

Artigo

Recuperação e Aplicação do Dicromato de Potássio Proveniente do Resíduo de Sulfocromica**Souza, T. M.; Saczk, A. A.;* Magriotis, Z. M.; Pereira, R. A.; Pinto, F. M.; Ferreira, A. F. F.; Andrade, T. C.***Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (2), 453-466. Data de publicação na Web: 6 de fevereiro de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Recovering and Applying Potassium Dichromate from Sulphochromic Waste**

Abstract: A simple procedure for recovering potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) from treatment of residual sulphochromic solution was proposed in the present work by means of cooling crystallization. The decrease of temperature favored the crystallization of $K_2Cr_2O_7$ due to the decrease of solubility. 5.0 L of sulphochromic wastes containing 48.08 g L^{-1} of Cr(VI) were treated and the process of crystallization was performed in three steps until crystals were not formed anymore. On each step the content of Cr_{total} was determined by flame atomic absorption spectrometry and Cr(VI) by colorimetric method with 1,5- diphenylcarbazide, resulting in the removal of 91% and 92% of Cr_{total} and Cr(VI), respectively. After the last step, the remaining Cr(VI) in the solution was reduced to Cr(III) from the addition of $NaHSO_3$, recovering via precipitation in pH 8 approximately 36.13 g of $Cr(OH)_3$. The final supernatant was discarded since chromium content was below the maximum limit established by the Brazilian legislation for effluents discharge, which corresponds to 0.10 and 1.0 mg L^{-1} of Cr(VI) and Cr(III), respectively. 628.4 g of $K_2Cr_2O_7$ were recovered and the salt was characterized by X-ray diffraction and differential thermal analysis. Its applicability was compared to the standard $K_2Cr_2O_7$ when determining the soil organic matter, in which there was no significant difference, thus inferring that the recovered compound may be incorporated on routine analyses. This recovering process allowed the reuse of $K_2Cr_2O_7$, thus reducing costs with the acquisition of new reagents and environmental impacts caused by the inadequate discard of sulphochromic solutions.

Keywords: Chemical waste; cooling crystallization; speciation; soil organic matter.

Resumo

Um procedimento simples para a recuperação do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a partir do tratamento da solução residual de sulfocromica foi proposta neste trabalho por meio do processo de cristalização por refrigeração. A diminuição da temperatura favoreceu a cristalização do $K_2Cr_2O_7$ devido à diminuição da solubilidade. Foram tratados 5,0 L de resíduo de sulfocromica com concentração de $48,08 \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) e a cristalização foi realizada em três etapas até que não houvesse mais a formação dos cristais. Em cada etapa foram determinadas as concentrações de Cr_{total} por espectrometria de absorção atômica de chama e Cr(VI) pelo método espectrofotométrico com 1,5-difenilcarbazida, o que resultou na remoção de 91% e 92% de Cr_{total} e Cr(VI), respectivamente. Após a última etapa, o Cr(VI) remanescente na solução foi reduzido a Cr(III) pela adição de $NaHSO_3$, recuperando via precipitação em pH 8 cerca de 36,13 g de $Cr(OH)_3$. O sobrenadante final foi descartado, pois as concentrações de cromo estavam abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para lançamento de efluentes, que são de 0,10 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(VI) e Cr(III), respectivamente. 628,4 g de $K_2Cr_2O_7$ foram recuperados e o sal caracterizado por difratometria de raio-X e análise térmica diferencial. Foi comparada sua aplicabilidade frente ao $K_2Cr_2O_7$ padrão, na determinação de matéria orgânica em solo, na qual não houve diferença significativa, inferindo que o composto recuperado pode ser incorporado nas análises de rotina. Este processo de recuperação permitiu a reutilização do $K_2Cr_2O_7$, reduzindo custos com a aquisição de novos reagentes e os impactos ambientais pelo descarte inadequado de soluções contendo sulfocromica.

Palavras-chave: Resíduo químico; especiação; cristalização por refrigeração; matéria orgânica em solo.

* Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Bloco C3, Campus Universitário, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

✉ adelir@dqi.ufla.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140031](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140031)

Recuperação e Aplicação do Dicromato de Potássio Proveniente do Resíduo de Sulfocrômica

Thallis M. Souza, Adelir Aparecida Saczk,* Zuy Maria Magriotis, Robson Augusto Pereira, Felipe M. Pinto, Adrielly F. F. Ferreira, Thais C. Andrade

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Bloco C3, Campus Universitário, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

* adelir@dqi.ufla.br

Recebido em 17 de setembro de 2013. Aceito para publicação em 6 de outubro de 2013

1. Introdução
2. Materiais e métodos
 - 2.1. Amostra
 - 2.2. Cristalização do $K_2Cr_2O_7$ por refrigeração
 - 2.3. Determinação de Cr_{total} e Cr(VI)
 - 2.4. Redução do Cr(VI) a Cr(III)
 - 2.5. Caracterização do $K_2Cr_2O_7$ recuperado
 - 2.6. Determinação de matéria orgânica em solo
 - 2.7. Purificação do $K_2Cr_2O_7$ recuperado
3. Resultados e discussão
4. Conclusões

1. Introdução

O cromo e seus compostos são amplamente utilizados em processos agrícolas e industriais como fertilizantes, pigmentação, curtimento de couro, conservação de madeira, controle de corrosão em ligas metálicas, produção de aço inoxidável, entre outros.¹⁻³ Devido à sua larga aplicação torna-se necessário o monitoramento dos resíduos gerados nos mais diversos processos.

Os estados de oxidação do cromo variam de -2 a +6, sendo Cr(III) e Cr(VI) os mais

importantes encontrados na natureza. O Cr(III) é o mais estável, de menor mobilidade e é considerado um micronutriente em virtude de sua participação nas rotas metabólicas de glicose, lipídeos e proteínas no organismo humano.⁴ Entretanto, no meio intracelular o Cr(III) pode ser oxidado a Cr(VI) por moléculas orgânicas e por esse motivo a exposição a esta forma deve ser controlada.⁵ O Cr(VI) apresenta maior mobilidade e maior toxicidade aos seres vivos devido à fácil difusão na membrana celular, oxidando-a e produzindo radicais livres que ao modificar a transcrição da molécula de DNA ocasionam efeitos carcinogênicos e mutagênicos.⁶⁻⁸

O cromato (CrO_4^{2-}) e o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) são as formas aniônicas mais comuns de Cr(VI) e variam em função da concentração de cromo e do pH da solução⁹. Dentre os sais destes ânions destaca-se o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), por ser um sólido cristalino de coloração vermelho-alaranjada, cuja temperatura de fusão é de 398°C e é empregado em processos industriais e laboratoriais, por ser um forte agente oxidante.¹⁰

Uma aplicação do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consiste na sua dissolução em ácido sulfúrico concentrado, originando o ácido crômico, principal constituinte da solução de sulfocrômica. Esta solução teve seu uso abolido nas rotinas de limpeza de vidrarias em laboratórios, devido à elevada toxicidade aliada ao seu descarte inadequado. No entanto, a principal aplicação da solução de sulfocrômica é na oxidação de amostras para a determinação da demanda química de oxigênio em águas e da matéria orgânica em solos (MOS)¹¹. Nesse último caso, a MOS é quantificada por meio de sua oxidação a CO_2 com a solução de sulfocrômica, resultando na redução do Cr(VI) a Cr(III), sendo o Cr(III) determinado pelo método fotocolorimétrico e a sua concentração relacionada com a de MOS nas amostras.^{12,13}

A determinação de íons cromo em solução aquosa tem sido amplamente estudada e diversas técnicas são empregadas para sua quantificação, como: métodos colorimétricos,¹²⁻¹⁵ espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES),^{16,17} espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS),¹⁸ além de outros métodos. A reação fotocolorimétrica do Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida (DFC), em meio ácido, produz um complexo de coloração violeta, no comprimento de onda de 540 nm.^{12,14}

Diante da potencialidade de contaminação das principais espécies de cromo, há a necessidade de se estabelecer os limites máximos em diversas matrizes, sobretudo para lançamento de efluentes. Nessa perspectiva, a legislação brasileira, estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio

Ambiente (CONAMA) na resolução nº. 430 de 13 de maio de 2011 estabelece as concentrações máximas de Cr(III) e Cr(VI) em 1,0 e 0,10 mg L⁻¹, respectivamente.¹⁹ Para atender às normativas legais, diversos processos têm sido desenvolvidos na remoção de metais pesados em efluentes que contêm Cr(VI), tais como: adsorção em carvão ativado e em outros tipos de adsorventes,^{16-18,20} membranas seletivas,²¹ métodos eletroquímicos e reações químicas de oxidação e de precipitação.²²

O processo de cristalização consiste na formação de núcleos de cristais por meio do isolamento e purificação de uma substância de interesse por diversos métodos, seja por evaporação, refrigeração, reação química ou adição de sal.²³ Dentre esses, a cristalização por refrigeração permite que um composto seja isolado devido à diminuição da solubilidade em baixa temperatura, o que aumenta a supersaturação da solução²⁴. O $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ apresenta uma elevada variação da solubilidade em função da temperatura, sendo por esse motivo utilizado em estudos de cristalização tornando viável sua separação por este processo.²⁵

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi recuperar e caracterizar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ proveniente do resíduo de sulfocrômica por meio da cristalização por refrigeração, além de avaliar a aplicabilidade do composto recuperado na determinação de MOS.

2. Materiais e métodos

2.1. Amostra

O resíduo de sulfocrômica, proveniente da análise de MOS, era uma solução sem corpo de fundo, com pH próximo de 1 e coloração vermelho-alaranjada, característica da presença majoritária de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Neste trabalho, foram utilizados 5,0 L desse resíduo, que foi gerado em atividades de pesquisa na Universidade Federal de Lavras (UFLA) e recolhido pelo Laboratório de

Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ), que recolheu 250 L no período de janeiro de 2010 a maio de 2012.

Para a construção das curvas analíticas, foram utilizadas as soluções estoque em água deionizada de $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4$ na concentração de 100 mg L^{-1} e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na concentração de 200 mg L^{-1} . As curvas analíticas foram obtidas por regressão linear, com coeficientes de correlação linear superiores a 0,990 e os intervalos das concentrações empregadas foram: 0,50 a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($K_2Cr_2O_7$); de 0,10 a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$); de 0,20 a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ ($FeCl_3$); 0,10 a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($Cd(NO_3)_2$); 0,50 a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($Pb(NO_3)_2$); 0,20 a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$); 0,20 a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($MnSO_4$).

Para determinar a concentração de Cr uma alíquota de $40,0 \mu\text{L}$ do resíduo foi diluída em $250,0 \text{ mL}$ de água deionizada e para os demais elementos foram utilizados $10,0 \text{ mL}$ do resíduo e diluídos em $100,0 \text{ mL}$ de água deionizada. Todas as análises foram realizadas por FAAS (Spectra AA 110 Varian).

2.2. Cristalização do $K_2Cr_2O_7$ por refrigeração

A amostra foi mantida sob refrigeração em freezer a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após esse período, a amostra foi mantida à temperatura ambiente até que atingisse a temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ para ser descongelada e filtrada nesta condição. O sobrenadante foi armazenado e conduzido novamente a sucessivos procedimentos de refrigeração até que não houvesse mais a formação do precipitado.

Em cada etapa do processo de cristalização foram reservadas alíquotas de $10,0 \text{ mL}$ para análises de determinação das concentrações de Cr(VI) e Cr_{total} . O sobrenadante final foi reservado para o procedimento de redução do Cr(VI) e posterior precipitação. O $K_2Cr_2O_7$ recuperado foi colocado em um frasco âmbar e

armazenado por 24 h em dessecador.

Foi preparada uma solução saturada de $K_2Cr_2O_7$ (99%, Merck®) e submetida a uma etapa de cristalização, a fim de analisar o $K_2Cr_2O_7$ cristalizado (cristalizado padrão) e compará-lo com o $K_2Cr_2O_7$ recuperado do resíduo de sulfocromica (cristalizado recuperado).

2.3. Determinação de Cr_{total} e Cr(VI)

Foram recolhidas alíquotas de $40,0 \mu\text{L}$ da solução do resíduo e de cada etapa de cristalização, diluídas em $250,0 \text{ mL}$ de água deionizada para determinação da concentração de Cr_{total} e Cr(VI).

A partir de uma solução estoque de $K_2Cr_2O_7$ (99%, Merck®) 100 mg L^{-1} , determinou-se a concentração de Cr_{total} em uma curva analítica com intervalo de concentrações de $0,50$ a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e submetidas a análises de FAAS (Spectra AA 110 Varian) em comprimento de onda $357,9 \text{ nm}$.

A determinação de Cr(VI) foi realizada a partir de solução estoque de $K_2Cr_2O_7$ (99%, Merck®) 100 mg L^{-1} e realizada a reação de $5,0 \text{ mL}$ dessa solução, com diferentes diluições, e $3,0 \text{ mL}$ da solução de DFC ($0,30 \text{ g}$ de DFC em $49,0 \text{ mL}$ de acetona e $1,0 \text{ mL}$ de H_2SO_4 10,0% em água (v/v)) para construir a curva analítica com concentrações entre os intervalos de $0,10$ a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. O produto formado foi o complexo Cr(II)-difenilcarbazona de coloração violeta analisado em espectrofotômetro FEMTO 800 XI, em 540 nm .

2.4. Redução do Cr(VI) a Cr(III)

O Cr(VI) remanescente na solução do resíduo foi reduzido com a adição de $NaHSO_3$ sólido até alteração da coloração de vermelho-alaranjado para verde. Em seguida, o pH foi ajustado para 8 com adição de

solução de NaOH 50,0% (m/v) até a formação de precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. A solução foi filtrada a vácuo, e o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ foi secado e armazenado. Alíquotas de 10,0 mL do sobrenadante final foram recolhidas para que fosse determinada a concentração de Cr_{total} por FAAS.

2.5. Caracterização do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ recuperado

As amostras de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado recuperado e uma $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -cristalizado padrão foram submetidas à análise de DRX utilizando um difratômetro 60 Faxitron HP - modelo 43855AX, com intensidade da radiação $\text{Cu K}\alpha$ de 35 kV, 25 mA de corrente e angulação de 20 a 50° a uma taxa de $0,01^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ e tempo de permanência do detector de 0,5 s. A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada em analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH em faixa de temperatura entre 30°C e 800°C, em atmosfera de N_2 a 30 mL min^{-1} sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

O $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado recuperado e o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ foram submetidos a análise elementar por fluorescência de raio-X (XRF) em equipamento Shimadzu XRF 1800 com fonte de radiação de Rh, voltagem de 40 kV e corrente de 95 mA.

2.6. Determinação de matéria orgânica em solo

A determinação de MOS foi realizada em triplicata de acordo com a metodologia proposta por Raij et al.¹³. Amostras de solo foram coletadas a uma profundidade máxima de 10,0 cm em campo aberto da UFLA (21° 14' 43"S, 44° 59' 59"W). Essas amostras foram secadas em estufa a 40°C por 24 h e peneiradas em malha de 0,50 mm, reservando 1,0 cm^3 do solo peneirado para cada análise.

A solução de sulfocromica foi preparada dissolvendo-se 6,0 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 18,5 mL de água deionizada e 8,5 mL de H_2SO_4

concentrado, completando o volume para 30,0 mL. Para avaliar a eficiência do sal recuperado, foram preparadas soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ padrão (Merck®, Alemanha), que foi utilizado sem ser cristalizado, e de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado recuperado.

Em cada amostra foram adicionados 10,0 mL da solução de sulfocromica e submetidos à agitação por 10 min a 100 rpm. Após 1 h de repouso foram adicionados 50,0 mL de água deionizada, deixando a amostra decantar por 12 h. Em seguida, os sobrenadantes das amostras foram submetidos à análise em espectrofotômetro, em 650 nm. A porcentagem de carbono (%C) está relacionada com os valores de transmitância. Assim, a porcentagem de matéria orgânica (%MOS) foi determinada a partir dos valores de %C substituídos na equação 1:¹³

$$\%MOS = \%C * 1,724 \quad (1)$$

Para valores de transmitância menores que 30, o método mais indicado é o proposto por Walkley & Black,²⁶ que consiste na titulação com Fe(II), ao invés do método colorimétrico.

2.7. Purificação do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ recuperado

Para eliminar as impurezas do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, foram avaliadas lavagens com hexano e tolueno. 1,0 g da amostra foi lavada com 25 mL hexano. Após filtrado com o solvente de lavagem, a amostra foi mantida em dessecador por 24 h. O mesmo procedimento foi realizado para o tolueno.

Após a secagem, as amostras foram caracterizadas por análises de DRX e DTA nas mesmas condições descritas no item 2.6.

3. Resultados e discussão

A composição dos elementos Cr, Zn, Fe, Cd, Pb, Cu e Mn no resíduo de sulfocromica foi determinada por FAAS e as concentrações estão dispostas na Tabela 1.

Por meio da análise da Tabela 1, foi observado que o resíduo apresentava concentração de Cr superior ao limite

máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011¹⁹ e apenas os elementos Zn e Fe foram quantificados por FAAS no resíduo de sulfocromica. A presença destes podem ser atribuídos à composição das amostras de solo provenientes das análises de MOS. Entretanto, essas concentrações ficaram abaixo do recomendado pela legislação vigente para lançamento de efluentes.¹⁹

Tabela 1. Composição de alguns elementos metálicos no resíduo de sulfocromica e os limites máximos estabelecidos pela legislação vigente para lançamento de efluentes

Elementos	Concentração (mg L ⁻¹)	Limite máximo ¹⁹ (mg L ⁻¹)
Cr	58881	Cr(III) 1,0 Cr(VI) 0,10
Zn	2,389	5,0
Fe	1,803	15
Cd	<0,10	0,20
Pb	<0,50	0,50
Cu	<0,20	1,0
Mn	<0,20	1,0

A cristalização do K₂Cr₂O₇ de resíduo de sulfocromica foi realizada até que não houvesse mais a formação de precipitado. A Tabela 2 mostra a variação da solubilidade do K₂Cr₂O₇ em diferentes temperaturas¹⁰. Assim como muitos sais inorgânicos, o K₂Cr₂O₇ apresenta diminuição da solubilidade

com a diminuição da temperatura, tornando o processo de cristalização por refrigeração promissor na recuperação deste sal, além disso, o procedimento realizado neste trabalho recuperou 628,4 g de K₂Cr₂O₇ presentes em 5,0 L de resíduo.

Tabela 2. Variação da solubilidade do K₂Cr₂O₇ em solução aquosa em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Solubilidade (g 100 g ⁻¹ de água)
0	4,30
10	7,12
20	10,9
25	13,1
50	26,3
100	48,9

Para comprovar a eficácia de remoção de cromo pelo método de cristalização, foram recolhidas alíquotas da solução de cada etapa de cristalização para serem submetidas à quantificação de Cr_{total} por FAAS e de Cr(VI) pelo método fotocolorimétrico.

Para a determinação de Cr_{total} e Cr(VI), foram preparadas curvas analíticas nos

intervalos de 0,50 a 4,0 $mg L^{-1}$ e 0,10 a 10,0 $mg L^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes de correlação linear de Cr_{total} foi de 0,9994 e Cr(VI) 0,9992. A Tabela 3 apresenta as concentrações ($g L^{-1}$) de Cr_{total} e Cr(VI) no início e em cada etapa de cristalização, além da porcentagem de remoção em relação ao resíduo inicial.

Tabela 3. Concentração de cromo nas etapas de cristalização e sua respectiva porcentagem de remoção em relação à concentração do resíduo inicial

Etapas de cristalização	Cr_{total} ($g L^{-1}$)	%	Cr(VI) ($g L^{-1}$)	%
Resíduo inicial	58,88	-	48,08	-
1ª etapa	36,23	39	25,13	48
2ª etapa	15,49	74	8,088	83
3ª etapa	5,145	91	3,648	92

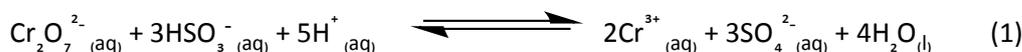
Os resultados apresentados na Tabela 2 mostraram que após a terceira etapa de cristalização a remoção de Cr_{total} e Cr(VI) foram semelhantes e acima de 90%, e que a metodologia aplicada foi eficiente para remoção das duas espécies de cromo no resíduo.

Foi realizada uma quarta etapa de cristalização, porém não foi observado formação de cristais de $K_2Cr_2O_7$ sendo, portanto, necessária a remoção de Cr(VI) residual via redução a Cr(III), seguida de precipitação do $Cr(OH)_3$.

Devido à elevada toxicidade do Cr(VI), a concentração máxima estabelecida para o

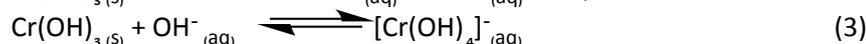
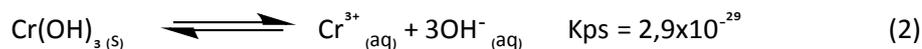
descarte adequado pela legislação brasileira é de 0,10 $mg L^{-1}$, o que torna imprescindível um tratamento posterior à última etapa de cristalização, uma vez que, a partir da amostra utilizada neste estudo, a concentração final é cerca de 35000 vezes superior ao permitido.

Após a última etapa de cristalização, o Cr(VI) remanescente na solução foi reduzido a Cr(III), a fim de minimizar a toxicidade do resíduo. Para esse procedimento, adicionou-se $NaHSO_3$, como agente redutor (equação 1).



O pH da solução foi ajustado para 8 com NaOH 50,0% (m/v), formando o precipitado de $Cr(OH)_3$ (equação 2), pois, acima desta

condição, há formação do complexo solúvel de $[Cr(OH)_4]^-$, inviabilizando a separação via filtração (equação 3).



A solução contendo o precipitado foi mantida em repouso por 24h antes da

filtração. Com esse procedimento foi possível recuperar 36,13 g de $Cr(OH)_3$ em 5,0 L de

resíduo. Após esse tratamento, foi determinada a concentração de Cr_{total} por FAAS no sobrenadante, e esta apresentou-se abaixo do limite de quantificação, ou seja, menor que $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. O resultado foi satisfatório, pois a concentração de cromo foi inferior ao limite máximo regulamentado pela legislação brasileira vigente (CONAMA Nº. 430/2011).

A Figura 1 apresenta os resultados do difratograma do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado padrão e recuperado. Na análise do DRX do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado padrão (1a) foram

observados picos característicos entre 25 e $28^\circ 2\theta$, além de três picos de pequena intensidade em $39,8$, $40,7$ e $49,8^\circ 2\theta$. Os difratogramas das Figuras 1 (b, c e d) apresentaram os mesmos picos característicos que o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado padrão e mostraram semelhanças nas estruturas cristalinas mesmo após os tratamentos com os solventes orgânicos. Para a interpretação dos difratogramas utilizou-se o software Crystallographica Search-Match.²⁷

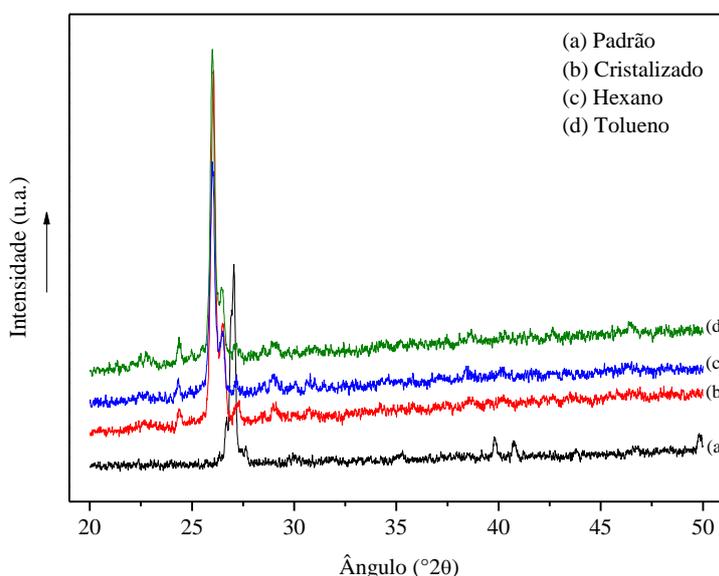


Figura 1. Difratogramas de raio-X- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado (a) padrão, (b) recuperado, (c) lavado com hexano, (d) lavado com tolueno

A temperatura de fusão das amostras de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cristalizado padrão e recuperado foi determinada por meio das curvas de DTA (Figura 2). Foi observado apenas um pico

endotérmico em todas as amostras próximo a 400°C , atribuído à temperatura de fusão do composto. Esses resultados estão mostrados na Tabela 4.

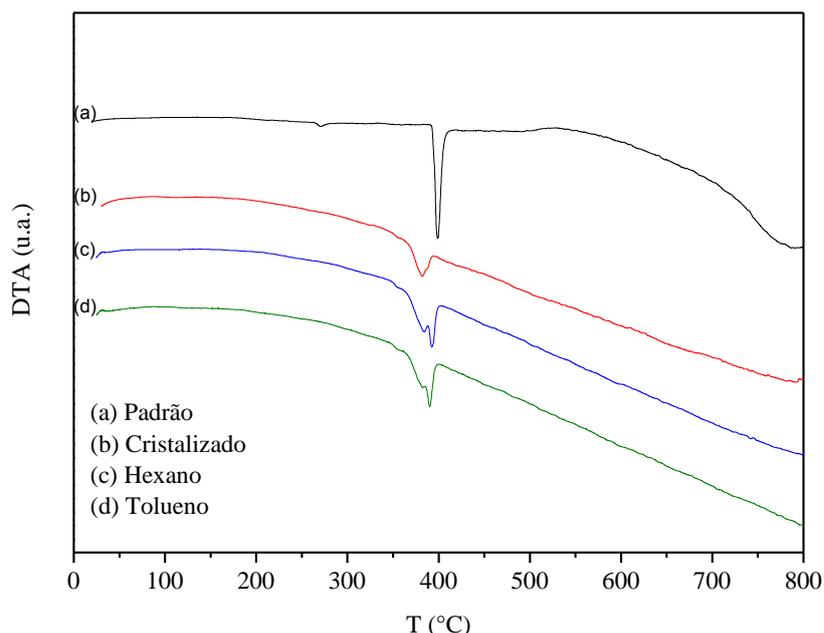


Figura 2. Curvas DTA do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado (a) padrão, (b) recuperado, (c) lavado com hexano, (d) lavado com tolueno

Tabela 4. Temperaturas de fusão das amostras de $K_2Cr_2O_7$ obtidas a partir das curvas de DTA

$K_2Cr_2O_7$	Temperatura de fusão (°C)
Padrão	398
Cristalizado padrão	398
Cristalizado recuperado	382
Cristalizado lavado com hexano	393
Cristalizado lavado com tolueno	390

Não foi observada variação entre os valores da temperatura de fusão do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado padrão e $K_2Cr_2O_7$ padrão¹⁰. Para o $K_2Cr_2O_7$ recuperado via cristalização, observou-se diminuição da temperatura de fusão. Isso pode ser devido, a impurezas presente no resíduo de sulfocrômica. Assim, este composto foi submetido à lavagem com solventes orgânicos.

Para o $K_2Cr_2O_7$ recuperado lavado com hexano, observou-se uma variação de 5°C do $K_2Cr_2O_7$ padrão e para o composto lavado com tolueno uma variação de 8°C. Desta

forma, o composto lavado com hexano foi mais eficiente devido à proximidade os valores da temperatura de fusão do $K_2Cr_2O_7$ padrão. Entretanto, essas diferenças na temperatura de fusão foram pequenas, o que não justificaria o seu uso por aumentar o custo do processo, além de aumentar a geração de resíduos. Outro fator importante se refere à toxicidade dessas substâncias, que apresentam risco de intoxicação principalmente pelas vias respiratórias e, no caso do tolueno, há elevado risco de efeitos teratogênicos²⁸. Por esses motivos, o teste de

aplicabilidade foi realizado com o $K_2Cr_2O_7$ cristalizado recuperado.

Com a análise de XRF foi possível determinar a composição quantitativa

elementar do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado recuperado (Tabela 5) e do $Cr(OH)_3$ recuperado (Tabela 6).

Tabela 5. Composição química quantitativa elementar do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado recuperado

Elemento	Porcentagem em massa (%)
Cr	55,29
K	41,31
S	3,301
Fe	0,0585
Si	0,0244
Br	0,0123

Por meio da análise da Tabela 5, pode-se observar que o $K_2Cr_2O_7$ cristalizado recuperado apresentou as características químicas esperadas, ou seja, composto majoritariamente por Cr e K. A presença de S

na amostra pode ser atribuída à presença de H_2SO_4 proveniente do resíduo de sulfocrômica e o Fe determinado, em quantidade muito baixa, às amostras de solo analisadas.

Tabela 6. Composição química quantitativa elementar do $Cr(OH)_3$ recuperado

Elemento	Porcentagem em massa (%)
Cr	36,98
Na	31,71
P	10,08
S	9,883
Fe	4,312
K	3,973
Cl	1,634
Ca	0,6636
Al	0,3165
Mg	0,2185
Si	0,1953
Zn	0,0427

A Tabela 6 permitiu inferir que o $Cr(OH)_3$ recuperado apresentou a característica

esperada de Cr como constituinte principal. Entretanto, pelo fato da técnica de XRF ser

limitada na determinação dos elementos de número atômico maior que dez²⁹, as porcentagens dos outros elementos são superestimadas, como por exemplo, do Na, para a precipitação do Cr(OH)₃ foi utilizada solução de NaOH 50,0% (m/v). A presença dos demais elementos pode ser atribuída às características do resíduo, sobretudo nas amostras de solo analisadas.

O K₂Cr₂O₇ cristalizado recuperado foi utilizado na determinação da MOS pelo método fotocolorimétrico com o intuito de

verificar sua aplicabilidade em relação ao K₂Cr₂O₇ cristalizado padrão. A Tabela 7 apresenta os resultados de transmitância em 650 nm das soluções do K₂Cr₂O₇ padrão e do K₂Cr₂O₇ cristalizado recuperado aplicadas em uma amostra de solo. A porcentagem de MOS (%MOS) foi determinada a partir da multiplicação dos valores da porcentagem de carbono (%C) pelo fator de 1,724¹³. A análise foi realizada com cinco repetições e os resultados de %MOS foram submetidos aos testes estatísticos q e t-Student.

Tabela 7. Valores de porcentagens de transmitância (T), de carbono (C) e de matéria orgânica (MOS) em amostra de solo

K ₂ Cr ₂ O ₇	T (%)	C (%)	MOS (%)	MOS média (%)	Intervalo de confiança (%MOS média)
Padrão	81,1	1,00	1,73	1,56	1,38 – 1,75
	85,2	0,728	1,26		
	81,6	0,968	1,67		
	82,9	0,886	1,53		
	82,0	0,940	1,62		
Cristalizado recuperado	82,5	0,922	1,59	1,61	1,48 – 1,75
	80,4	1,07	1,84		
	83,2	0,866	1,49		
	82,8	0,892	1,54		
	82,2	0,928	1,60		

Pela análise da Tabela 7, foi calculada a média da %MOS e realizado o teste t-Student de comparação entre as médias com nível de confiança >95%²⁹. O valor de $t_{\text{calculado}}$ foi de 0,407 sendo menor que o valor do t_{tabelado} (1,86) para oito graus de liberdade na comparação das médias da %MOS³⁰. Esse resultado mostra que não houve diferença significativa entre as médias de %MOS. Além disso, o intervalo de confiança da %MOS média quando foi utilizado K₂Cr₂O₇ cristalizado recuperado estava compreendido no intervalo de confiança da %MOS média do K₂Cr₂O₇ padrão. Portanto, o processo de cristalização por refrigeração do resíduo de

sulfocrômica foi eficiente para recuperar o K₂Cr₂O₇, podendo este ser reutilizado nas análises de MOS, diminuindo custos com aquisição de reagentes e os impactos ambientais pelo descarte inadequado do resíduo.

4. Conclusões

O processo de cristalização por refrigeração recuperou 628,4 g de K₂Cr₂O₇ em 5,0 L do resíduo de sulfocrômica e possibilitou a remoção de 92% e 91% de

Cr(VI) e Cr_{total} , respectivamente. Com a redução do Cr(VI) remanescente no processo foi possível a recuperação de 36,13 g de $Cr(OH)_3$ e a solução final pode ser descartada pois apresentava concentrações de Cr(III) e Cr(VI) inferiores ao estabelecido pela legislação brasileira.

Os resultados das análises de DRX do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado padrão e recuperado apresentaram os mesmos picos característicos inferindo que o processo de cristalização não modificou a estrutura cristalina do composto. As análises de DTA mostraram que apesar do valor da temperatura de fusão do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado recuperado submetido à lavagem com hexano ter se aproximado do $K_2Cr_2O_7$ padrão, este processo não é viável do ponto de vista ambiental, econômico e toxicológico. Entretanto, a composição elementar determinada por XRF mostrou que a cristalização por refrigeração recuperou o $K_2Cr_2O_7$ com elevado grau de pureza.

Apesar da temperatura de fusão do $K_2Cr_2O_7$ cristalizado recuperado ter apresentado o valor mais distante da temperatura de fusão do $K_2Cr_2O_7$ padrão, os testes estatísticos indicaram que não houve diferença significativa dos resultados de determinação de MOS, inferindo que o composto recuperado por cristalização pode ser aplicado em análises de rotinas. Com isso, foi possível estabelecer um protocolo de recuperação desse sal, minimizando os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado do resíduo de sulfocrômica e uma redução de custos com a aquisição de reagentes.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Financiadora

de Estudos e Projetos (FINEP) e à Pró-reitoria de Planejamento e Gestão (PROPLAG/UFLA) pela concessão de bolsas e suporte financeiro; ao Departamento de Química/UFLA, ao Departamento de Ciência dos Solos/UFLA, ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos/UFLA e à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelas análises.

Referências Bibliográficas

- ¹ Du, C.; Zheng, S.; Li, H.; Zhang, Y. Solid-Liquid Equilibria of $K_2CO_3 + K_2CrO_4 + H_2O$ System. *Journal of Chemical Engineering Data* **2006**, *51*, 104. [CrossRef]
- ² Lushchak, O. V.; Kubrak, O. I.; Lozinsky, O. V.; Storey, J. M.; Storey, K. B.; Lushchak, V. I. Chromium(III) induces oxidative stress in goldfish liver and kidney. *Aquatic Toxicology* **2009**, *93*, 45. [CrossRef]
- ³ Yoon, I.-H.; Bang, S.; Chang, J.-S.; Kim, M. G.; Kim, K.-W. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/ H_2O systems. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186*, 855. [CrossRef]
- ⁴ Karak, T.; Bhagat, R. M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. *Food Research International* **2010**, *43*, 2234. [CrossRef]
- ⁵ Li, J.; Wei, H.; Guo, S.; Wang, E. Selective, peroxidase substrate based "signal-on" colorimetric assay for the detection of chromium (VI). *Analytica Chimica Acta* **2008**, *630*, 181. [CrossRef]
- ⁶ Kubrak, O. I.; Lushchak, O. V.; Lushchak, J. V.; Torous, I. M.; Storey, J. M.; Storey, K. B., Lushchak, V. I. Chromium effects on free radical processes in goldfish tissues: Comparison of Cr(III) and Cr(VI) exposures on oxidative stress markers, glutathione status and antioxidant enzymes. *Comparative*

Biochemistry Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology **2010**, 152, 360. [CrossRef]

⁷ Staniek, H.; Krejpcio, Z. The effects of tricentric chromium(III) propionate complex supplementation on pregnancy outcome and maternal and foetal mineral status in rat. *Food and Chemical Toxicology* **2009**, 47, 2673. [CrossRef]

⁸ Peterson, R. L.; Banker, K. J.; Garcia, T. Y.; Works, C. F. Isolation of a novel chromium(III) binding protein from bovine liver tissue after chromium(VI) exposure. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, 102, 833. [CrossRef]file://localhost/PMid/18234347

⁹ Bayramoglu, G.; Arica, M. Y. Ethylenediamine grafted poly(glycidylmethacrylate-co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions. *Separation and Purification Technology* **2005**, 45, 192. [CrossRef]

¹⁰ Lide, D.R. *CRC hand book of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 88^a ed., CRC Press: Boca Raton, 2008.

¹¹ Ramon, R.; Valero, F.; del Valle, M. Rapid determination of chemical oxygen demand using a focused microwave heating system featuring temperature control. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 491, 99. [CrossRef]

¹² Matos, W. O.; Nóbrega, J. A.; de Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova* **2008**, 31, 1450. [CrossRef]

¹³ van Raij, B.; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J.A. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001.

¹⁴ Rajesh, N.; Mishra, B. G.; Pareek, P. K. Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed

adsorbent (acid activated montmorillonite-silica gel) column. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, 69, 612. [CrossRef]

¹⁵ Parmar, P.; Pillai, A. K.; Gupta, V. K. An improved colorimetric determination of micro amounts of chromium(VI) and chromium(III) using *p*-aminoacetophenone and phloroglucinol in different samples. *Journal of Analytical Chemistry* **2010**, 65, 582. [CrossRef]

¹⁶ Gonzalez, M. H.; Araujo, G. C. L.; Pelizaro, C. B.; Menezes, E. A.; Lemos, S. G.; de Sousa, G. B.; Nogueira, A. R. A. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *Journal of Hazardous Material* **2008**, 159, 252. [CrossRef]

¹⁷ Owlad, M.; Aroua, M. K.; Wan Daud, W. M. A. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5098. [CrossRef] [PubMed]

¹⁸ Aksu, Z.; Gonen, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology* **2006**, 49, 205. [CrossRef]

¹⁹ Resolução CONAMA, nº. 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 20 dezembro 2013.

²⁰ Rojas, G.; Silva, J.; Flores, J. A.; Rodriguez, A.; Ly, M.; Maldonado, H. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation and Purification Technology* **2005**, 44, 31. [CrossRef]

²¹ Santos Neves, J. M. C. O.; Lacerda, L. D.; Silva-Filho, E. V. Ultrafiltração Tangencial como Ferramenta no Estudo da Distribuição de Contaminantes em

- Sistemas Aquáticos. *Revista Virtual de Química* **2011**, 3, 68. [[Link](#)]
- ²² Mohammadi, T.; Moheb, A.; Sadrzadeh, M.; Razmi, A. Modeling of metal ion removal from wastewater by electro dialysis. *Separation and Purification Technology* **2005**, 41, 73. [[CrossRef](#)]
- ²³ Cho, J.; Cho, J. K.; Lee, J.; Lee, D.; Park, C.; Kim, S. Optimization of salting-out crystallization for an efficient in situ separation of synthetic anthraquinone- and azo-type reactive dyes. *Separation and Purification Technology* **2009**, 68, 138. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Wu, W.; Mehrman, S. J.; Zhou, Y.; Pu, S. X.; Huang, L.; Fermier, A.; Karki, S. The mechanism of the formation of enantiotropic polymorphs of carisbamate in solution crystallization. *Journal of Crystal Growth* **2009**, 311, 3435. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Aamir, E.; Nagy, Z. K.; Rielly, C. D. Evaluation of the Effect of Seed Preparation Method on the Product Crystal Size Distribution for Batch Cooling Crystallization Processes. *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 4728. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Machado, J. M. C.; Oliveira, L. M. C. P. E.; Kamogawa, M. Y. *Química Nova* **2011**, 34, 131. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Crystallographica Search-Match, version 2,1,1,1, Oxford Cryosystems, UK, 2004.
- ²⁸ Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ). Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/2b25800043a79d82ba8abfecc2d0136c/fispq-quim-arom-tolueno.pdf?MOD=AJPERES>> Acesso em: 20 dezembro 2013.
- ²⁹ El-Taher, A. Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF). *Applied Radiation and Isotopes* **2012**, 70, 350. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁰ Ferreira, D. F. *Estatística básica*, 1a. ed. UFLA: Lavras, 2005.