obrigatórios está a quantificação da matéria orgânica dos solos brasileiros.

Figura 1 – Análise de Matéria orgânica - Titulação.



Fonte: Autores (2015).

2.4. TESTES REALIZADOS

Um dos testes utilizados para a adaptação do método foi o de redução do volume de água destilada adicionado, mantendo-se os valores de massa da amostra, de solução de dicromato de potássio 0,4 N e de ácido orto-fosfórico. Os volumes testados foram de 20 ml, 40 ml, 60 ml e 80 ml.

O outro teste realizado foi a utilização do menor volume de água testado (20 ml) e a redução da quantidade de solução de dicromato de potássio 0,4 N e de amostra, mantendo-se as proporções descritas no método de Walkley e Black (1934), conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Teste de redução da quantidade de solução de dicromato de potássio e amostra.

Massa de amostra (g)	Volume de Sol. Dicromato de Potássio (ml)
0,1	2,0
0,2	4,0
0,5	10,0

Fonte: Autores (2015).

Os volumes de solução de dicromato de potássio 0,4 N utilizados no branco tiveram as mesmas proporções utilizadas nas amostras. Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra, e avaliados estatisticamente através do programa SAS (Statistical Analysis System).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. TESTE DE REDUÇÃO DO VOLUME DE ÁGUA

Na Tabela 3 estão presentes os valores médios de matéria orgânica (MO) para cada amostra testada. O Teste de Tukey foi aplicado aos resultados com o objetivo de observar se há semelhanças ou diferenças entre as médias das concentrações de matéria orgânica nos diferentes tratamentos executados.

Tabela 3 – Valores médios de MO obtidos nos tratamentos com diferentes quantidades de água.

Amostra	Volume de Água (ml)	M.O (g/kg) ⁴	Médias (g/kg)
A1	20	11,18 ± 0,1900 a	11,01
	40	10,94 ± 0,5807 a	
	60	10,97 ± 0,1374 a	
	80	10,95 ± 0,0705 a	
A2	20	10,80 ± 0,2150 b	11,01
	40	10,77 ± 1,0804 b	
	60	11,52 ± 0,8048 b	
	80	10,94 ± 0,4739 b	
A3	20	5,86 ± 0,0877 c	5,57
	40	5,96 ± 0,2153 c	
	60	5,40 ± 0,5714 c	
	80	5,07 ± 0,3419 c	

Fonte: Autores (2015).

Através dos dados obtidos (Tabela 3) é possível observar que não houve diferença estatisticamente significativa a um nível de 95% de confiança, entre as médias das concentrações de matéria orgânica para os diferentes volumes de água adicionados no tratamento da amostra A1, bem como nos tratamentos das amostras A2 e A3. Assim, podemos afirmar que a quantidade de água destilada utilizada durante a análise não influenciará significativamente no valor do resultado final do teor de matéria orgânica.

Além disso, os resultados médios encontrados para as três amostras se enquadraram no Programa de Controle de Qualidade, o qual estabelece que para a amostra A1 o intervalo aceitável de teor de matéria orgânica deve ser de 11 a 25 g/kg, para a amostra A2 de 9 a 19 g/kg, e para a amostra A3 de 5 a 11 g/kg.

3.2. TESTE DE REDUÇÃO DE AMOSTRA E DE DICROMATO

⁴ MO = Matéria Orgânica. Valores médios de três replicatas ± desvio padrão. Médias com letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A Tabela 4 apresenta os resultados referentes ao tratamento com a utilização de 20 ml de água destilada e diferentes massas de amostra e volumes de solução de dicromato de potássio 0,4 N, mantendo-se as proporções descritas no método de Walkley e Black (1934).

Tabela 4 – Teste da redução de massa e dicromato de potássio 0,4 N.

Amostra	Massa da amostra (g)	Vol de Dicromato de Potássio (ml)	MO (g/kg) ⁵	Média (g/kg)
A 1	0,1	2	12,46 ± 0,6190 a	12,11
	0,2	4	12,35 ± 0,6946 a	
	0,5	10	11,51 ± 1,0210 a	
A 2	0,1	2	12,69 ± 0,9637 b	11,94
	0,2	4	11,48 ± 1,3055b	
	0,5	10	11,64 ± 0,8781 b	
A 3	0,1	2	6,20 ± 0,5695 c	5,94
	0,2	4	5,87 ± 0,6105 c	
	0,5	10	5,75 ± 0,4842 c	

Fonte: Autores (2015).

É possível observar que para os diferentes tratamentos realizados não houve diferença estatisticamente significativa a um nível de 95% de confiança, entre as médias das concentrações de matéria orgânica para as três amostras estudadas (A1, A2 e A3). O que confirma que tanto a redução da massa de amostra, quanto a redução do volume de solução de dicromato de potássio a 0,4 N não alteram significativamente o resultado final da análise.

Assim como no ensaio anterior, as amostras analisadas apresentaram resultados compatíveis com o Programa de Controle de Qualidade, o qual estabelece os valores aceitáveis de matéria orgânica. Para a amostra A1 o intervalo aceitável de teor de matéria orgânica deve ser de 11 a 25 g/kg, para a amostra A2 de 9 a 19 g/kg, e para a amostra A3 de 5 a 11 g/kg.

3.3. A TITULAÇÃO

No que diz respeito às características visuais do processo de titulação, o experimento com 0,2 g de amostra e 4 ml de dicromato de potássio 0,4 N, apesar de não ter o menor volume de dicromato, foi o que apresentou a mais visível detecção do ponto de viragem em

⁵ MO = Matéria Orgânica. Valores médios de três replicatas ± desvio padrão. Médias com letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

comparação com os outros, o que facilitou o processo de titulação e promoveu a minimização de possíveis erros de visualização do volume de viragem.

Dessa forma, pôde-se constatar que a melhor alteração obtida, tanto no que diz respeito à redução do volume de resíduo quanto à clareza na visualização da titulação, foi a do teste que continha 20 ml de água, 0,2 g de amostra e 4 ml de solução de dicromato de potássio 0,4 N, sendo então, este o melhor método para substituição do original descrito por Walkley e Black (1934).

4. CONCLUSÕES

A utilização do método de Walkley e Black (1934) para a determinação da matéria orgânica presente no solo gera no mínimo 91 ml de resíduo por amostra analisada (considerando somente a preparação da amostra). Tal resíduo apresenta em sua composição o cromo (VI) o qual é descrito por Shrivastava et al. (2002) como um elemento tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos.

As adaptações realizadas no método (teste como 0,2 g de amostra e 4 ml de solução de dicromato de potássio) levaram a uma redução de aproximadamente 72% do volume inicial para cada amostra, chegando ao volume final de aproximadamente 25 ml. Para se atingir essa quantidade foram reduzidos os volumes de água, de massa de amostra e de solução de dicromato de potássio.

Essa redução do uso de reagentes e de resíduo final gerado representa um ganho econômico direto para os laboratórios que utilizam o método, pois pode diminuir tanto seu custo com aquisição de produtos químicos, quanto com o tratamento e disposição final de seus resíduos. Além disso, há um resultado ambiental positivo ao reduzir a quantidade de cromo acrescentado ao meio ambiente.

Somado aos dados satisfatórios referentes às reduções de reagentes e resíduos, obteve-se uma excelente resposta quanto à qualidade das análises, uma vez que os resultados encontrados nos ensaios se mantiveram dentro do espectro obtido no Programa de Controle de Qualidade de Análises de Solo. Desta forma fica evidenciado que as reduções realizadas não influenciaram no resultado final do teor de matéria orgânica das amostras, mantendo-se a confiabilidade no resultado gerado, diminuição de custos e um menor impacto ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

COMISSÃO Interna de Segurança Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. **Os riscos do cromo (VI) e da solução sulfocromica.** Rio Preto, 2004.

INTERNATIONAL Organization for Standardization; Method ISO 14235, Soil quality - **Determination of organic carbon by sulphochromic oxidation**, 1998.

OADES, J. M. **An Introduction to Organic Matter in mineral Soils. In: Mineral Environments.** 2a ed. SSSA Book Series n. 1. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 89-159.

SHRIVASTAVA, R.; UPRETI, R. K.; SETH, P. K.; CHATURVEDI, U. C.; FEMS Immunol. **Med. Microbiol.** 2002, 34, 1.

SOARES, N. L.; XAVIER, J. R. M.; AMARANTE, C. B. **Influência das variáveis massa e temperatura na determinação da matéria orgânica do solo.** IV Congresso de Pesquisa e Inovação da RedeNorte e Nordeste de Educação Tecnológica; Belém - PA, 2009.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v.37, p.29-38, 1934

ZACHARA, J. M.; AINSWORTH, C. C.; COWAN, C. E.; RESCH, C. T. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 1989, 53, 418.