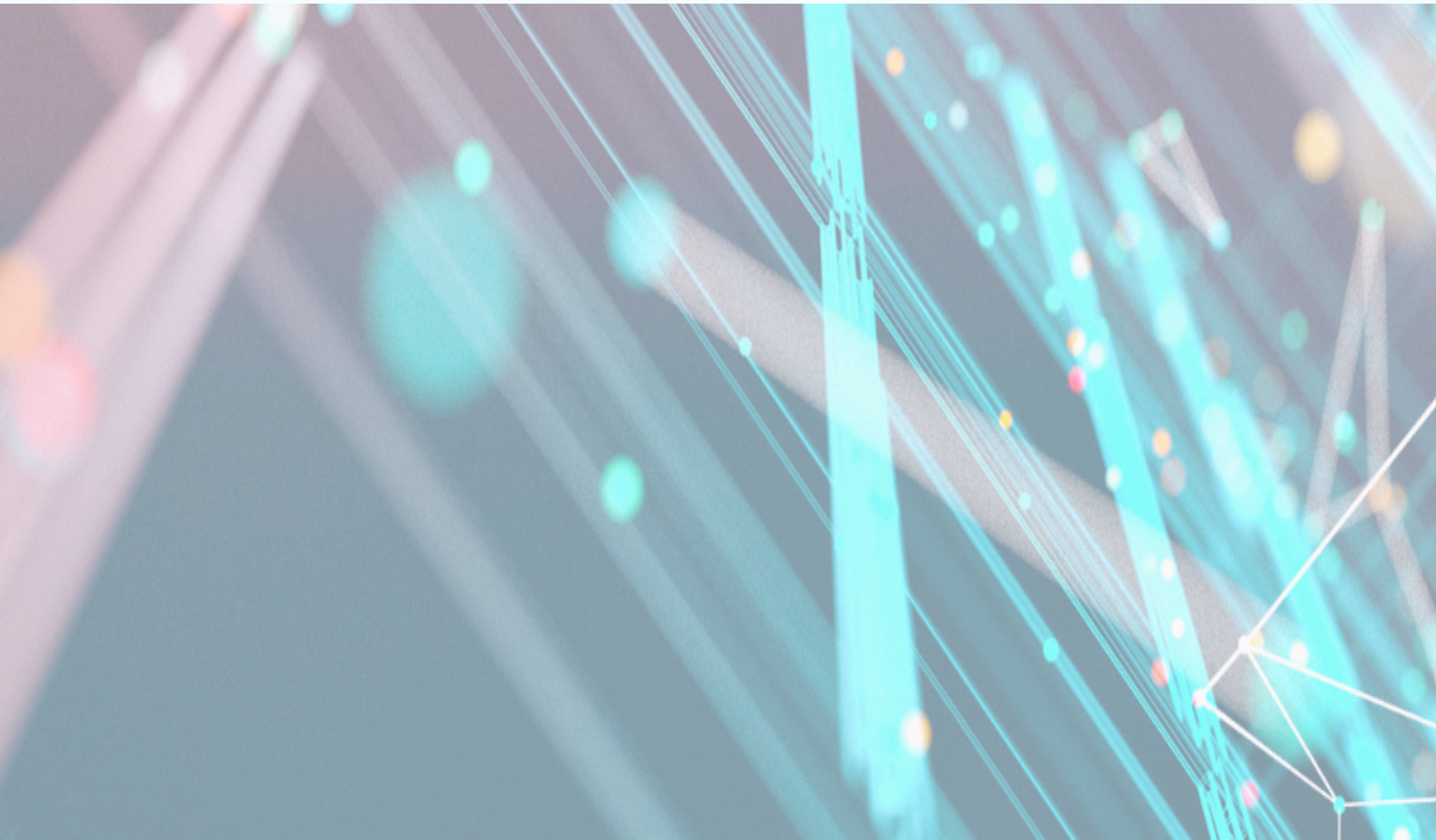




Artigo de Divulgação





Avaliação do reuso de cromo recuperado de resíduos químicos de solos em análises de Carbono Orgânico Total (COT) pelo método de Walkley-Black

Dham Khlisman Velozo da Silva*; Rozilaine Aparecida Pelegrine Gomes de Faria**; Edgar Nascimento***; Adriana Paiva de Oliveira****

*Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental do Instituto Federal de Mato Grosso, IFMT; Técnico em Laboratório do Instituto Federal de Rondônia, IFRO.

**Doutora em Agricultura Tropical, Docente do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental do Instituto Federal de Mato Grosso, IFMT.

*** Doutor em Engenharia Elétrica, Docente do Instituto Federal de Mato Grosso, IFMT.

**** Doutora em Química, Docente do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental do Instituto Federal de Mato Grosso, IFMT.

*Autor para correspondência e-mail: adriana.oliveira@ifmt.edu.br

Palavras-chave

Metais Potencialmente Tóxicos
Cromo Hexavalente
Íon Dicromato
Reações de Oxirredução
Precipitação Seletiva

Keywords

Potentially toxic metals
Hexavalent chromium
Dichromate ion
Redox reactions
Selective precipitation

Resumo: A metodologia de determinação de Carbono Orgânico Total (COT) utilizada pelo laboratório de solos do Instituto Federal de Rondônia (IFRO), Campus Colorado do Oeste, tem como resíduo químico uma solução aquosa ácida contendo cromo (tri e hexavalente). Assim, o presente trabalho teve como objetivos desenvolver e validar um método de recuperação de cromo a partir desses resíduos e reusar esse metal recuperado em análises de determinação de COT em solos do Estado de Rondônia. A recuperação do cromo foi realizada por meio de reações de oxirredução e precipitação; a quantificação do COT dos solos foi feita pelo método de Walkley-Black; a concentração de cromo total foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama; e a concentração de Cr(VI) foi determinada por espectrofotometria UV-Visível utilizando reação com 1,5-difenilcarbazida. Os teores de COT de 51 amostras de solo foram determinados utilizando-se o método sem reuso e o método com o reuso de cromo recuperado. Os resultados obtidos apresentaram distribuição normal (p -valores $> 0,05$) e um coeficiente de correlação de Person (entre os métodos) igual a 0,9978643. A análise de clusters mostrou que a maioria das amostras apresenta teores de COT similares para ambas as metodologias e as divergências encontradas não são significativas (menores que 1,59 g kg⁻¹ de COT), considerando o âmbito em que as análises são realizadas e a finalidade de uso desses resultados (usos agrônomicos do solo), de modo que o método com reuso pode ser aplicado sem comprometimento da confiabilidade. Diante disso, conclui-se que a recuperação de cromo foi bem-sucedida e seu reuso na determinação de COT produziu resultados com excelente correlação linear positiva em relação ao método sem reuso, com repetibilidade e precisão intermediária adequadas.

Evaluation of the use of chromium recovered from soil chemical residues in Total Organic Carbon (TOC) analyzes using the Walkley-Black method

Abstract: The Total Organic Carbon (TOC) determination method used by the soil laboratory of Federal Institute of Rondonia (IFRO), Colorado do Oeste campus, generates an acidic aqueous solution containing chromium (tri and hexavalent) as chemical residue. Thus, the present work aimed to develop and validate a method for recovering chromium from these residues; and to reuse this recovered metal in TOC quantification in soils from Rondônia State. Chromium recovery was carried out through oxidation-reduction and precipitation reactions; quantification of soil TOC was performed using the Walkley-Black method; determination of total chromium concentration was performed by flame atomic absorption spectrometry; and the determination of the Cr(VI) concentration was performed by UV-Visible spectrophotometry using reaction with 1,5-diphenylcarbazide. TOC contents of 51 soil samples were determined using the no reuse method, and the method with the reuse of recovered chromium. The results showed normal distribution (p -values $> 0,05$) and a Person's correlation coefficient (between methods) equal to 0.9978643. The cluster analysis showed that most of the samples presented similar TOC levels for both methods and the differences found are not significant (less than 1.59 g kg⁻¹ of TOC), considering the scope in which the analyses are performed and its purpose (agronomic uses of the soil), so the method can be applied without compromising reliability. Therefore, it is concluded that chromium recovery was successful and its reuse in TOC determination resulted in a method with excellent positive linear correlation compared to the conventional method, with adequate repeatability and intermediate precision.

Recebido em: 10/08/2023

Aprovação final em: 20/09/2023



Introdução

As atividades laboratoriais desenvolvidas no âmbito das Instituições de Ensino Superior consistem basicamente em aulas experimentais e análises físico-químicas e microbiológicas de projetos de ensino, de pesquisa e de extensão. Tais atividades geram uma grande variedade de resíduos químicos, que precisam de tratamento e disposição final apropriados, tendo em vista a responsabilidade ambiental e os riscos à saúde pública que decorrem do descarte inadequado de tais resíduos.

O *Campus* Colorado Oeste do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia (IFRO), oferta atualmente 1 curso técnico integrado ao Ensino Médio, 5 cursos de graduação e 2 cursos de pós-graduação, concentrados nas áreas de Produção Animal e Vegetal, Ciências da Vida e Gestão Ambiental. Assim, as atividades de ensino, pesquisa e extensão do campus necessitam, em maior ou menor volume, de análises químicas, sobretudo das análises relacionadas à fertilidade do solo e/ou à nutrição de plantas.

A análise química do solo é a forma utilizada para diagnosticar quantitativamente sua fertilidade, permitindo definir ações corretivas e de manejo, com baixo custo operacional e rapidez. Em geral, essas análises consistem resumidamente em: pH, concentrações de cálcio, magnésio, alumínio, fósforo, potássio, sódio e micronutrientes, além de acidez potencial (hidrogênio+alumínio), sulfato e matéria orgânica (EMBRAPA, 2017).

A matéria orgânica presente nos solos tem origem animal, vegetal e microbiana, e desempenha um importante papel na capacidade de troca, no desenvolvimento da microbiota e nas propriedades físicas e químicas do solo (FERNANDES *et al.*, 2015). Atualmente, os métodos mais utilizados por laboratórios brasileiros para quantificar esse parâmetro de fertilidade, em amostras de solo, são baseadas na metodologia Walkley-Black (WALKLEY; BLACK, 1934), que consiste na digestão do carbono orgânico por via úmida com dicromato em meio ácido, e produz resultados em termos de Carbono Orgânico Total (COT) presente no solo.

Ao longo dos anos, com o intuito de melhorar a exatidão e/ou diminuir seus resíduos, foram empregadas algumas modificações incrementais a essa metodologia, que consistem basicamente em redução de massa de amostras, ajustes de volumes de solução extratora utilizada e aquecimento externo (MEBIUS, 1960; FERNANDES *et al.*, 2015), além de adequações na detecção do analito, com a inserção de espectroscopia UV-visível em substituição ao método titulométrico clássico (RAIJ *et al.*, 2001; FERRAZ NETO, 2015).

Apesar desses incrementos metodológicos, o método Walkley-Black (e suas modificações) ainda pode ser considerado um método clássico de análise, de baixo custo e de fácil execução, pois emprega instrumentos simples; entretanto, utiliza reagentes tóxicos contendo cromo hexavalente, que é um metal potencialmente tóxico, que possui comprovadamente efeitos carcinogênicos e mutagênicos (SUSSULINI; ARRUDA, 2006). Dessa forma, sua substituição por procedimentos mais ambientalmente corretos é desejável, mas os altos custos de implementação desses novos métodos e imprecisão de resultados são fatores que dificultam essa mudança (HOOGSTEEN *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2011).

Diante disso, é importante buscar métodos alternativos, com o objetivo de reduzir, reusar e/ou reciclar os resíduos gerados por esse ensaio quantitativo, levando em conta os riscos que o cromo oferece ao meio ambiente e à saúde pública e tendo em vista as implicações e exigências da legislação ambiental, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) e o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011).

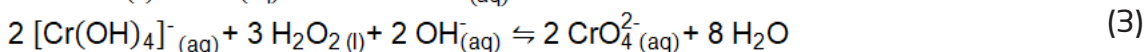
Nesse contexto, o presente estudo verificou que o método de quantificação de COT usado pelo Laboratório de Solos do IFRO, *Campus* Colorado do Oeste, produz resíduos com a presença do metal cromo. Então, a partir dessa problemática, teve como objetivos desenvolver um procedimento de recuperação de cromo a partir desses resíduos, para que esse metal fosse reutilizado na determinação de COT, no sentido de colaborar com a gestão adequada de resíduos químicos do IFRO e estimular práticas mais sustentáveis no âmbito institucional.



Materiais e Métodos

Recuperação de cromo e preparação da solução de trabalho de dicromato

Este procedimento foi realizado de acordo com Machado *et al.* (2011), com adaptações. Inicialmente, o Cr(VI) foi reduzido a Cr(III) com etanol. O excesso de etanol foi evaporado e o pH do meio foi ajustado para $8,5 \pm 0,5$ pela adição NaOH sólido P.A (98% m:m), para a precipitação do hidróxido de cromo (equação 1). O precipitado foi recolhido e então ressuscitado em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 mol L⁻¹ e a oxidação do cromo ao estado hexavalente (na forma de dicromato em solução) foi feita com peróxido de hidrogênio, conforme reações descritas nas equações 2 e 3.



Após filtração por gravidade, a concentração de dicromato foi determinada por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal previamente padronizada. A concentração foi então ajustada para 0,0667 mol L⁻¹, analogamente à utilizada no método de determinação de carbono orgânico total do solo, descrita a seguir.

Determinação de Carbono Orgânico Total (COT) em solos pelo método Walkley-Black

O método Walkley-Black (WB) empregado para determinação de COT do solo é fundamentado na oxidação do carbono orgânico presente na amostra pelo dicromato (sódico ou potássico) (WALKLEY; BLACK, 1934). Enquanto o carbono orgânico é oxidado a CO₂, o cromo da solução extratora é reduzido do estado de oxidação +6 (Cr⁺⁶) ao estado de oxidação +3 (Cr⁺³). Em seguida, o excesso de dicromato é determinado por titulação redox com uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal. O teor de carbono orgânico total é determinado pela diferença com um branco analítico (RAIJ *et al.*, 2001; EMBRAPA, 2017).

O procedimento foi realizado de acordo com Embrapa (2017), com uma massa de 0,5 g para amostras com teores de COT inferiores a 10 g kg⁻¹ e de 0,25 g kg⁻¹ para amostras com teores de COT iguais ou superiores a 10 g kg⁻¹. A digestão foi feita por via úmida com solução de K₂Cr₂O₇ 0,0667 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 50% (v/v), com aquecimento. A quantificação do dicromato remanescente foi feita por meio da titulação redox com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,102 mol L⁻¹.

Planejamento de experimentos e tratamento estatístico dos dados

Após recuperação do cromo e preparo de solução de dicromato 0,0667 mol L⁻¹ a partir do cromo recuperado, foram feitas determinações de COT de 51 amostras de solos coletados no Estado de Rondônia (municípios de Ariquemes, Cabixi, Colorado do Oeste, Corumbiara e Machadinho do Oeste). As medidas foram feitas em 5 replicatas para cada amostra de solo, tanto para o método sem reuso (EMBRAPA, 2017), quanto para o método com reuso de cromo.

Posteriormente, os dados foram tabulados e realizados testes de normalidade, correlação de Pearson e agrupamento por similaridade (análise de *clusters*), utilizando o modelo de clusterização *K-means*, para descrever o comportamento estatístico do método proposto, em comparação com o método preconizado pela Embrapa. Os testes estatísticos foram desenvolvidos pelo programa RStudio 2023.03.0 (R CORE TEAM, 2023).

Determinação de cromo total, Cr(III) e Cr(VI)

O método realizado está de acordo com o *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2017): a quantificação do Cromo Total foi realizada de forma direta, por espectrometria de absorção atômica em chama; a determinação da concentração de Cr(VI) foi feita por meio de método espectrofotométrico pela reação do cromo com a 1,5-difenilcarbazida, em meio ácido, e posterior leitura de absorbância em 540 nm e a concentração de Cr(III) foi calculada por

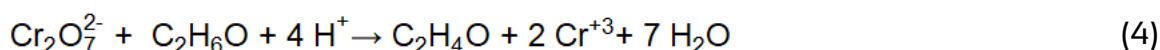


diferença entre os valores obtidos para cromo total e Cr(VI). Essas quantificações foram realizadas antes e após os tratamentos de remoção de cromo.

Resultados e Discussão

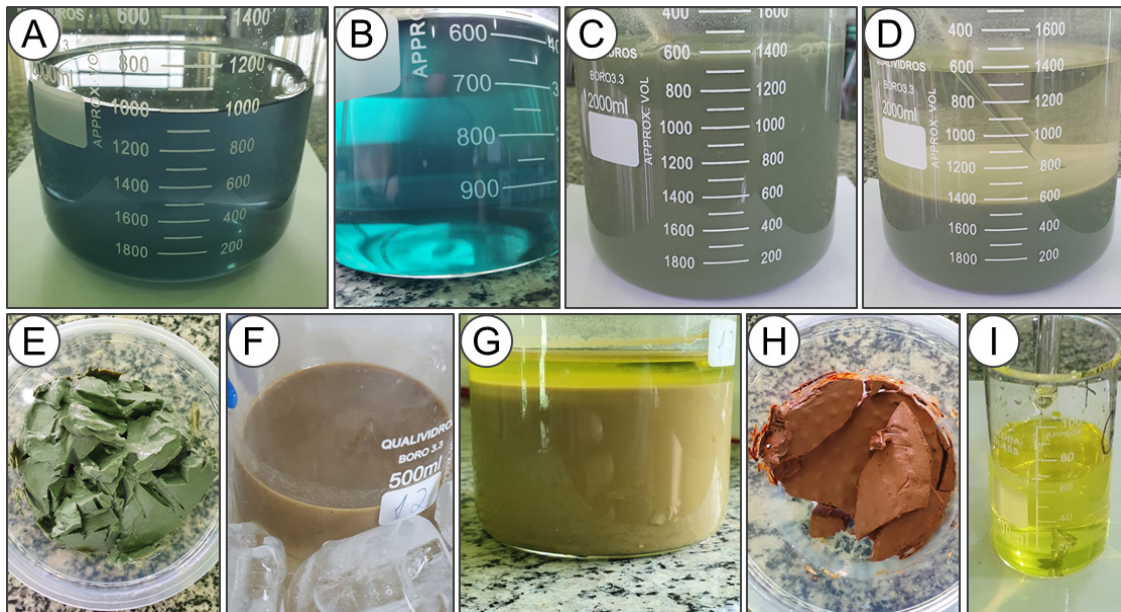
Recuperação de cromo do resíduo laboratorial

O resíduo bruto pode ser caracterizado como uma solução aquosa transparente, de coloração verde (Figura 1A), com elevada acidez (pH 1,0) e concentrações de Cr(III) e Cr(VI) iguais a 0,29 mg L⁻¹ e 0,89 mg L⁻¹, respectivamente. A primeira parte da recuperação do cromo se inicia com a adição de etanol ao resíduo para a redução do Cr(VI) a Cr(III), conforme reação representada na equação (7). Nesse estágio, o pH ácido do resíduo favoreceu a oxidação do etanol e, conseqüentemente, a redução do cromo.



O etanol remanescente foi evaporado (Figura 1B) e o pH foi ajustado para o intervalo de 8,0 a 9,0, para precipitar o Cr(III) na forma de hidróxido (Figura 1C). Após 24 h de decantação, observa-se um sobrenadante incolor e um precipitado de coloração verde escura, característica do Cr(OH)₃ (Figura 1D). Essa mistura foi filtrada à vácuo e o sólido separado (Figura 1E) foi utilizado para as etapas posteriores.

Figura 1 - Processo de precipitação e recuperação do cromo a partir de resíduo químico proveniente de quantificação de COT em solos.



A: resíduo bruto; **B:** após adição de etanol e evaporação; **C:** alcalinização; **D:** decantação; **E:** precipitado de hidróxido de cromo; **F:** oxidação com peróxido de hidrogênio; **G:** decantação; **H:** precipitado; **I:** solução de cromo reciclado.

Fonte: elaborados pelos autores, 2023.

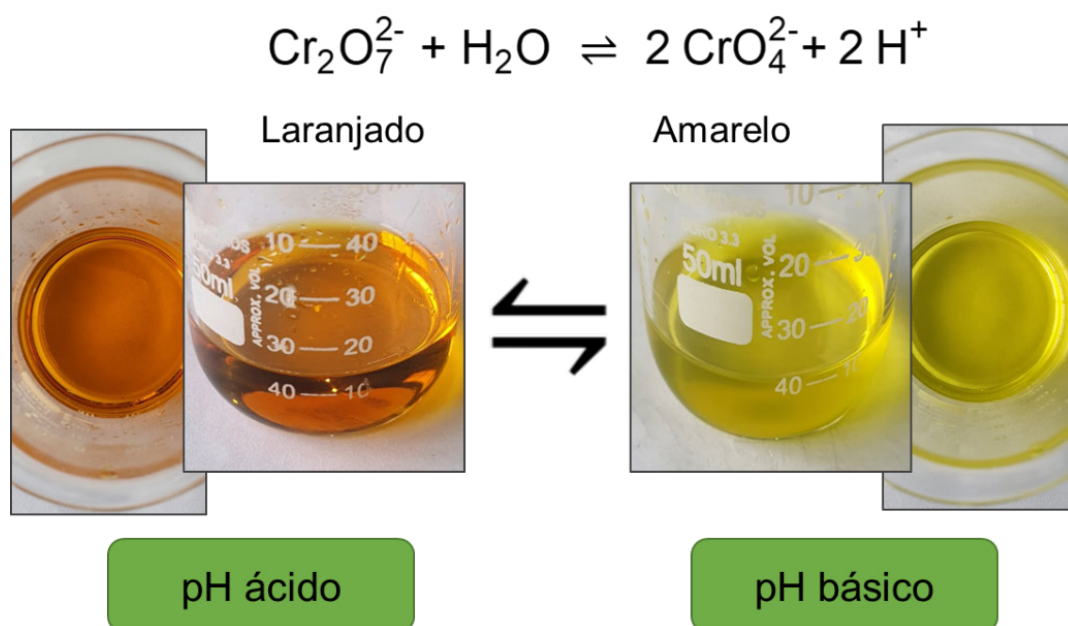
O precipitado foi ressuspensionado em solução básica de NaOH 5 mol L⁻¹, até o pH do meio atingir o valor de 10,0. Em seguida, sob banho de gelo, foi adicionado peróxido de hidrogênio (Figura 1F), para oxidação do Cr(III) a Cr(VI). Após o término da reação (Figura 1G), essa mistura foi filtrada à vácuo,



obtendo-se um precipitado marrom avermelhado (Figura 1H), cor característica da presença do íon Fe(III), e uma solução amarela (Figura 1I).

Essa solução foi, então, submetida a um teste qualitativo da presença de cromo, baseado na diferença de coloração apresentada por essa espécie quando submetida a diferentes potenciais hidrogeniônicos: em pH básico, o Cr(VI) tende a assumir a forma iônica cromato (CrO_4^{2-}), de coloração amarela; enquanto em pH ácido, assume a forma iônica dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), de **coloração alaranjada**. Assim, quando a solução teste foi acidificada, imediatamente apresentou coloração alaranjada, indicativa da presença de cromo na amostra (Figura 2).

Figura 2 - Teste qualitativo da presença de cromo no meio. À esquerda, dicromato em pH ácido, com coloração alaranjada; à direita, cromato em meio básico, com coloração amarelada.



Fonte: elaborados pelos autores, 2023.

Em seguida, a concentração de cromo foi determinada por volumetria, obtendo-se a concentração de 0,133 mol L⁻¹ para o íon dicromato. Essa solução foi utilizada para preparar uma solução de trabalho de dicromato a 0,0667 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 50% (v/v), análoga à utilizada para a quantificação de COT em solos pela metodologia da EMBRAPA (2017).

O reuso do cromo representou uma economia de aproximadamente 8% da massa de reagente de grau analítico utilizada para preparação das soluções de trabalho. Além disso, o tempo estimado para realizar o procedimento de recuperação foi de 3 dias, devido aos longos tempos de reação que são necessários na etapa de oxidação do Cr(III) com peróxido de hidrogênio.

Quantificação de carbono orgânico total (COT) em solos

Os teores de carbono orgânico total (COT) de 51 amostras de solo foram determinados utilizando-se o método sem reuso (EMBRAPA, 2017), e o método com reuso. Os dados obtidos foram dispostos na Tabela 1.

Observa-se que, em sua maioria (43 das 51 amostras), os valores de COT obtidos pelo método com reuso tendem a ser subestimados, em relação aos valores obtidos pelo método sem reuso. Essa tendência sugere um erro sistemático relacionado provavelmente aos componentes presentes na matriz da solução de cromo recuperado que podem interferir na quantificação do íon dicromato durante o ensaio volumétrico.



Tabela 1 - Valores médios \pm desvio padrão da quantificação de Carbono Orgânico Total (COT) em solos, obtidos com o método sem reuso (EMBRAPA, 2017) e com o método com reuso de cromo.

Amostra	Concentração de Carbono Orgânico Total no Solo (g kg ⁻¹)	
	Método sem Reuso	Método com Reuso
713	0,66 \pm 0,05	0,28 \pm 0,10
1303	3,66 \pm 0,13	3,33 \pm 0,14
1304	4,17 \pm 0,03	3,68 \pm 0,11
869	4,36 \pm 0,16	3,72 \pm 0,01
698	5,09 \pm 0,08	4,81 \pm 0,11
1325	5,53 \pm 0,02	5,13 \pm 0,05
1233	5,65 \pm 0,12	5,36 \pm 0,08
1302	5,79 \pm 0,06	5,38 \pm 0,03
1226	5,79 \pm 0,08	5,57 \pm 0,05
1222	6,15 \pm 0,10	5,91 \pm 0,10
1227	6,20 \pm 0,09	6,06 \pm 0,05
1299	6,96 \pm 0,12	6,98 \pm 0,07
1232	7,38 \pm 0,07	7,74 \pm 0,06
1300	7,47 \pm 0,11	7,06 \pm 0,07
1301	7,72 \pm 0,09	7,67 \pm 0,16
1231	8,35 \pm 0,04	8,12 \pm 0,10
1250	8,60 \pm 0,08	8,78 \pm 0,15
1221	8,70 \pm 0,10	8,95 \pm 0,03
1229	8,88 \pm 0,13	8,95 \pm 0,07
1223	9,60 \pm 0,13	9,48 \pm 0,14
1334	10,46 \pm 0,09	9,58 \pm 0,08
831	11,17 \pm 0,38	10,22 \pm 0,24
1326	11,59 \pm 0,12	10,63 \pm 0,10
1238	11,77 \pm 0,24	10,82 \pm 0,20
1240	11,94 \pm 0,28	10,35 \pm 0,00
1237	11,96 \pm 0,51	11,08 \pm 0,09
1230	12,45 \pm 0,07	12,57 \pm 0,06
1339	12,52 \pm 0,08	11,13 \pm 0,05
1241	12,75 \pm 0,16	12,88 \pm 0,09
877	12,96 \pm 0,15	12,62 \pm 0,07
1338	13,27 \pm 0,07	13,27 \pm 0,07
1236	13,45 \pm 0,13	13,16 \pm 0,10
875	14,03 \pm 0,17	12,62 \pm 0,12
1351	14,33 \pm 0,18	13,18 \pm 0,08
1242	14,50 \pm 0,15	13,33 \pm 0,05
1340	14,58 \pm 0,07	13,84 \pm 0,05
1243	15,60 \pm 0,18	14,49 \pm 0,07
1234	15,79 \pm 0,05	14,62 \pm 0,11
1346	16,48 \pm 0,14	15,18 \pm 1,64





Tabela 1 - Valores médios \pm desvio padrão da quantificação de Carbono Orgânico Total (COT) em solos, obtidos com o método sem reuso (EMBRAPA, 2017) e com o método com reuso de cromo. (cont.).

1235	17,53 \pm 0,07	16,46 \pm 0,06
918	17,78 \pm 0,00	16,74 \pm 0,30
1348	20,36 \pm 0,14	19,65 \pm 0,19
1343	20,52 \pm 0,17	19,71 \pm 0,11
1350	21,26 \pm 0,37	19,87 \pm 0,05
870	21,29 \pm 0,16	20,04 \pm 0,13
1347	21,61 \pm 0,33	20,44 \pm 0,05
874	21,98 \pm 0,20	21,09 \pm 0,09
901	25,36 \pm 0,36	24,29 \pm 0,07
1248	26,36 \pm 0,08	25,20 \pm 0,07
1247	26,84 \pm 0,19	25,99 \pm 0,07
1249	28,30 \pm 0,29	26,81 \pm 0,07

Fonte: elaborados pelos autores, 2023.

Para averiguar a normalidade dos dados foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk. Para isso, foram assumidas as seguintes hipóteses: H_0 (os resíduos seguem uma distribuição normal) e H_1 (os resíduos não seguem uma distribuição normal). Nesse teste foram obtidos os valores de 0,95587 (p-valor 0,05564) para o método sem reuso e 0,95693 (p-valor 0,06172) para o método com reuso. Visto que para ambos os métodos de determinação de COT, a probabilidade calculada (p-valor) do teste de Shapiro-Wilk é maior que 0,05, deve-se aceitar a hipótese H_0 , isto é, os resíduos seguem uma distribuição normal, ao nível de significância de 5%.

Após confirmada a normalidade dos dados, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson entre os dois conjuntos de dados. O valor obtido para a correlação foi de 0,9978643 (p-valor=2,2E-16, portanto, inferior a 0,05). Também foram feitos testes de repetibilidade, com 6 determinações; o desvio padrão relativo (DPR) determinado para o método com reuso foi de 1,60%, enquanto para o método sem reuso, 3,36%. Já os testes de precisão intermediária (com 6 repetições) foram realizados em dois dias diferentes, com dois analistas diferentes; para o analista 1 os resultados de DPR foram 2,05% e 0,87%; e para o analista 2, os resultados de DPR foram 1,91% e 1,29%.

Esses dados indicam uma forte correlação linear positiva entre os resultados obtidos em ambos os métodos analíticos, ao nível de significância de 5%. Além disso, demonstram que os desvios padrões relativos de ambos os métodos estão dentro do limite tolerado (5%) tanto para repetibilidade quanto para precisão intermediária; e a correlação entre os conjuntos de dados satisfaz a recomendação (superior a 0,990) para a validação de métodos analíticos preconizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA (BRASIL, 2017).

Para comparar as médias obtidas em ambos os métodos de determinação de COT foi empregada a análise de *clusters*. Nesse tipo de análise, os dados são classificados em grupos (*clusters*) de acordo com a sua similaridade, ou distância entre si, de modo que os pontos de um mesmo grupo sejam os mais similares quanto possível quando comparados entre si, e os mais divergentes quanto possível quando comparados com pontos de grupos diferentes.

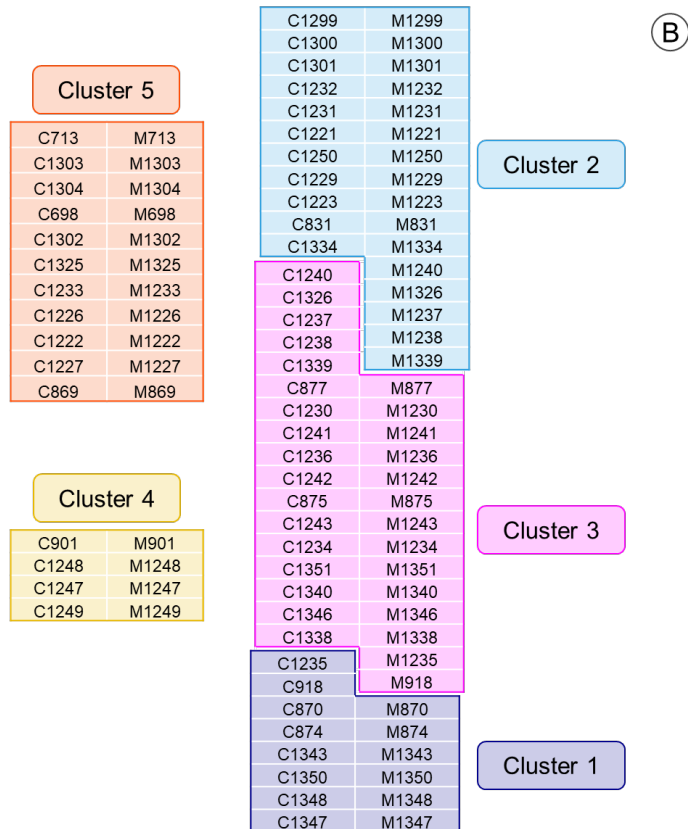
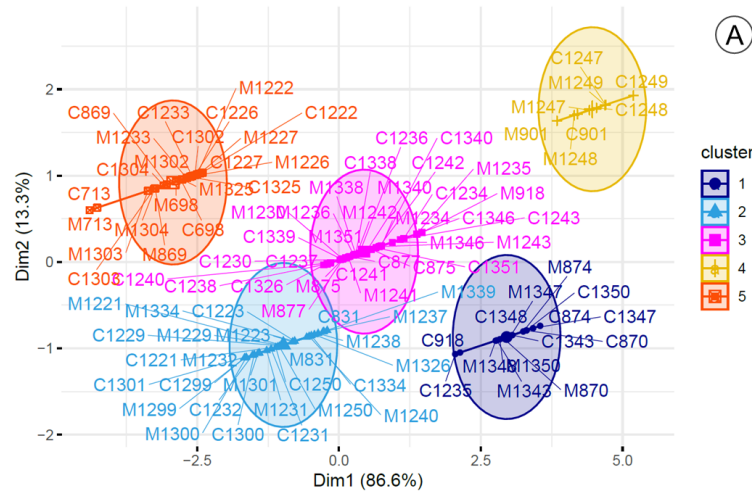
O modelo de clusterização utilizado foi o *K-means*, que classifica e agrupa os dados de acordo com a soma dos quadrados das distâncias euclidianas entre os pontos e seus centroides, de modo a minimizar a variação intragrupo (KASSAMBARA, 2017). Inicialmente foi determinado o número ótimo de grupos (5 *clusters*) e os resultados foram agrupados por similaridade (Figura 3A), de acordo com o modelo de clusterização.

Pode-se observar (Figura 3B) que a maior parte das amostras analisadas (44) produziram resultados similares para COT tanto pelo método sem reuso, quanto pelo método com reuso, uma



vez que esses valores foram agrupados em seus respectivos clusters. Entretanto, sete amostras produziram resultados pelo método com reuso que foram agrupados em cluster diferente do resultado obtido com o método sem reuso; isto é, os resultados obtidos nos diferentes métodos não foram similares.

Figura 3 - Agrupamentos por similaridade (clusters). As amostras estão identificadas com seus respectivos números, precedidos de "C" para análises realizadas pelo método sem reuso, e de "M" para análises realizadas pelo método com reuso de cromo.



A: Representação gráfica, cada cluster está representado por uma elipse; B: Representação em lista, cada cluster está representado por um grupo de coloração diferente.

Fonte: elaborados pelos autores, 2023.



Esses resultados divergentes foram organizados na Tabela 2, na qual também pode-se observar a diferença entre eles, que variam entre 0,88 e 1,59 g kg⁻¹ de COT. Tais diferenças são significativas sob a ótica de validação analítica, porém no âmbito agrônômico não interferem significativamente em recomendações de fertilidade e/ou interpretações dessa natureza relacionadas ao solo. Essas pequenas diferenças podem indicar ainda a presença de erros aleatórios relacionados a esses resultados, que associados aos erros sistemáticos, discutidos anteriormente, podem ter produzido valores divergentes que foram detectados pelo tratamento estatístico.

Tabela 2 - Valores médios ± desvio padrão da quantificação de Carbono Orgânico Total (COT) em solos, obtidos pelo método sem reuso (EMBRAPA, 2017) e pelo método com reuso de cromo; e a diferença entre os resultados obtidos.

Amostra	Concentração de Carbono Orgânico Total no Solo (g kg ⁻¹)		Diferença
	Método sem Reuso	Método com Reuso	
1326	11,59 ± 0,12	10,63 ± 0,10	0,96
1238	11,77 ± 0,24	10,82 ± 0,20	0,95
1240	11,94 ± 0,28	10,35 ± 0,00	1,59
1237	11,96 ± 0,51	11,08 ± 0,09	0,88
1339	12,52 ± 0,08	11,13 ± 0,05	1,39
1235	17,53 ± 0,07	16,46 ± 0,06	1,07
918	17,78 ± 0,00	16,74 ± 0,30	1,04

Fonte: elaborados pelos autores, 2023.

Diante desses resultados, pode-se dizer que o reuso do cromo não afetou significativamente o comportamento linear da metodologia analítica, que também apresentou repetibilidade e precisão intermediária adequada e produziu resultados similares aos obtidos com o método sem reuso (EMBRAPA, 2017), confirmando a confiabilidade dos resultados.

Conclusão

O procedimento de recuperação de cromo a partir do resíduo laboratorial possibilitou uma economia de, aproximadamente, 8% da massa de K₂Cr₂O₇ de grau analítico utilizada para preparar as soluções de trabalho empregadas nas quantificações de COT das amostras de solo.

A determinação de COT com reuso de cromo apresentou resultados quantitativos com excelente correlação linear positiva quando comparado com o método sem reuso, ao nível de significância de 5%. Além disso, esse método produziu resultados similares aos obtidos com o método sem reuso, com repetibilidade e precisão intermediária adequadas, evidenciando a sua confiabilidade analítica.

Por fim, considerando o âmbito em que as análises são realizadas e a finalidade para a qual esses resultados são utilizados, que são os usos agrônômicos do solo, é importante dizer que as pequenas divergências de resultados encontradas ao longo desse trabalho não são consideradas significativas, de modo que o método pode ser aplicado sem comprometimento dos resultados.

Agradecimentos

Aos autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental (PPGQTA) do Instituto Federal de Mato Grosso (IFMT) pelo suporte acadêmico e pelo financiamento do projeto de pesquisa (Edital 116/2021 DDPG/PROPES/IFMT). E também ao Instituto Federal de Rondônia (IFRO), pelo suporte na realização de experimentos e incentivo à qualificação, por meio de suas ações e políticas institucionais.

Referências



- APHA - American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and waste water**. Washington DC: American Public Health Association, 2017.
- BRASIL, Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 147, p. 3-7, 3 ago. 2010. Seção 1.
- BRASIL, Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CO-NAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 92, p. 89, 16 mai. 2011. Seção 1.
- BRASIL, Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n. 166, de 24 de julho de 2017, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 141, 25 jul. 2017. Seção 1.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- FERRAZ NETO, J. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de matéria orgânica do solo por análise de imagens**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2015.
- FERNANDES, R. B. A.; CARVALHO JUNIOR, I. A.; RIBEIRO JUNIOR, E. S.; MENDONÇA, E. S. Comparação de diferentes métodos de determinação de carbono orgânico total de solos e de substâncias húmicas de solos brasileiros. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 62, n. 5, p. 496-501, 2015.
- HOOGSTEEN, M. J. J.; LANTINGA, E. A.; BAKKER, E. J.; GROOT, J.; TITTONELL, P. Estimating soil organic carbon through loss on ignition: effects of ignition conditions and structural water loss. **European Journal of Soil Science**, v. 66, p. 320-328, 2015.
- KASSAMBARA, A. **Practical Guide to Cluster Analysis in R**. 1st ed. USA: STHDA, 2017.
- MACHADO, J. M. C.; OLIVEIRA, L. M. C. P. E.; KAMOGAWA, M. Y. Reciclagem de cromo de resíduos químicos provenientes da determinação de carbono oxidável em fertilizantes orgânicos. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 131-134, 2011.
- MEBIUS, L.J. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. **Analytical Chimica Acta**, v. 22, p. 120-124, 1960.
- R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. [Vienna, Austria], 2023. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em: 10 jul. 2023.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 285p. 2001.
- SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, São Paulo, SP, v. 31, n. 1, p. 73-80, 2006.
- WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 34, p. 29-38, 1934. **Competências digitais em educação: do conceito à prática – Resenha crítica da obra**