

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ATRIBUTOS QUÍMICOS E ESPECIAÇÃO DE CROMO EM SOLO COM
APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE CURTUME E CARBONÍFERO EM
EXPERIMENTO DE CAMPO**

Liane Bianchin
(Tese)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ATRIBUTOS QUÍMICOS E ESPECIAÇÃO DE CROMO EM SOLO COM
APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE CÚRTUME E CARBONÍFERO EM
EXPERIMENTO DE CAMPO**

LIANE BIANCHIN
Licenciada em Química (ULBRA)
Mestre em Química Analítica e Ambiental (UFRGS)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção
do Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Dezembro de 2011

AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutoramento é, por essência, uma produção coletiva. Assim, cabe-me aqui agradecer a inestimável colaboração de tantos que contribuíram para a chegada deste momento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do curso.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Bissani, pela acolhida, orientação e exemplo profissional.

Ao professor Dr. Marino José Tedesco, por ter cedido o experimento para a condução deste estudo e demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, especialmente Dr. Alberto Vasconcellos Inda Jr., Dr. Egon José Meurer, Dr. Pedro Alberto Selbach e Dr. Elvio Giasson. Aos funcionários do Departamento de Solos, especialmente Adão Luís, Luís Antônio e Jader.

Aos colegas de curso e ao grupo do Laboratório de Química do Solo, pelo apoio fraterno e animador. Desse convívio nasceram amizades. Ao bolsista de iniciação científica Fabrício Balerini, pelo auxílio dedicado e comprometido.

Aos colegas da Universidade Feevale, pelo apoio e confiança, especialmente à equipe da Central Analítica. Aqui incluo os(as) alunos(as) com os quais tive a oportunidade de conviver e com quem muito aprendi.

Aos meus amados marido Pedro e filha Julia, sem os quais nada disso faria sentido, e a toda a família, pelo amor, apoio, torcida e orações.

E a Deus, pela vida e por seu imenso amor.

ATRIBUTOS QUÍMICOS E ESPECIAÇÃO DE CROMO EM SOLO COM APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE CURTUME E CARBONÍFERO EM EXPERIMENTO DE CAMPO¹

AUTOR: Liane Bianchin

ORIENTADOR: Prof. Carlos Alberto Bissani

RESUMO

A disposição conjunta de resíduos no solo tem se mostrado uma alternativa para sua destinação final. Assim, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar os efeitos da aplicação e reaplicação conjunta de resíduos de curtume e carbonífero nos atributos químicos do solo e na especiação do cromo, após 15 anos de estabilização. O experimento está situado na Estação Experimental Agronômica – UFRGS, em Eldorado do Sul, RS. A primeira aplicação dos resíduos foi feita em 1996 e a reaplicação, em 1999. Quatro estudos específicos, com avaliação de atributos químicos e de teores e formas de Cr, foram conduzidos com uso de amostras coletadas em 2010, nas camadas 0-20, 20-50 e 50-80 cm. A distribuição das formas e espécies de Cr nas amostras de solo da camada superficial foi avaliada por estudos de extração sequencial, fracionamento da matéria orgânica do solo (MOS) e especiação da solução do solo pelo modelo Visual MINTEQ. O efeito corretivo do lodo de curtume sobre o pH e outros atributos ainda pode ser observado no solo da camada superficial, com expansão também para a camada subsuperficial, no tratamento com maior dose aplicada. A taxa de recuperação do Cr adicionado ao solo variou entre 49 e 58%, pelo método EPA 3050b, não sendo detectada a presença de compostos de Cr(VI). A extração sequencial mostrou que o Cr está prioritariamente associado às frações orgânica, oxídica e residual e confirmou a baixa mobilidade e biodisponibilidade deste elemento no solo. O fracionamento da MOS indicou maior associação do Cr à humina e aos ácidos fúlvicos. A especiação da solução mostrou que o Cr encontra-se predominantemente complexado por ligantes orgânicos no solo dos tratamentos sem adição de Cr, com aumento da fração complexada por ligantes inorgânicos, em especial OH-, no solo dos tratamentos com adição de Cr.

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (127p.) Dezembro, 2011.

CHEMICAL ATTRIBUTES AND CHROMIUM SPECIATION IN SOIL WITH APPLICATION OF TANNERY AND COAL MINING RESIDUES IN A FIELD EXPERIMENT ¹

AUTHOR: Liane Bianchin
ADVISER: Prof. Carlos Alberto Bissani

ABSTRACT

Residues disposal in soils has been an alternative for its final destination. This work aimed to evaluate the effects of tannery and coal mining residues application and reapplication on soil chemical attributes and chromium speciation after 15 years of stabilization. The field experiment is located at the UFRGS Experimental Station, in the Eldorado do Sul County, State of Rio Grande do Sul, Brazil. Residues were applied in 1996 and reapplied in 1999. Four specific studies for evaluation of soil chemical attributes and content and forms of Cr were carried out by using soil samples collected in 2010 at 0-20, 20-50 and 50-80 cm depth layers. In the surface layer soil samples the distribution of chromium chemical forms and species was studied by sequential extraction, organic matter fractioning and soil solution speciation by Visual MINTEQ model. Tannery sludge liming effects on soil pH and related attributes were still observed at the surface layer and also on the subsurface layer in the treatment with higher dose. The recovery rate for the total amount of Cr added to the soil by the treatments ranged from 49 to 58% by the EPA 3050b method and Cr(VI) compounds were not detected on any soil samples. Sequential extraction showed that Cr is mainly associated with organic, oxidic and residual fractions; therefore this element shows low mobility and bioavailability in the soil. Organic matter fractioning showed that Cr is more associated to humin and fulvic acid fractions. Soil solution speciation showed that Cr is mainly complexed by organic ligands in the soil without Cr addition and that complexation by inorganic ligands, especially OH⁻, increases in the soil with Cr addition.

¹ Doctorate Thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (127p.) December, 2011.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Os metais em solos	3
2.1.1	Aspectos gerais e ocorrência	3
2.1.2	Dinâmica dos metais no solo	6
2.2	A geração de resíduos na indústria curtidora	8
2.3	A geração de resíduos na indústria carbonífera	13
2.4	Descarte de resíduos no solo	15
2.5	Avaliação de metais do solo	18
2.5.1	Extração sequencial de metais	18
2.5.2	A solução do solo	21
2.5.3	Extração e fracionamento químico das substâncias húmicas	24
3.	ESTUDOS E OBJETIVOS	29
4.	MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1	Caracterização da área experimental	31
4.1.1	Período de 1996 a 1999	31
4.1.2	Período de 1999 a 2005	34
4.1.3	Período a partir 2005	36
4.2	Metodologia do presente trabalho	37
4.2.1	Estudo I – Caracterização química do solo	37
4.2.1.1	Amostragem	37
4.2.1.2	Avaliação mineralógica	38
4.2.1.3	Atributos químicos	40
4.2.2	Estudo II – Extração sequencial do cromo	41
4.2.3	Estudo III – Extração e fracionamento químico de substâncias húmicas e interações com cromo	43
4.2.4	Estudo IV – Especificação do cromo na solução do solo	44

4.3	Análise estatística	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Estudo I – Caracterização química do solo	47
5.1.1	Análise mineralógica do solo.....	47
5.1.2	Quantificação dos óxidos de ferro	48
5.1.3	Atributos químicos e cromo no solo	51
5.2	Estudo II – Extração sequencial de cromo do solo	64
5.2.1	Taxa de recuperação e fator de mobilidade do cromo	65
5.2.2	Distribuição do cromo nas frações da extração sequencial	68
5.2.2.1	Frações solúvel e trocável.....	69
5.2.2.2	Fração ligada à matéria orgânica.....	70
5.2.2.3	Fração residual	72
5.3	Estudo III – Extração e fracionamento químico de substâncias húmicas e interações com cromo.....	73
5.3.1	Distribuição do carbono.....	73
5.3.2	Distribuição do cromo nas frações da MOS	75
5.4	Estudo IV – Especiação de cromo na solução do solo.....	81
6.	CONCLUSÕES	87
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
8.	APÊNDICES	107

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1.	Valores médios para alguns atributos determinados em amostras de serragem cromada, conforme vários autores.....	12
Tabela 2.	Características originais do solo da área experimental em 1996 ⁽¹⁾	32
Tabela 3.	Características físico químicas dos resíduos utilizados na aplicação e reaplicação dos tratamentos.....	34
Tabela 4.	Tratamentos e doses de materiais aplicados (em 12/1996) e reaplicações (em 01/2000) em cada tratamento (base seca)	35
Tabela 5.	Extratores e condições utilizadas no procedimento de extração sequencial de cromo.....	42
Tabela 6.	Teores de ferro e de cromo determinados nos extratos de oxalato de amônio, DBC80 e pseudo-total (p-total)	49
Tabela 7.	Características químicas do solo da camada superficial (0 a 20 cm).....	53
Tabela 8.	Características químicas do solo da camada subsuperficial (20 a 50 cm).....	54
Tabela 9.	Características químicas do solo da camada subjacente (50 a 80 cm).....	57
Tabela 10.	Teores pseudo-totais ¹ de cromo, manganês e ferro no solo em função dos tratamentos e profundidade.....	58
Tabela 11.	Taxa de recuperação (%) da quantidade de cromo adicionado ao solo pelos tratamentos.....	60
Tabela 12.	Teor de cobre extraível do solo das camadas superficial (0 a 20 cm), subsuperficial (20 a 50 cm) e subjacente (50 a 80 cm).....	62
Tabela 13.	Teor de zinco extraível do solo das camadas superficial (0 a 20 cm), subsuperficial (20 a 50 cm) e subjacente (50 a 80 cm).....	63
Tabela 14.	Teores de N total, N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₃ ⁻ do solo da camada superficial (0 a 20 cm).....	64
Tabela 15.	Teor de cromo nas frações da extração sequencial em amostras da camada superficial (0-20 cm)	67
Tabela 16.	Correção nos valores obtidos para cromo na FR descontados os valores correspondentes à fração dos óxidos de ferro.....	73

Tabela 17. Distribuição do carbono nos diferentes compartimentos da MOS nas amostras de solo da camada superficial (0 - 20 cm).....	74
Tabela 18. Distribuição do cromo nos diferentes compartimentos da MOS nas amostras da camada superficial (0 - 20 cm)	75
Tabela 19. Alguns componentes avaliados na solução do solo.....	81
Tabela 20. Teor de cromo na solução do solo e distribuição em espécies inorgânicas e orgânicas previstas pelo programa Visual MINTEQ..	83
Tabela 21. Distribuição relativa (%) das espécies de cromo previstas pelo programa Visual MINTEQ.....	85

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 1.	Fluxograma do processo do setor de ribeira e curtimento.	10
Figura 2.	Fluxograma do processo do setor de recurtimento ou acabamento molhado.	10
Figura 3.	Caminhos ambientais possíveis e transporte de metais-traço liberados e uma termoelétrica. (___) caminhos diretos; (----) caminhos indiretos (Bianchin, 2005).	14
Figura 4.	Vista parcial da área do experimento (Kray, 2001).	33
Figura 5.	Materiais e procedimento de coleta de amostras do solo.	38
Figura 6.	Coleta de amostra de solo da camada de 20 a 50 cm de profundidade.	38
Figura 7.	Relação Feo/Fed obtida nas amostras da camada superficial (0 a 20 cm) do solo em função dos tratamentos. Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).	50
Figura 8.	Relação Fed/Fet obtida nas amostras da camada superficial (0 a 20 cm) do solo em função dos tratamentos. Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).	50
Figura 9.	Distribuição percentual do cromo do solo extraído por ditionito e oxalato em relação ao teor pseudo-total nas amostras da camada superficial (0 a 20 cm) em função dos tratamentos.	51
Figura 10.	Teor de matéria orgânica do solo em função dos tratamentos e profundidade.	52
Figura 11.	Valor de pH do solo em função dos tratamentos e da profundidade.	56
Figura 12.	Correlação entre o teor de cromo associado aos óxidos de ferro (Cr DCB) e o teor pseudo total de cromo nas amostras da camada superficial.	59
Figura 13.	Correlação entre o teor de cromo pseudo-total e o somatório das frações da extração sequencial.	66
Figura 14.	Correlação entre os fatores de mobilidade e o teor de matéria orgânica do solo da camada superficial.	68
Figura 15.	Distribuição do cromo nas frações da extração sequencial.	68

Figura 16.	Correlação entre o teor de cromo nas frações FS+FT e o valor do fator de mobilidade para o solo da camada superficial.	70
Figura 17.	Correlação entre o teor de matéria orgânica do solo e o teor de cromo na FMO da extração sequencial.	71
Figura 18.	Correlação entre o teor de cromo pseudo-total do solo e o teor de cromo na FMO da extração sequencial.	71
Figura 19.	Correlação entre os teores de cromo e carbono relativos à fração SHs.	77
Figura 20.	Correlação entre os teores de cromo e carbono relativos à fração AF.	77
Figura 21.	Correlação entre os valores de Cr pseudo total e Cr associado a CBPM incluindo (a) e excluindo (b) o Tratamento 7.	78
Figura 22.	Distribuição do cromo nos extratos do fracionamento químico da matéria orgânica.	79
Figura 23.	Correlação entre o teor de cromo da FMO da extração sequencial e da fração Cr-SH do fracionamento da MOS.	80
Figura 24.	Correlação entre o somatório do teor de cromo obtido na extração sequencial e no fracionamento da MOS.	80
Figura 25.	Especiação do cromo na solução do solo predita pelo programa Visual MINTEQ	83

RELAÇÃO DE APÊNDICES

Apêndice 1. Difrátogramas de raios X da fração TFSA dos horizontes pedogenéticos A e B do Argissolo Vermelho. Qz–quartzo, Ft-feldspato, Mc-mica/muscovita, Ct- caulinita.....	108
Apêndice 2. Difrátogramas de raios X das frações areia e silte dos horizontes pedogenéticos A e B do Argissolo Vermelho. Qz-quartzo.....	109
Apêndice 3. Difrátogramas de raios X da fração argila sem orientação (esquerda) e da fração argila orientada saturada com K e Mg (direita) dos horizontes pedogenéticos A e B do Argissolo Vermelho. Ct – caulinita, Qz– quartzo.	110
Apêndice 4. Difrátograma de raios X da fração argila desferrificada da camada superficial (0-20 cm) do Argissolo Vermelho. Ct-Caulinita; Qz-Quartzo. Espaçamentos d em nm.....	111
Apêndice 5. Difrátograma de raios X da fração óxidos de ferro concentrada da camada superficial (0-20 cm) do Argissolo Vermelho. Qz-Quartzo; Gt-Goethita; Hm-Hematita. Espaçamentos d em nm. ...	112
Apêndice 6. Teores de manganês nas formas solúvel, trocável e facilmente redutível da camada superficial (0 a 20 cm)	113
Apêndice 7. Íons constituintes avaliados na solução do solo	114

1. INTRODUÇÃO

O estudo de metais potencialmente tóxicos, comumente tratados como metais pesados, em matrizes ambientais tem grande importância, pois estes elementos e seus compostos podem causar danos ao ambiente e são responsáveis por alterações em seres humanos, animais e plantas. Os metais não são biologicamente degradáveis como acontece com outros poluentes, e, embora venham sendo desenvolvidas técnicas para removê-los de solos contaminados, muitas áreas continuam contaminadas com resíduos de origens variadas, constituindo-se em passivos ambientais que exigem monitoramento e controle.

Dentre os resíduos caracterizados como perigosos por conterem metais pesados, podem ser destacados aqueles gerados pela indústria curtidora e os resíduos da extração e processamento do carvão mineral.

O processo utilizado pela maioria das indústrias de processamento de couros é o curtimento mineral com sais de cromo, que leva à geração de resíduos sólidos e líquidos com a presença deste metal nas diferentes etapas. Atualmente, estes resíduos são classificados como perigosos e a legislação determina que sejam dispostos em aterros para resíduos industriais. Essa destinação apresenta um alto custo e, em função do grande volume de resíduos gerados no processo produtivo, implica em esgotamento da capacidade de suporte dos aterros com relativa rapidez. Isso leva à necessidade de imobilizar novas áreas de terra para a instalação de novos aterros.

O carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável do país, estando no Rio Grande do Sul a maior reserva, com aproximadamente 28 bilhões de toneladas. A utilização de carvão como fonte de energia para quaisquer aplicações constitui uma atividade potencialmente danosa ao ambiente, sendo que os principais impactos negativos produzidos durante as

etapas de lavra e beneficiamento do carvão são devido à disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, que são depositados em áreas próximas aos locais de mineração. Estes estéreis e rejeitos contêm alto teor de sulfetos de ferro e são oxidados pela ação combinada do ar, da água e da ação de bactérias, ocorrendo a acidificação de águas de drenagem e a dissolução de metais, originando a drenagem ácida de mina (DAM). A DAM, caracterizada pelo baixo pH e por altas concentrações de metais e outras substâncias potencialmente tóxicas, pode continuar ativa mesmo após décadas de encerramento das operações de mineração, com poluição de águas superficiais, subterrâneas e do solo.

Os efeitos indesejáveis destes resíduos podem ser mitigados por seu prévio tratamento e adequada disposição final. Embora a legislação vigente preveja a destinação de vários resíduos unicamente para aterros específicos, a aplicação em solos agrícolas vem sendo estudada como alternativa de disposição final destes materiais. O uso agrícola de vários resíduos, como os de curtumes, tem por base seus teores de matéria orgânica e de nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Além disso, a aplicação desses resíduos no solo possibilita a reciclagem de nutrientes e a melhoria das características físicas, químicas e biológicas do solo.

Embora o solo seja uma barreira natural de proteção aos aquíferos subterrâneos, os fatores que governam sua capacidade em reter metais pesados são complexos, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de previsões com relação ao comportamento desses elementos, principalmente em longo prazo.

O presente trabalho objetiva, portanto, continuar os estudos em experimento de longa duração a campo, com disposição no solo de resíduos da indústria do couro e rejeito carbonífero, iniciado em 1996. A aplicação de resíduos foi feita em 1996 e em 1999. Ao longo desse período, vários trabalhos avaliaram os efeitos da aplicação e da reaplicação desses resíduos, tanto no solo como em algumas culturas, bem como a degradabilidade dos resíduos de curtume. O presente estudo teve por objetivo geral a avaliação dos efeitos dos resíduos sobre atributos químicos do solo e a distribuição, o fracionamento e a especiação do cromo nas fases líquida e sólida orgânica e mineral do solo, visando estudar sua destinação ao longo do tempo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os metais em solos

2.1.1 Aspectos gerais e ocorrência

O solo pode ser definido como um sistema complexo, que consiste da fase sólida, composta por minerais e materiais orgânicos, e da fase fluida, constituída pelo ar e pela solução do solo; estes interagem entre si e com as espécies químicas e a microbiota naturalmente presentes ou introduzidas no sistema por processos antrópicos (Soares, 2004). Do ponto de vista ambiental, o solo é a base dos ecossistemas, cujas funções mais importantes para a sociedade e para o ambiente são: a) controlar ciclos biogeoquímicos dos elementos e da energia em diferentes compartimentos do ambiente; b) suportar plantas, animais e o homem; c) atuar como o recurso base para a produção de alimentos, fibras e biomassa de qualquer natureza; d) atuar como portador de aquíferos subterrâneos e depósito de minerais e como depósito genético, na medida em que mantém a biodiversidade (Alloway, 1995). O solo é também a maior fonte de elementos-traço para as plantas, considerando-se tanto os elementos micronutrientes como os elementos potencialmente tóxicos (Kabata-Pendias, 2004).

Embora muito comum na literatura, a expressão “metal pesado”, é controversa. Normalmente tem sido aplicado para designar metais ou metalóides que apresentam potencial toxicidade ou ecotoxicidade ou está relacionado à densidade do metal, o que tem se mostrado inconsistente (Duffus, 2002). Desta forma, neste texto, será empregada, em substituição, a

expressão “elemento-traço”, cuja definição indica a presença em faixas de concentração em massa de mg kg^{-1} ou menor (Duffus, 2002).

Quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser divididos em litogênicos e antropogênicos (Camargo et al., 2001). A fração litogênica é oriunda de fontes geológicas, como resíduo de rocha, ou é liberada por ocasião do intemperismo (Kabata-Pendias, 2004).

Os metais estão presentes em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, mesmo que não haja perturbações antrópicas do ambiente. O aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades antropogênicas.

As fontes antropogênicas, que são o principal motivo do aumento na concentração de metais em solos (Abreu et al., 2002), estão associadas, principalmente, às atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, além da geração de efluentes municipais.

A distribuição dos elementos tóxicos no perfil de solos é variável, devido às diferenças na capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas do solo (Swaine e Mitchell, 1960; Berrow e Mitchell, 1980).

Os elementos majoritariamente encontrados nos solos são oxigênio, silício, alumínio, ferro, carbono, cálcio, potássio, sódio e magnésio (Sparks, 1995). Outros elementos, encontrados na fase sólida em concentrações em massa menores do que 100 mg kg^{-1} , são designados como elementos-traço (Sposito, 1989). Esses elementos são importantes em função da sua ligação com a saúde de plantas, animais e humanos. É importante considerar que a diferença entre a essencialidade, a não essencialidade e a toxicidade desses elementos depende não só da concentração, mas também, dentre outros fatores, da especiação química, das condições oxidantes ou redutoras do ambiente e do pH. Em alguns casos, a diferença de concentração entre a essencialidade e a existência de efeitos tóxicos é bastante pequena (Swaine, 2000).

Muitas dúvidas a respeito da dinâmica de metais em solos ainda são pertinentes, o que se justifica pela existência de poucos trabalhos de longo prazo e que levem em consideração as mais diversas condições de ambiente e de solos. Nas regiões tropicais, por exemplo, existe uma grande carência de estudos desta natureza, apesar de ali predominarem solos altamente

intemperizados, sob regime de temperaturas e precipitações pluviométricas elevadas, onde ocorre uma tendência de maior mobilidade dos elementos-traço (Oliveira e Mattiazzo, 2001).

A ação antrópica contribui de forma decisiva para o aumento das concentrações de metais no ambiente, pela sua mobilização em atividades como mineração, agricultura, construção civil e indústria. Estudos em locais próximos a complexos industriais e de refino de minério indicam grandes concentrações de metais no solo, os quais podem afetar a funcionalidade, biodiversidade e sustentabilidade dos ecossistemas, provocando danos, às vezes irreversíveis, às propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (Siqueira et al., 1994; Brookes, 1995). Presentes ou adicionados ao solo, os metais podem entrar na cadeia alimentar ou acumular-se no próprio solo, no ar, nas águas superficiais, nos sedimentos e nas águas subterrâneas (Logan e Chaney, 1984). As atividades de mineração, fundição de metais, curtimento de couros, eletrodeposição, emissões gasosas, produção de combustíveis e energia, queima de combustíveis, agricultura intensiva e geração de lodos podem ser consideradas como as mais importantes para a contaminação de solos com altas quantidades de metais (Marin et al., 2001).

Entre os elementos que podem estar no ambiente, os mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais superiores são: As, Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Cr, Ni, Se e Zn (Nellessen e Fletcher, 1993; McBride, 1994; Oliver, 1997; Camargo et al., 2001). Além desses, são ainda considerados pela agência de proteção ambiental americana, como poluentes prioritários: Cr, Se, Ag e Zn (USEPA, 2010).

Alguns elementos deste grupo, os chamados micronutrientes ou elementos essenciais, são necessários à maioria dos organismos vivos em pequenas quantidades, podendo ser tóxicos quando em excesso (Cu, Mn, Fe e Zn, essenciais às plantas e animais; Co, Cr, Se e I essenciais aos animais; B, Mo, e possivelmente Ni, essenciais às plantas). Os elementos que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais são chamados de “elementos não-essenciais” ou “elementos tóxicos” (As, Cd, Hg, Pb e U). Tais elementos provocam toxidez em concentrações que excedam a tolerância dos organismos (Alloway e Ayres, 1997).

2.1.2 Dinâmica dos metais no solo

O conhecimento das reações que governam a dinâmica dos metais no solo é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente. A disponibilidade dos elementos às plantas e aos microrganismos e ao ambiente em geral depende de sua concentração na solução do solo, a qual é controlada pela composição e pela reação do solo, pelas condições de oxirredução e pela cinética das reações, que dependem de atributos do solo e de suas tendências para formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica ou adsorver aos minerais (Alleoni et al., 2005).

Os principais atributos do solo que afetam a disponibilidade de metais são pH, composição e força iônica da solução, espécies químicas e concentração dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (Harter e Naidu, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes e está positivamente correlacionado com a adsorção de metais (McBride e Blasiak, 1979; Harter, 1983; Ross, 1994). O pH é um dos fatores determinantes na dinâmica das reações que envolvem o equilíbrio das formas de cromo no ambiente (Palmer e Wittbrodt, 1991; Matos et al., 2008).

Conforme Alloway (1995), as principais formas em que os metais podem estar nos solos são:

- a) solúveis: incluem os íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (biomoléculas e ácidos fúlvicos); nestas formas, os metais estão mais disponíveis e podem ser absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo;
- b) trocáveis: adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais (complexos de esfera externa). Geralmente a energia de ligação é baixa, possibilitando a troca rápida com a fração presente na solução do solo. A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais na forma trocável; entretanto, devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions;

c) adsorvidos especificamente (quimiossorvidos): adsorvidos por ligação covalente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e matéria orgânica. Esse tipo de interação requer alta energia de ligação, sendo os metais liberados de forma muito mais lenta do que as formas trocáveis;

d) ligados a materiais orgânicos insolúveis: metais complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou presentes em células recentemente mortas;

e) precipitados: na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos ou hidróxidos, entre outros. Os metais podem formar os precipitados diretamente com os ânions ou podem ser co-precipitados com componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al, conforme estes estão sendo formados. As reações de precipitação são previstas pelas constantes do produto de solubilidade.

Os mecanismos de adsorção são reconhecidos como determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (Chang et al., 2002; Bradl, 2004), controlando, assim, as concentrações de íons metálicos e complexos na solução do solo e exercendo maior influência na absorção destes metais por raízes (Alloway, 1995). Dentre os tipos de adsorção, a adsorção não específica, a adsorção específica e a complexação com o material orgânico do solo são os mais importantes (Camargo et al., 2001).

O movimento de metais no solo tem sido objeto de numerosas pesquisas (Biddappa et al., 1982; Khan e Frankland, 1983; Williams et al., 1985; Welch e Lund, 1989; Richards et al., 1998). Estes estudos têm demonstrado que os metais Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (Sheppard e Thibault, 1992). Costa (2005), avaliando a mobilidade de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em experimento em vasos com a adição dos metais na forma de sais inorgânicos, concluiu que Cd, Ni e Zn são mais móveis no perfil, podendo constituir risco ambiental, principalmente em solos com pouca matéria orgânica, baixos teores de óxidos de ferro e predomínio de minerais silicatados de baixa atividade. Os metais Zn e Ni também foram avaliados como mais móveis comparativamente a Pb e Cu

por Souza (2009), em experimento com a incorporação ao solo de composto de resíduos urbanos e de lodo de esgoto.

Em experimento em colunas, Khan et al. (2010) concluíram que, nas várias condições do teste, o Cr(VI) apresentou baixa mobilidade. Estudo relativo a modelos de interações de Cr, Pb e Cu em solos aponta que o efeito combinado da alta carga e baixo raio do Cr torna-o mais susceptível a formar mais ligações com a matriz do solo, quando comparado aos outros metais avaliados, justificando sua baixa mobilidade (Merdy et al., 2009).

No solo, o comportamento do Cr(III) é similar ao do Al(III) podendo substituir o alumínio hexacoordenado em aluminossilicatos, apesar de ter raio atômico maior (0,65 e 0,47 Å, respectivamente) (Cary et al., 1977). O Cr(III) possui maior afinidade pela superfície de troca do que os cátions divalentes, diminuindo a sua adsorção com a adição de fosfatos e com a elevação do pH (Bartlett e Kimble, 1976). O Cr(III) também pode formar complexos de esfera interna com átomos de oxigênio e nitrogênio contidos em ligantes orgânicos (Sposito, 1994; Essington, 2003). A forma na qual o cromo predomina no ambiente do solo é fortemente dependente do pH. Em ambientes com pH inferior a 4, é predominante o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$; em pH maior que 5,5, seu produto de hidrólise (CrOH^{+2}). Ambas as formas são facilmente adsorvidas pelas macromoléculas da argila (Kotaš e Stasicka, 2000). Os ácidos húmicos formam complexos estáveis e insolúveis com Cr(III); os ácidos fúlvicos formam complexos solúveis que permitem tanto o transporte como a oxidação do cromo no solo (Wittbrodt e Palmer, 1995). A presença de outros constituintes do solo, como argilominerais, pode aumentar a capacidade de retenção da matéria orgânica, formando complexos argila-metal-matéria orgânica (Arias et al., 2002).

2.2 A geração de resíduos na indústria curtidora

O setor coureiro-calçadista vem, ao longo dos anos, consolidando sua importância econômica para o país. Em termos mundiais, o couro bovino brasileiro contribui com aproximadamente 12,5%, sendo este o principal tipo de couro utilizado pela indústria. O estado do Rio Grande do Sul possui o maior

número de estabelecimentos produtores, com 27,2% do total nacional. Apesar da queda registrada em 2008 e 2009, o setor ainda contribui positivamente para o saldo das exportações do país, com destaque para novos mercados, como Guatemala, Bulgária, Suíça e Áustria, entre outros (ABQTIC, 2010).

A indústria de processamento de couros é geradora de resíduos líquidos e sólidos, curtidos e não-curtidos, além daqueles derivados da planta de tratamento de efluentes. Esta situação requer a introdução de tecnologias limpas no processo de produção e sistemas de tratamento para os efluentes e resíduos sólidos. Os resíduos sólidos de couro curtido ao cromo requerem especial atenção devido à sua quantidade e às exigências dos órgãos ambientais para a disposição direta em aterros (Moreira e Teixeira, 2003). O processo utilizado por aproximadamente 90% das indústrias de processamento de couros é o curtimento mineral com sais de cromo, sendo gerados resíduos com a presença deste metal, que, conforme a norma brasileira NBR-10.004 (ABNT, 2004), são classificados como Resíduo Classe I - Perigoso, necessitando tratamento e disposição específica (Basegio,1997). Entre esses resíduos, destaca-se a serragem cromada, gerada na etapa de rebaixamento, necessária para a equalização da espessura dos couros.

A Figura 1 mostra o fluxograma básico do processo de curtimento de couros no setor de ribeira e curtimento. A Figura 2 mostra o fluxograma básico do processo de curtimento de couros no setor de recurtimento ou acabamento molhado, indicando os principais pontos de geração de resíduos. Alterações podem ser verificadas conforme a operação de cada empreendimento.

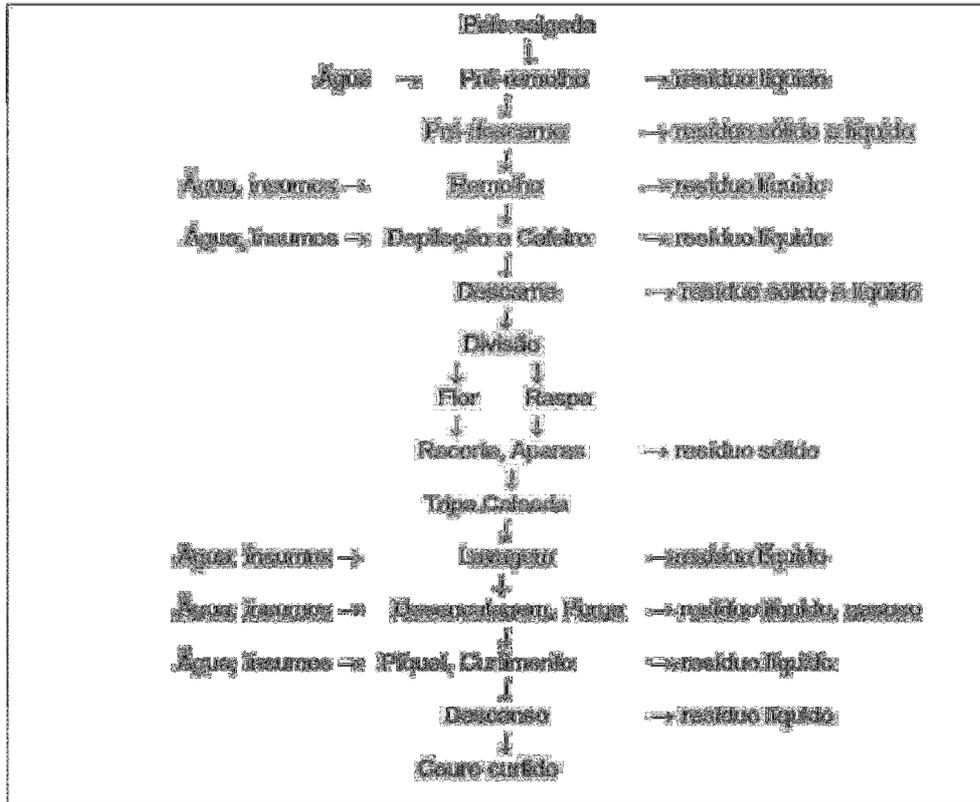


Figura 1. Fluxograma do processo do setor de ribeira e curtimento. Adaptado de Moreira e Teixeira (2003).



Figura 2. Fluxograma do processo do setor de recurtimento ou acabamento molhado. Adaptado de Moreira e Teixeira (2003).

A serragem cromada é um material muito heterogêneo e varia em função do artigo e do processo utilizado. De forma geral, é um resíduo volumoso e impregnado de sais curtentes (Moreira e Teixeira, 2003). A Tabela 1. Valores médios para alguns atributos determinados em amostras de serragem cromada, conforme vários autores apresenta valores médios para alguns atributos da serragem cromada, determinados por diversos autores.

Além dos resíduos gerados no processo produtivo, as estações de tratamento de efluentes (ETEs) geram quantidades significativas de lodo, que podem ser, em média, de 730 kg t⁻¹ de pele salgada (Claas e Maia, 1994). Estes lodos contêm, em média, de 2 a 3% de matéria seca e os seguintes teores de alguns componentes (em base seca): 65 a 430 g kg⁻¹ de carbono orgânico; 21 a 38 g kg⁻¹ de nitrogênio total; 1,4 a 4 g kg⁻¹ de nitrogênio amoniacal; 2,0 a 7,0 g kg⁻¹ de fósforo; 0,25 a 0,8 g kg⁻¹ de potássio; 71 a 179 g kg⁻¹ de cálcio; 0,24 a 14,0 g kg⁻¹ de magnésio; 12,5 a 15,0 g kg⁻¹ de enxofre; 129 a 137 mg kg⁻¹ de zinco; 16 a 64 mg kg⁻¹ de cobre; 1.300 a 6.300 mg kg⁻¹ de ferro; 1.540 a 5.430 mg kg⁻¹ de manganês; 16 mg kg⁻¹ de boro; 0,4 a 12 mg kg⁻¹ de cádmio; 8.040 a 40.976 mg kg⁻¹ de cromo trivalente; 120 mg kg⁻¹ de chumbo; 4,2 a 15 mg kg⁻¹ de níquel; pH entre 7,5 - 9,5 e valor de neutralização entre 10 e 47% (Teixeira, 1981; Stomberg et al., 1984; Selbach et al., 1991; Castilhos, 1998; Ferreira, 1998; Kray et al., 2008). Em consequência dessa alta carga orgânica e inorgânica, esses resíduos têm alto potencial poluidor (Martines et al., 2006).

Como se observa, o principal metal presente em resíduos de curtume é o cromo, elemento com propriedades curtentes e empregado nos processos de curtimento e recurtimento na forma de sais de cromo(III) (Hoinacki et al., 1994).

O lodo de curtume pode ser utilizado para a correção do pH de solos ácidos e como fonte de nitrogênio para as culturas (Kray et al., 2008). A frequência de aplicação e as doses a utilizar são limitadas pelo valor de neutralização da acidez, concentração de sais e quantidades de metais pesados presentes no lodo.

Tabela 1. Valores médios para alguns atributos determinados em amostras de serragem cromada, conforme vários autores

Atributos	Castilhos (1998)	Ferreira (1998)	Kray (2001)	Quadro (2008)
Carbono orgânico total (g kg ⁻¹)	370	298,3	326,0	331,0
Nitrogênio Total (g kg ⁻¹)	140	113,1	119,7	172,9
Relação C:N	2,6	2,6	2,7	1,9
Cromo Total (g kg ⁻¹)	17,1	21	24	20
Fósforo Total (g kg ⁻¹)	0,3	0,3	0,4	0,3
Potássio Total (g kg ⁻¹)	0,4	0,10	0,12	0,1
Cálcio Total (g kg ⁻¹)	1,6	17,9	18	8,5
Magnésio Total (g kg ⁻¹)	0,4	0,21	0,19	0,75
Enxofre Total (g kg ⁻¹)	19,0	16,5	15,9	22
Cobre Total (mg kg ⁻¹)	5,0	5,0	3,0	30
Zinco Total (mg kg ⁻¹)	1,0	7,0	2,0	0
Chumbo Total (mg kg ⁻¹)	3,8	2,2	2,2	1,39
Ferro Total (g kg ⁻¹)	0,2	13,5	12,8	-
Manganês Total (mg kg ⁻¹)	<3	<3	<3	0,07
Sódio Total (g kg ⁻¹)	7,0	7,0	4,3	3,2
pH em água	3,8	3,4	3,3	4,5

Vários estudos têm sido desenvolvidos no Rio Grande do Sul com o objetivo de avaliar a influência dos resíduos de curtume nas culturas e as implicações ambientais dessa prática (Teixeira, 1981; Selbach et al., 1991; Trebien, 1994; Castilhos, 1998; Ferreira, 1998; Kray, 2001; Ferreira et al.; 2003; Quadro, 2008).

Conforme Trebien (1994), a oxidação do Cr(III) adicionado ao solo na forma de CrCl₃, depende da presença de altos teores de óxidos de Mn facilmente reduzível, sendo maior na condição de umidade do solo em que os óxidos de Mn (III/IV) são mais estáveis. O autor não observou a oxidação a Cr (VI) do cromo presente no lodo de curtume, provavelmente devido à formação de complexos de esfera interna com compostos orgânicos solúveis, presentes no lodo.

2.3 A geração de resíduos na indústria carbonífera

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, formada por vegetais encontrados em diferentes estados de conservação e após soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas, possuindo teores de carbono, hidrogênio e oxigênio variáveis de acordo com os diversos estágios de transformação da planta em carvão (Abreu, 1973). As características físicas e químicas do carvão são determinadas pela natureza da vegetação precursora, quantidade de material inorgânico e pela natureza, intensidade e duração dos processos bioquímicos e geoquímicos responsáveis por sua formação (Popovic et al., 2001).

O carvão constitui um sólido altamente heterogêneo, contendo, em quantidades variáveis, a maioria dos elementos da Tabela Periódica combinados em quase todos os minerais encontrados normalmente na crosta terrestre (Valcovic, 1983).

No estado do Rio Grande do Sul, o carvão constitui o principal bem mineral, em quantidade de aproximadamente 28 bilhões de toneladas, que corresponde a 88% dos recursos de carvão do Brasil. O Rio Grande do Sul é, juntamente com Santa Catarina, o maior produtor de carvão mineral do país, sendo a produção anual de aproximadamente 3,4 milhões de toneladas (SCP, 2009). Atualmente, as maiores perspectivas para seu uso são a geração termoelétrica e a extração de frações de carvão coqueificável para uso metalúrgico.

Os processos de mineração, estocagem, beneficiamento e combustão do carvão liberam ao meio ambiente resíduos com muitos elementos-traço perigosos, como As, Ag, B, Ba, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, Se, V, Zn, e Pb, distribuídos nas cinzas pesadas, cinzas volantes e fase gasosa (Swaine, 2000; Zjusz-Zubek e Konieczynski, 2003). A mineração de carvão e a produção de energia contribuem muito para a remobilização de metais para os ciclos biogeoquímicos do planeta, conforme mostra a Figura 3. A extração do carvão (lavra), dependendo das condições geológicas locais, pode ser feita a céu aberto ou no subsolo. Em ambas as situações, um grande impacto ambiental resultante é a drenagem ácida de minas (DAM), que é o

produto da oxidação natural de minérios sulfetados expostos à ação combinada de água e oxigênio. A DAM é caracterizada por baixo pH e grandes concentrações de metais e outras substâncias tóxicas, que provocam a poluição das águas superficiais e subterrâneas, bem como do solo (Teixeira e Pires, 2002)

A principal causa do efeito poluente do carvão é a oxidação da pirita (FeS_2), que pode ser descrita de forma simplificada pela equação (I):



A oxidação da pirita é um processo complexo, que depende da concentração de oxigênio, da presença de água, do pH, de fatores microbiológicos, do tipo de pirita e da presença de outros minerais. Os fatores principais são o oxigênio e a água, sendo a água o meio reacional (Teixeira e Pires, 2002).

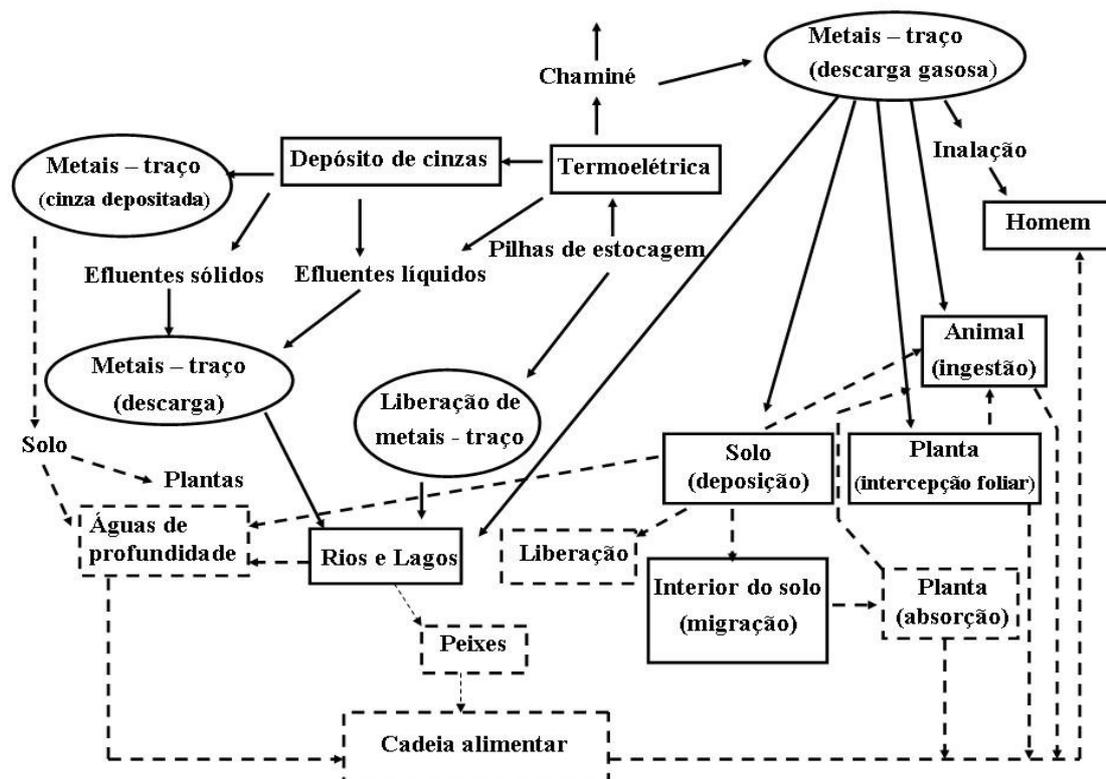


Figura 3. Caminhos ambientais possíveis e transporte de metais-traço liberados e uma termoeletrica. (—) caminhos diretos; (----) caminhos indiretos (Bianchin, 2005).

2.4 Descarte de resíduos no solo

Em alguns casos, a utilização de resíduos no solo pode ser recomendada pelo valor corretivo e fertilizante que estes apresentam, bem como pela capacidade da macro e microbiota do solo de decompor os materiais orgânicos. É necessário, entretanto, estudar as alterações nas propriedades do solo e a resposta das plantas, para avaliar o potencial fertilizante dos resíduos e a possível contaminação do ambiente por metais (Ferreira et al., 2003). Alguns resíduos, como o lodo de ETEs de curtumes, apresentam também grande quantidade de sódio e seu uso deve ser cuidadosamente acompanhado, de modo a não prejudicar a produção agrícola (Aquino Neto e Camargo, 2000).

Os metais contidos nos resíduos adicionados aos solos podem reagir de diferentes formas, produzindo várias espécies químicas presentes no solo (Essington e Mattigod, 1991). De maneira geral, essas reações são de processos de precipitação e dissolução, complexação com compostos orgânicos ou inorgânicos e adsorção e dessorção (Alloway, 1995).

A norma para descarte de resíduos de curtume ao cromo adotada no Estado do Rio Grande do Sul (Rodrigues et al., 1993) admite esta possibilidade em áreas restritas, permitindo a aplicação de até 1.000 kg ha⁻¹ de Cr. As legislações americana (USEPA, 1996a) e da Comunidade Econômica Europeia (CEC, 1986) não estabelecem quantidades máximas para a aplicação de Cr em resíduos orgânicos no solo, enquanto a resolução CONAMA no 375, de agosto de 2006, estabelece a quantidade máxima de 154 kg ha⁻¹ de Cr para lodo de estações de tratamento de esgotos (CONAMA, 2006).

No ambiente, o cromo passa por processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. A bioacumulação é o processo pelo qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo. A biomagnificação é o aumento da concentração de uma substância nos organismos vivos em níveis mais elevados ao longo da cadeia alimentar (Essington, 2003).

Uma das principais questões a considerar em relação à disposição de resíduos de curtume no solo é a possibilidade da oxidação do Cr(III) para

sua forma mais solúvel e tóxica, o Cr(VI) (Barajas-Aceves et al. 2007). O Cr(III) é considerado elemento-traço essencial, participando do metabolismo da glicose e dos lipídios em mamíferos. Na forma de Cr(VI), é elemento tóxico. Os fatores envolvidos na metagênese (Garg et al., 2007) e carcinogênese induzida pelo Cr(VI) são complexos e sua genotoxicidade inclui aberrações cromossômicas, sendo que o principal mecanismo de sua carcinogenicidade são quebras nas cadeias de DNA pela redução intracelular do Cr(VI) a Cr(III), que leva à formação de espécies reativas de oxigênio (Liu et al., 2010). Em estudo conduzido na região de Franca, pólo coureiro-calçadista do Estado de São Paulo, foram constatadas aberrações cromossomais em linfócitos periféricos de trabalhadores. Foi verificado que a exposição crônica parece representar um relevante fator de risco ao surgimento de doenças relacionadas a danos genéticos (Monteiro Neto et al., 2010).

Alguns estudos têm demonstrado que a oxidação do Cr(III) a Cr(VI) no ambiente do solo exige condições bastante específicas em termos de pH, disponibilidade de matéria orgânica e de formas redutíveis de manganês (Kotaš e Stasicka, 2000).

Em experimento com adição de cromo na forma de sal inorgânico (CrCl_3) e lodo de curtume, Trebien (1994) avaliou que a oxidação do cromo é depende da presença de altos teores de óxidos de Mn facilmente redutível e da condição de umidade do solo em que esses óxidos são mais estáveis. A permanência do Cr na sua forma reduzida pode depender da formação de complexos de esfera interna com compostos orgânicos solúveis, presentes no lodo (Trebien et al., 2011). A oxidação de Cr(III) a Cr(VI) com a aplicação de lodo de curtume no solo também não foi observada por Selbach et al. (1991), Ferreira (1998), Castilhos et al. (1999) e Konrad e Castilhos (2002). Kray (2001), em experimento de campo com adição de lodo de curtume, serragem cromada e disposição conjunta de lodo de curtume e resíduo carbonífero, não observou oxidação do cromo, mesmo após 32 meses da aplicação e 6 meses da reaplicação dos resíduos.

O descarte inadequado dos rejeitos carboníferos pode proporcionar um grande impacto ambiental; além da contaminação das águas superficiais e subterrâneas, altera a paisagem natural, tornando o solo estéril e impróprio para a produção agrícola. No entanto, é possível minimizar os efeitos

prejudiciais sobre o ambiente pela adoção de práticas que estabeleçam parcialmente a recuperação topográfica e ofereçam condições ao desenvolvimento das plantas (Vidor et al., 1994). A recomposição topográfica pode ser a terraplenagem simples, redesenhando superfícies topográficas irregulares existentes em áreas recém mineradas (Ribeiro et al., 2004).

Em alguns casos, na reconstituição da camada superficial ocorre a mistura do rejeito com o solo, provocando com o tempo a acidificação da área. Consequentemente ocorrem dificuldades no estabelecimento de plantas devido à diminuição de pH e à deficiência de nutrientes. Portanto, a camada de solo deve ser colocada de modo que ofereça um ambiente adequado para o desenvolvimento do sistema radicular das culturas, melhore as condições de infiltração de água, reduza o escoamento superficial e acelere o restabelecimento dos ciclos dos nutrientes, além de possibilitar a utilização de maior diversidade de espécies na área (Schuman e Power, 1981).

Conforme Gaivizzo (1997), os solos construídos devem possuir uma camada de solo com no mínimo 10 cm cobrindo o rejeito carbonífero para que as plantas consigam se desenvolver adequadamente. Nas áreas de mineração, o estabelecimento das plantas é dificultado pela acidez e pela carência de nutrientes do solo. A densidade populacional de bactérias, actinomicetos e fungos também é reduzida devido à acidificação promovida pelo rejeito carbonífero e a solubilização de metais (Gaivizzo et al., 2002).

A utilização de materiais orgânicos, como lodos, pode melhorar as propriedades físicas e químicas desses solos (Roberts et al., 1988). Em estudo de laboratório, Almeida (1999) verificou intensidade de acidificação extremamente alta devido ao rejeito carbonífero, obtendo valores de pH próximos a 2,0. Nestas condições, pode ocorrer a dissolução dos minerais, liberando para a solução do solo grandes quantidades de Al, Mg e Si e, em menores concentrações, Na, K, Ca e outros metais, provocando elevada condutividade elétrica.

Estudos de longa duração são necessários para avaliar tanto o efeito de aplicações sucessivas de resíduos contendo metais no solo como a capacidade deste em acumular o metal (Zupancic et al., 2009). O uso conjunto de resíduos com potencial poluidor de características diferentes pode ser uma opção viável para o descarte desses materiais, como a utilização de lodo de

curtume e resíduo da indústria carbonífera. Para essa prática, os efeitos sobre os meios biótico e abiótico devem ser estudados, além dos aspectos econômicos (Kray, 2001). Conforme Quadro (2008), a aplicação desses resíduos não afetou o rendimento da cultura da mamona nem aumentou significativamente o teor de cromo na parte aérea das plantas. O autor avaliou como viável a disposição conjunta dos resíduos de curtume e carbonífero, dependendo da alcalinidade do lodo e do potencial acidificante do rejeito de carvão.

2.5 Avaliação de metais do solo

A importância da determinação do teor de metais em amostras de interesse ambiental reside não só na toxicidade típica exibida por alguns elementos, mas também pela sua persistência no ambiente. Essa característica de persistência dos metais no ambiente se deve ao fato de estes não serem degradados biológica e/ou quimicamente como os poluentes orgânicos. Os metais exibem também, sob certas condições, a característica de mobilidade, podendo ser transportados a grandes distâncias, contaminando áreas distantes da fonte geradora. A determinação do teor total dos metais é importante para avaliar o grau de contaminação do solo (McLean e Bledsoe, 1992). Diferentes metodologias estão sendo aplicadas com esse objetivo e as mais comuns utilizam combinações de diferentes ácidos inorgânicos a quente: $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ (Wenzel e Jockwer, 1999); $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (Köleli, 2004); $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (Costa, 2005); HF-HCl-HNO_3 (Cappuyens e Swennen, 2008), $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ (USEPA, 1996b), ou ainda, a digestão com ácidos inorgânicos assistida por micro-ondas (USEPA, 1996c).

2.5.1 Extração sequencial de metais

A concentração total de metais no solo pode não representar sua biodisponibilidade (López-Mosquera et al., 2000). Além disso, o impacto da

contaminação deve ser avaliada tanto pela quantidade como pelas formas químicas dos metais no solo, pois estas apresentam diferentes graus de mobilidade (Amaral Sobrinho et al., 1997). O acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo pode ocorrer por diferentes mecanismos e níveis energéticos. Formas solúveis dos metais dependem da contribuição relativa dos componentes sólidos do solo, devido ao fato do tipo e grau de adsorção destas frações do solo serem muito diferentes (Garcia-Sánchez, 1999). Neste sentido, diferentes métodos de extração têm sido propostos (Tessier et al., 1979; Ma e Uren, 1998; Silveira, 2002; Costa, 2005; Labanowsky et al., 2008; Souza, 2009).

Embora os métodos de extração sequencial sejam complexos e, às vezes, não específicos para determinadas fases, mostram, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento nas mesmas (Pickering, 1981; Favas et al., 2011). Uma única extração pode refletir a disponibilidade de metais para as culturas num dado momento, porém as extrações sequenciais possibilitam avaliar a mobilidade e a estabilidade das frações dos metais no solo, indicando, assim, sua mobilidade atual e potencial (Chang et al., 1984).

Os reagentes, o tempo de extração e a relação entre solo e solução utilizados na extração sequencial e demais condições dos testes são selecionados com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida, com o mínimo de interferência nas demais frações (Kalembkiewicz e Soco, 2002). Apesar das críticas aos métodos de extração sequencial de metais, sobretudo as relacionadas à possibilidade de readsorção e redistribuição de metais durante as extrações, esses métodos possibilitam a comparação entre metais ligados a frações similares do ponto de vista químico (Candelaria et al., 1997).

A desuniformidade das soluções extratoras ou das condições experimentais empregadas na extração sequencial de metais do solo torna muito difícil a comparação dos resultados (Arunachalam et al., 1996). Um dos métodos mais adotados é o proposto por Tessier et al. (1979), que divide os metais nas seguintes frações: solúvel em água; trocável (extração com $MgCl_2$ a pH 7,0); ligado a carbonatos (extraído com NaOAc/HOAc a pH 5,0); ligado a óxidos de Fe e Mn (extração com $NH_2OH.HCl$ em 25% de ácido acético a pH

2,0); ligado à matéria orgânica (extração com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ a pH 2,0 e, em seguida com NH_4OAc) e residual (extração com HF/HClO_4). Entretanto, os autores ressaltam que o extrator cloreto de magnésio não retirou todos os metais considerados trocáveis; a fração hidrocloreto de hidroxilamina em ácido acético pode ter extraído parte dos metais ligados à matéria orgânica; e a água oxigenada, pela oxidação incompleta da matéria orgânica, pode ter contribuído para aumentar a quantidade dos metais na forma residual.

As técnicas de extração sequencial têm sido muito utilizadas no fracionamento de metais em solos contaminados e vários estudos foram feitos para correlacionar métodos de extração com biodisponibilidade (Noble e Hugues, 1991; Pombo, 1992; Quian et al., 1996; Sanchez et al., 1999). Entretanto, alguns autores não observaram correlações satisfatórias entre as diversas frações dos metais, estimadas pela análise sequencial, com as quantidades desses metais absorvidas por plantas. Contudo, em muitos estudos, o fracionamento mostrou-se promissor para o entendimento da mobilidade e solubilidade de metais no solo (Gomes, 1996; Li e Shuman, 1996; Amaral Sobrinho et al., 1997; Ribeiro Filho et al., 1999; Gaivizzo, 2001; Reis, 2002; Costa, 2005; Barajas-Aceves et al. 2007; Silva e Vitti, 2008; Souza, 2009). Silveira et al. (2003) e Alleoni et al. (2004) avaliaram o efeito do pH e da força iônica na retenção e distribuição de Zn e Cd nas fases sólidas e em solução de latossolos e em biossólidos. Nas amostras originais de solo, o Zn esteve presente em frações pouco móveis (residual e ligado aos óxidos de Fe), enquanto o Cd foi encontrado ligado principalmente às superfícies dos óxidos. Em estudo em solos agrícolas para extração sequencial de cromo, Köleli (2004) não observou a correlação esperada entre a matéria orgânica do solo e a fração do cromo ligada a compostos orgânicos, evidenciando a necessidade de estudos relativos não apenas à quantidade, mas também à qualidade da matéria orgânica presente. Em solos contendo resíduos com cromo, a fração deste ligada aos óxidos de manganês é de particular interesse em função da possibilidade da oxidação para a forma hexavalente do cromo na superfície desses óxidos (Bartlett, 1991; Apte et al., 2005). Em investigação a respeito da extração sequencial de cromo de amostras de solo, Kalembkiewicz e Soco (2002) estabeleceram condições para a completa extração, avaliando variáveis como relação solo:extrator e temperatura e tempo de extração, tendo

observado que a maior parte do cromo se encontra na fração residual. A predominância do cromo em frações residuais também é observada em outros trabalhos (Köleli, 2004).

Conforme os trabalhos citados, o fracionamento químico é importante para o entendimento dos processos que regem a dinâmica dos metais no solo e nos resíduos; no entanto, deve-se considerar que a inexistência de uma metodologia padrão pode dificultar e limitar a comparação dos resultados entre diferentes situações.

Um fato a ser mais investigado referente ao comportamento do cromo no solo é a baixa recuperação do mesmo em relação às quantidades aportadas pelos resíduos. Uma recuperação de 82% foi obtida por Dreiss (1986) em estudo sobre a mobilidade do cromo em solo tratado com lodo de curtume. Castilhos (1998), estudando o efeito da aplicação de lodo de curtume ao solo, obteve recuperações de 52, 67 e 88% do cromo, em três solos do Estado do Rio Grande do Sul, após 70 dias da aplicação. A recuperação obtida por Kray (2001) em estudo com a aplicação de lodo de curtume e serragem cromada variou de 23 a 43%. Quadro (2008) obteve recuperações que variaram entre 25 a 74%.

2.5.2 A solução do solo

A solução do solo pode ser definida como a fase aquosa líquida do solo e seus solutos, compreendendo os íons dissociados das superfícies das partículas do solo e outros materiais solúveis (SSSA, 1997), sendo considerada um ambiente propício a alterações nas reações químicas do solo (Wolt, 1994; Meurer e Anghinoni, 2000).

A partição dos elementos entre a fase sólida e a solução do solo determina a sua mobilidade e biodisponibilidade. Mesmo considerando-se a dinâmica e variabilidade da composição da solução do solo, normalmente, sua concentração constitui uma porção negligenciável em relação ao conteúdo total do metal no solo (Kabata-Pendias, 2004). Estudos que avaliam o fator de transferência, calculado como a razão entre a concentração do metal na solução de um solo contaminado e a concentração daquela obtida em um solo

de referência, normalmente decresce na seguinte ordem: Cd>Ni>Zn>Cu>Pb>Cr (Kabata-Pendias, 2011).

Os elementos-traço estão distribuídos na solução do solo na forma de íons livres ou formando complexos orgânicos ou inorgânicos (McBride, 1994). No âmbito das ciências agrárias, a maioria dos processos que ocorrem no ambiente requer o conhecimento dos mecanismos reguladores das concentrações das espécies químicas em solução (Rodella, 2006).

A composição e a força iônica da solução do solo são importantes para a maioria dos aspectos da química do solo, sendo a sua composição boa indicadora da biodisponibilidade de nutrientes. Porém, a análise da solução do solo tem sido utilizada somente em trabalhos de pesquisa e não para análises de rotina do solo, porque sua extração em condições de umidade do solo no campo apresenta grandes dificuldades metodológicas (Gillman e Bell, 1977).

A composição da solução do solo é influenciada pela metodologia de extração empregada (Wolt, 1994). Diferentes métodos podem ser utilizados para a obtenção da solução do solo, dentre eles o da centrifugação do solo, proposto por Elkhatib et al., (1987), o deslocamento em coluna (Adams, 1976), a extração em membrana sob pressão e o extrato de saturação (Wolt, 1994).

Os mecanismos de precipitação/dissolução, juntamente com os de adsorção/dessorção, são considerados os principais processos que controlam a concentração de espécies metálicas na solução do solo (Ross, 1994). O termo “espécie” refere-se à forma atual em que a molécula ou íon encontra-se em solução (Stumm e Morgan, 1981) e a descrição da(s) forma(s) químicas que um elemento apresenta em solução é denominada “especação” (McBride, 1994, Templeton et al., 2000).

As reações de precipitação e dissolução são geralmente descritas pelo produto de solubilidade, quando um sólido dissolve-se para formar o soluto nesta solução (Camargo et al., 2001). A habilidade dos solos em adsorver íons metálicos da solução aquosa tem consequências tanto na fertilidade como também no aspecto ambiental, para a disposição de resíduos e a remediação de solos poluídos (Bradl, 2004).

Vários trabalhos têm demonstrado que a absorção de metais pelas plantas e sua toxicidade dependem das respectivas espécies químicas em solução e que as respostas das plantas, na maioria dos casos, correlacionam-

se melhor com a concentração ou a atividade do íon livre em solução (Parker et al., 1995). Utilizando o modelo de especiação MinteqA2 (Allison et al., 1991), Costa (2005) estudou a especiação dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em solução de solo, em seis amostras de solos do Estado do Rio Grande do Sul, nas quais haviam sido adicionados, há aproximadamente 10 anos, diferentes níveis desses metais. Os resultados obtidos com a aplicação do modelo predizem que as formas livres de Cd, Cu, Ni e Zn, bem como as formas destes metais unidas a ligantes orgânicos, podem ser potencialmente biodisponíveis, pois ambas se relacionaram com as quantidades dos metais absorvidas pelas plantas.

As faixas de concentração, em $\mu\text{g L}^{-1}$, para alguns elementos na solução de solos não contaminados, obtidas por diferentes métodos, podem ser de: Cd, 0,01 a 5; Cr, 0,4 a 29; Cu, 0,5 a 135; Co, 0,3 a 29; Mn, 25 a 8.000; Mo, 2 a 30; Ni, 3 a 150; Pb, 0,6 a 63; e Zn, 1 a 750 (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Elementos metálicos em solução podem ocorrer como cátions livres hidratados e como espécies dissolvidas complexadas com ligantes orgânicos ou inorgânicos. Os complexos dissolvidos podem ter carga iônica positiva, negativa ou neutra. Os cátions livres e potencialmente as espécies complexadas podem interagir com a fase sólida do solo pelos fenômenos de precipitação-dissolução ou por adsorção-dessorção (Helmke e Salam, 1995).

Além de estarem presentes em solução, os metais podem estar: i) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca; ii) incorporados na superfície (adsorção específica) da fase inorgânica (cristalina ou de baixa cristalinidade); iii) participando de reações de precipitação e dissolução; e iv) ligados a compostos orgânicos (Sposito, 1989). Pequenas variações de pH e/ou Eh (potencial redox) podem causar grandes modificações nesses sistemas (Stumm e Morgan, 1981). Portanto, além do conhecimento da distribuição dos metais nas diferentes frações do solo, o conhecimento da atividade do metal livre em solução é fundamental para inferir o seu comportamento no sistema solo-solução-planta.

As formas dos elementos em solução dependem de reações de hidrólise, de complexação e de oxirredução. Estimativas podem ser feitas utilizando-se programas computacionais baseados em modelos de equilíbrio, (Sposito e Mattigod, 1980). Os complexos, que também podem ser formados

com ligantes orgânicos, constituem compostos que podem ser iguais, mais ou menos fortemente adsorvidos pela superfície sólida que o íon livre (Benjamin e Leckie, 1982). O programa MINTEQA2 (Allison et al., 1991) é um dos modelos de equilíbrio geoquímico para sistemas aquosos diluídos mais utilizados. Ele prediz a composição desses sistemas com base nos resultados de análises químicas da amostra a ser modelada. Esse programa inclui um ligante orgânico composto, denominado DOM (dissolved organic matter), para representar a matéria orgânica natural dissolvida. O programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2011), desenvolvido na mesma base da versão anterior (MINTEQA2), traz algumas atualizações importantes, incluindo a complexação com matéria orgânica simulada com modelos considerados mais atualizados. A combinação entre os modelos de adsorção competitiva não ideal (non-ideal competitive adsorption) e eletrostático de Donnan (NICA-Donnan) leva em consideração as interações específicas entre cátions e a superfície negativamente carregada dos grupos funcionais de superfície e efeitos eletrostáticos não específicos. Dados experimentais indicam uma boa concordância com resultados previstos pelo modelo, motivando a sua crescente aplicação em estudos ambientais (Puy et al., 2009). No entanto, mesmo considerando-se a evolução e atualização dos programas computacionais de especiação da solução, é importante salientar que a especiação baseada em modelos de equilíbrio implementados por programas de computador, embora atrativa, tem os resultados dependentes estritamente dos parâmetros termodinâmicos disponíveis.

Uma variável importante nos estudos de especiação da solução do solo é o pH, sendo que na faixa entre 4,5 e 5,5 os metais encontram-se, predominantemente, em formas solúveis (Kabata-Pendias, 2004). Especial atenção deve ser dada a estudos com solos tropicais de clima úmido que naturalmente tendem à acidificação com o tempo, podendo potencializar os riscos de transporte e contaminação do ambiente.

2.5.3 Extração e fracionamento químico das substâncias húmicas

As substâncias húmicas (SH) são os compostos orgânicos mais estáveis no solo e possuem um número relativamente grande de grupos

funcionais que apresentam alta afinidade por íons metálicos, podendo formar complexos organo-metálicos (Kabata-Pendias, 2011). Os principais grupos funcionais presentes na matéria orgânica do solo são os carboxílicos, HO-fenólicos, HO-alcoólico, enol, aminas, aldeídos, ésteres, éteres e quinonas (Sparks, 1995). Pelo fato da maioria desses grupamentos funcionais apresentar dissociação entre pH 5 e 7, os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) apresentam carga líquida negativa no pH normal dos solos, o que influencia a sua reatividade (Sposito, 1989; Silva et al., 2006).

Conforme Stevenson (1982), as principais propriedades das substâncias húmicas com relação aos seus efeitos no solo são: coloração escura, que facilita a absorção da radiação solar e, conseqüentemente, contribui para o aquecimento do solo; capacidade de retenção de água; contribuição na estabilidade dos agregados; formação de complexos estáveis com muitos cátions polivalentes; baixa solubilidade em água; capacidade tamponante; alta capacidade de troca de cátions; liberação de CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{-3} e SO_4^{-2} pela mineralização e combinação com outras moléculas orgânicas.

As características físicas e químicas das substâncias não-húmicas, como carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, lipídeos, ceras e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, são facilmente identificáveis. Por outro lado, as substâncias húmicas não apresentam características físico-químicas evidentes. Em termos simples, pode-se dizer que as substâncias húmicas são compostos poliméricos produzidos pela ação microbiana e que diferem dos biopolímeros pela estrutura molecular e pela elevada persistência no solo. A matéria orgânica desempenha um papel importante na formação de agregados, no controle da acidez do solo, na reciclagem de nutrientes e na detoxificação de compostos perigosos (Sposito, 1989).

A matéria orgânica do solo constitui o maior reservatório de carbono orgânico na superfície do planeta, sendo importante na retenção de água, na formação de complexos estáveis com muitos cátions polivalentes, influenciando a disponibilidade de nutrientes para as plantas e reagindo com outras moléculas orgânicas, o que afeta a bioatividade, persistência e biodegradabilidade de pesticidas (Sparks, 1995; Pansu e Gautheyrou, 2006).

As substâncias húmicas apresentam grande peso molecular, que nos AH pode variar entre 3.000 a 1.000.000, enquanto nos AF estão na faixa de 500 a 5.000 (Silva et al., 2006).

Como características estruturais principais, que também influenciam a reatividade, observa-se nos AH e AF (Sposito, 1989):

1) polifuncionalidade: presença de uma variedade de grupamentos funcionais, proporciona ampla faixa de reatividade;

2) carga da macromolécula: caráter aniônico na estrutura macromolecular e o conseqüente efeito na reatividade do grupamento funcional e na configuração molecular;

3) hidrofiliçidade: tendência para formar pontes de hidrogênio fortes, com as moléculas de água solvatando grupamentos funcionais polares como -COOH e -OH;

4) flexibilidade estrutural: capacidade de associação intermolecular e de mudança da conformação molecular em resposta à variação de pH, condições ambientais oxidantes ou redutoras, força iônica e ligações dos grupamentos funcionais.

Essas características permitem que as SH complexem metais por simples troca iônica, por interações de natureza eletrostática, que são relativamente fracas e, conseqüentemente, reversíveis. Sob o aspecto da nutrição mineral das plantas, essa adsorção não específica é importante, pois devido aos equilíbrios que se estabelecem entre fase líquida/fase sólida, nutrientes como cálcio e magnésio são disponibilizados para as culturas (McBride, 1994).

Embora a ligação entre metal e matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das SH por alguns metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Uma seqüência típica da seletividade tende a ser, em ordem decrescente, a proposta por Alloway (1995): $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$.

Outra forma de interação dos AH e AF com cátions metálicos é a adsorção específica ou quimiosorção, pela formação de complexos de esfera interna entre os grupos ligantes, que são típicas bases Lewis, e os cátions (ácidos de Lewis). A adsorção de cátions na matéria orgânica parece seguir a

regra geral de que o grau de preferência por um metal sobre outro na complexação pela matéria orgânica diminui com o aumento da adsorção do metal preferido (McBride, 1994). A estabilidade dos complexos formados por AF-Metal pode seguir a ordem (Sposito, 1989): $\text{Fe}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$. Embora o cromo não figure nesta série, por sua proximidade em termos de carga, raio atômico e eletronegatividade, espera-se que este se comporte semelhantemente ao Fe^{+3} e ao Al^{+3} . Os AH atuam como agentes quelantes, podendo formar ligações polidentadas, dependendo do ligante e do íon considerado (Costa et al., 2006).

A complexação de íons metálicos potencialmente tóxicos pelas SH, pode ter um efeito positivo ou negativo, pois afeta seu destino no solo e nas águas. O AH pode atuar como agente redutor e converter o Cr(VI) a Cr(III) (Sparks, 1995; Silva et al., 2006; Kumpiene, 2008). Wittbrodt e Palmer (1995) demonstraram experimentalmente a efetividade dos HF em reduzir o Cr(VI) para Cr(III) em uma faixa de pH de 1 a 7. A complexação de metais pela matéria orgânica pode reduzir a atividade desses elementos na solução do solo, atenuando sua capacidade de provocar efeitos tóxicos para as plantas ou de contaminar águas superficiais e subterrâneas. As substâncias húmicas podem também atuar como transportadoras para esses metais, formando complexos estáveis e solúveis, o que aumenta o seu transporte pelas águas (Silva et al., 2006).

A matéria orgânica do solo pode ser fracionada, conforme sua solubilidade, em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU). Os AH são substâncias de alta massa molar, solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido. Os AF apresentam massa molar moderada e são solúveis tanto em meio alcalino como ácido. A fração que é insolúvel em qualquer pH consiste a humina (Janoš, 2003).

O método de fracionamento químico mais comum é o empregado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), baseado na utilização de solução de NaOH, proposto por Swift (1996). A extração de SH por este método é feita por dois mecanismos principais: (a) rompimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas orgânicas entre si e com a superfície do mineral, e (b) reação de troca de ligantes entre as hidroxilas do meio e os grupos carboxílicos e fenólicos da molécula da substância húmica, pelos quais

a substância húmica está coordenada na superfície hidroxilada do mineral (Dick, et al., 1998)

Entre os vários constituintes reativos do solo, a matéria orgânica apresenta uma grande capacidade de sorção de metais (Yin et al., 2002). Em termos de capacidade de ligação e transporte de metais potencialmente tóxicos, sabe-se que os AF fazem parte da fração mais importante da matéria orgânica. Os AH retêm metais, mas seu tamanho molecular e configuração conferem a essas substâncias menor mobilidade através dos poros do solo, diminuindo sua mobilidade no perfil. A importância dos AH reside, portanto, no potencial de imobilização de metais (Ross, 1994). A complexação de metais pela matéria orgânica em solos e ambientes aquáticos é considerada um dos mecanismos que governam a solubilidade e a biodisponibilidade destes elementos no sistema solo-planta (Ross, 1994).

3. ESTUDOS E OBJETIVOS

Este trabalho visou estudar atributos químicos e a dinâmica do cromo em solo tratado com resíduos sólidos das indústrias curtidora e carbonífera. Foram avaliadas as aplicações de resíduos carboníferos e resíduos cromados provenientes de indústria do couro, na camada superficial do solo. Estas podem alterar as interações dos componentes do solo com o cromo, afetando sua solubilidade, mobilidade e potencial biodisponibilidade, em um experimento de longa duração. O objetivo geral do trabalho foi a avaliação da distribuição, fracionamento e especiação do cromo nas fases líquida e sólida e nas formas orgânica e mineral em solo com aplicação e reaplicação de resíduo carbonífero e resíduos cromados provenientes da indústria do couro, em experimento a campo de longa duração. Para tanto, foram conduzidos os seguintes estudos, com os respectivos objetivos:

Estudo I - Caracterização química do solo

Avaliar os atributos químicos no perfil do solo da área em que foram incorporados os resíduos de curtume e carboníferos, após um período de 10 anos de estabilização.

Avaliar a distribuição do cromo nas formas trivalente e hexavalente, em profundidade.

Estudo II – Extração sequencial de cromo

Determinar a distribuição do cromo na fase sólida do solo, nas formas solúvel, trocável, ligada à matéria orgânica, residual e total.

Avaliar a mobilidade do cromo com base na sua distribuição nas frações da extração sequencial.

Estudo III – Extração e fracionamento químico de substâncias húmicas e interações com cromo

Estudar, pelo fracionamento das substâncias húmicas nas frações ácido fúlvico, ácido húmico e humina, a distribuição do cromo e as suas interações, estabelecendo sequências de seletividade no solo.

Estudo IV – Especificação de cromo na solução do solo

Avaliar os atributos químicos da fase líquida do solo em que foram aplicados os resíduos.

Investigar a presença de formas solúveis de cromo.

Avaliar qualitativa e quantitativamente a presença do cromo na solução do solo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área experimental

4.1.1 Período de 1996 a 1999

O experimento foi iniciado em 1996, em área da Estação Experimental Agronômica da UFRGS (EEA/UFRGS), no município de Eldorado do Sul (RS), região fisiográfica da Depressão Central, nas coordenadas geográficas 30°05'76" S de latitude e 51°40'67" W de longitude. A precipitação média anual da região é de 1.440 mm e o clima, conforme a classificação de Köppen, é subtropical de verão úmido quente (tipo Cfa). O solo da área experimental foi classificado como Argissolo Vermelho Distrófico típico (EMBRAPA, 1999), com declividade do terreno menor que 5%. Antes do início do experimento, esta área estava sob campo nativo e o solo apresentava as características químicas especificadas na Tabela 2.

Os tratamentos, implantados em 1996 e que estão em estudo, são os seguintes:

T 1 – Testemunha (T);

T 2 – Adubação com NPK + calcário para atingir pH 6,0 (NPK + Ca);

T 3 – Lodo de curtume em quantidade adequada para atingir pH 6,0 + PK (LC1 + PK);

T 4 – Duas vezes a quantidade de lodo de curtume utilizada no tratamento 3 + PK (LC2 + PK);

T 5 – Resíduo carbonífero + NPK + calcário em quantidade adequada para atingir pH 6,0 (RC + NPK + Ca);

T 6 – Resíduo carbonífero + lodo de curtume em quantidade adequada para atingir pH 6,0 + PK (RC + LC1 + PK);

T 7 – Serragem cromada + NPK + calcário em quantidade adequada para atingir pH 6,0 (SC + NPK + Ca);

T 8 – Cromo mineral + lodo de curtume em quantidade adequada para atingir pH 6,0 + PK (Crmin + LC1 + PK).

Tabela 2. Características originais do solo da área experimental em 1996⁽¹⁾

Atributos ⁽²⁾	Profundidade	
	0 - 20 cm	50 - 80 cm
Argila (g kg ⁻¹)	250	470
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	14,7	7,8
Nitrogênio total (g kg ⁻¹)	1,12	0,50
Relação C/N	13,1	15,6
pH em água	4,9	4,6
Índice SMP	5,9	5,2
P disponível (mg L ⁻¹)	3	2
K disponível (mg L ⁻¹)	153	78
Matéria orgânica (g L ⁻¹)	26,5	18,0
Al trocável (cmolc L ⁻¹)	0,6	2,6
Ca trocável (cmolc L ⁻¹)	1,68	1,10
Mg trocável (cmolc L ⁻¹)	1,25	0,80
S extraível (mg L ⁻¹)	8,9	7,9
Zn extraível (mg L ⁻¹)	1,4	0,2
Cu extraível (mg L ⁻¹)	1,1	0,9
B extraível (mg L ⁻¹)	0,5	0,4
Mn trocável (mg L ⁻¹)	26	3

¹ Ferreira (1998).

² Metodologia de análise descrita por Tedesco et al. (1995).

Os tratamentos foram distribuídos em parcelas de 70 m² de área (10 x 7 m), com quatro repetições, em delineamento de blocos casualizados. A Figura 4 ilustra as parcelas e a distribuição dos resíduos na área experimental.

Na implantação do experimento, após o preparo convencional (aração e gradagem), foram aplicados os resíduos de curtume (lodo de estação de tratamento e serragem cromada) e o resíduo carbonífero, além dos adubos minerais, do calcário e do cromo mineral (tratamento 8, na forma de sulfato de cromo), sendo estes incorporados pela sequência gradagem/aração/gradagem na camada de 0-20 cm. Os adubos minerais e o calcário foram aplicados em quantidades recomendadas pela SBCS/NRS (1995). As quantidades de resíduos aplicadas foram estabelecidas com base nos resultados de análise de solo e na necessidade de corretivo da acidez do solo para elevar o valor do pH a 6,0. As características dos resíduos e as quantidades aplicadas de cada material são apresentadas na Tabela 3 e na Tabela 4, respectivamente.



Figura 4. Vista parcial da área do experimento (Kray, 2001).

No verão de 1996/97, foram cultivados milho e soja, sendo o solo amostrado aos 30 e 180 dias após a aplicação dos resíduos. Após a colheita das culturas, em 1997, a área permaneceu em pousio e foi esporadicamente utilizada para pastejo.

Os detalhes da condução do experimento e os resultados obtidos foram apresentados por Ferreira (1998) e por Ferreira et al. (2003).

4.1.2 Período de 1999 a 2005

Em 1999, foram retomadas as avaliações na área experimental, com a amostragem do solo. Com base nos resultados obtidos, foram reaplicados os resíduos e os insumos necessários (adubos minerais e corretivo da acidez do solo), mantendo-se os mesmos tratamentos da primeira aplicação. As características dos resíduos e as quantidades aplicadas são apresentadas na Tabela 3 e na Tabela 4, respectivamente.

Tabela 3. Características físico químicas dos resíduos utilizados na aplicação e reaplicação dos tratamentos

Parâmetros	Lodo de curtume		Serragem cromada		Rejeito carbonífero	
	I ¹	II ²	I	II	I	II
Teor de sólidos (g kg ⁻¹)	390	300	460	480	905	925
pH em água	7,8	7,7	3,4	3,3	7,1	7,0
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	65,1	203,8	298,3	326,0	242,9	183,8
Nitrogênio total (g kg ⁻¹)	9,8	32,5	113,1	119,7	3,6	2,3
Relação C/N	6,6	6,3	2,6	2,72	67,5	79,9
NH ⁴⁺ (mg L ⁻¹)	4,20	5,10	ND	ND	ND	ND
NO ³⁻ + NO ²⁻ (mg L ⁻¹)	6,82	7,20	ND	ND	ND	ND
Fósforo total (g kg ⁻¹)	2,0	2,5	0,3	0,4	0,3	0,3
Potássio total (g kg ⁻¹)	0,10	0,12	0,10	0,12	0,07	0,06
Cálcio total (g kg ⁻¹)	20,0	22,0	17,9	18,0	18,6	19,0
Magnésio total (g kg ⁻¹)	0,24	3,50	0,21	0,19	0,72	0,68
Enxofre total (g kg ⁻¹)	13,0	15,0	16,5	15,9	83,6	85,0
Cobre total (mg kg ⁻¹)	19	34	5	3	23	25
Zinco total (mg kg ⁻¹)	112	176	7	2	207	126
Manganês total (mg kg ⁻¹)	262	128	<3	<3	541	194
Sódio total (g kg ⁻¹)	8,4	8,1	7,0	4,3	ND	ND
Cromo total (g kg ⁻¹)	8,1	22,2	21	24,0	<0,1	0,3
Cádmio total (mg kg ⁻¹)	0,138	0,142	0,006	0,005	13,0	12,8
Níquel total (mg kg ⁻¹)	15,0	14,5	3,1	3,2	19,8	19,2
Chumbo total (mg kg ⁻¹)	15,0	14,6	2,2	2,2	21,1	21,3
Poder de neutralização (%)	16	31,5	ND	ND	ND	ND

¹Aplicação feita em 12/1996 por Ferreira (1998).

²Reaplicação feita em 01/2000 por Kray (2001).

ND = não determinado.

Os adubos minerais foram aplicados em quantidades recomendadas pela SBCS/NRS (1995) e os corretivos e resíduos em doses adequadas para atingir pH 6,0. Os resíduos, insumos e o cromo mineral foram incorporados na camada arável do solo, por lavração e gradagens. Na reaplicação dos resíduos, no tratamento T6 foi aplicado mais lodo de curtume do que no tratamento T3, devido ao efeito acidificante do resíduo de carvão.

No verão de 1999/2000, foram cultivados milho e soja, e no inverno de 2000 foi cultivado o trigo. Em 2000, foi feita outra amostragem de solo, nas camadas de zero a 20 cm e de 50 a 80 cm de profundidade. Após o último cultivo de trigo, em 2000, a área foi mantida em pousio e, esporadicamente, utilizada para pastejo.

Os detalhes da condução do experimento e os resultados obtidos foram apresentados por Kray (2001) e Kray et al. (2008).

Tabela 4. Tratamentos e doses de materiais aplicados (em 12/1996) e reaplicações (em 01/2000) em cada tratamento (base seca)

Tratamentos	Aplicação ¹	Reaplicação ¹	Cromo
	----- t ha ⁻¹ -----	-----	kg ha ⁻¹
1 - T	-	-	-
2 - NPK + Ca	3,4 calc	6,3 calc	-
3 - LC1 + PK	21,25 LC	22,4 LC	671 ²
4 - LC2 + PK	42,50 LC	44,8 LC	1342 ²
5 - RC + NPK + Ca	106,0 RC	56,0 RC	-
	-	20,0 calc	-
6 - RC + LC1 + PK	106,0 RC	56,0 RC	937 ²
	21,24 LC	34,4 LC	-
7 - SC + NPK + Ca	29,4 SC	30,0 SC	1337 ²
	3,4 calc	8,6 calc	-
8 - Cr _{min} + LC1 + PK	21,25 LC	22,4 LC	1296 ³
	0,125 Cr _{min}	0,50 Cr _{min}	-

¹ Por Ferreira (1998) e Kray (2001), respectivamente

² Adicionado pelos resíduos (quantidades acumuladas)

³ Adicionado pelos resíduos e por Cr₂(SO₄)₃

4.1.3 Período a partir 2005

No período de 2005 até o início do presente estudo, as atividades relacionadas ao experimento constaram de uma amostragem estratificada do solo, condução de um experimento em vasos com os solos das parcelas experimentais e condução de um cultivo de mamona na área experimental de campo, visando avaliar o efeito residual dos tratamentos no crescimento das plantas e atributos químicos do solo.

Em agosto de 2005, foi feita a amostragem de solo, nas camadas de zero a 20, 20 a 50 e 50 a 80 cm de profundidade, coletando-se cinco subamostras por parcela. A camada superficial foi amostrada com pá-de-corte, O solo da camada de 20 a 50 cm foi coletado com trado holandês e o da camada de 50 a 80 cm foi coletado com trado de rosca.

No verão de 2006/2007 foi conduzido o cultivo da mamona (*Ricinus comunis*), cultivar Vinema T1. Antes da semeadura, o solo foi arado e gradeado, aplicando-se a seguir os fertilizantes P e K, a lanço, e incorporando ao solo por outra gradagem. Não foram reaplicados os resíduos e o calcário. Nos tratamentos T2, T5 e T7, foram aplicados 125 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e nos tratamentos T3, T4, T6 e T8, 85 kg ha⁻¹ P₂O₅, na forma de superfosfato triplo. Nos tratamentos T2, T3, T4 e T8, foram aplicados 10 kg ha⁻¹ de K₂O e nos tratamentos T5, T6 e T7, 30 kg ha⁻¹ de K₂O, na forma de KCl. A mamona foi semeada em setembro de 2006, com saraquá, em linha, com espaçamento de 120 x 80 cm.

As parcelas de três repetições, à exceção da testemunha, foram subdivididas em duas de 35 m² (7 m x 5 m) e aplicadas, a lanço, duas doses de nitrogênio (15 e 30 kg N ha⁻¹) na forma de uréia. A distribuição das doses de N foi feita por sorteio, sendo que um bloco permaneceu como testemunha (dose 0).

Após a colheita da mamona, em fevereiro de 2007, a área foi mantida em pousio e, esporadicamente, submetida ao pastejo.

A descrição detalhada e os resultados obtidos nestes experimentos foram descritos por Quadro (2008).

4.2 Metodologia do presente trabalho

4.2.1 Estudo I – Caracterização química do solo

4.2.1.1 Amostragem

As amostras utilizadas no presente trabalho foram coletadas em quatro períodos de amostragem (um bloco por período), de novembro de 2009 a janeiro de 2010. O longo período utilizado para a amostragem do solo foi devido ao excesso de chuvas, que restringiu os trabalhos de campo.

Em cada parcela, foram coletadas cinco sub-amostras, nas camadas de zero a 20, 20 a 50 e 50 a 80 cm de profundidade. A camada superficial foi amostrada com pá-de-corte. O solo da camada de 20 a 50 cm foi coletado com trado holandês e o da camada de 50 a 80 cm, com trado holandês de menor diâmetro, para evitar a contaminação por solo da camada acima. Foram utilizados neste estudo os materiais e o procedimento descritos por Quadro (2008), ilustrado na Figura 5. A Figura 6 ilustra a coleta da camada intermediária de um dos pontos de uma parcela.

Para as três camadas, as sub-amostras de cada parcela foram acondicionadas em recipientes de polietileno e, posteriormente, misturadas e homogeneizadas, passando a constituir uma amostra única. Parte das amostras foi mantida em geladeira para condução de parte do Estudo I, sendo o restante seco ao ar. Para a secagem, as amostras da camada superficial foram tamisadas por peneira de 4 mm de diâmetro de malha, para remoção de raízes, sendo a seguir secas ao ar e tamisadas em peneira de 2 mm de diâmetro de malha, para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). As amostras das camadas em profundidade foram destorroadas manualmente, secas ao ar e tamisadas da mesma forma para a obtenção da TFSA.

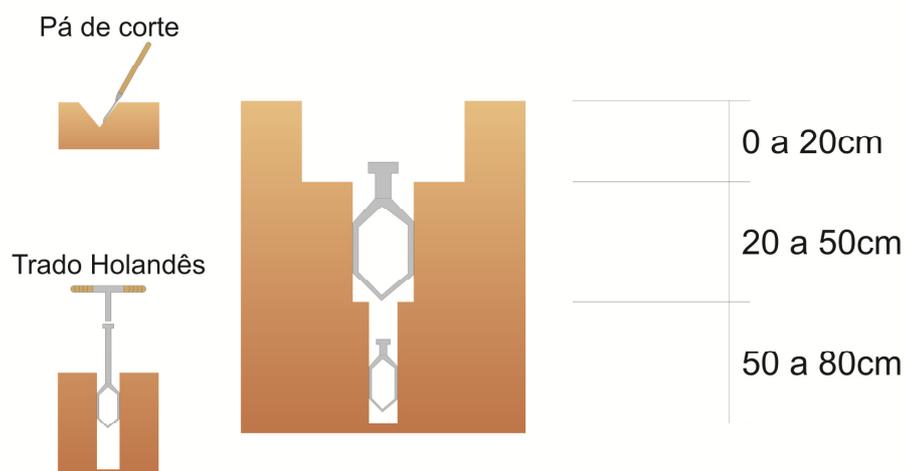


Figura 5. Materiais e procedimento de coleta de amostras do solo.



Figura 6. Coleta de amostra de solo da camada de 20 a 50 cm de profundidade.

4.2.1.2 Avaliação mineralógica

Para caracterização mineralógica do solo da área experimental, as análises de difratometria de raios X (DRX) foram feitas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Solos da UFRGS. A amostragem foi feita em área adjacente ao experimento, sem a adição de insumos ou resíduos. As amostras foram coletadas com trado holandês, sendo a amostra do horizonte A na profundidade de 0 a 50 cm e do horizonte B, de 80 a 110 cm.

As amostras de TFSA dos horizontes A e B foram finamente moídas em gral de ágata. Destas amostras, pesou-se 600 mg para a confecção de lâminas em pó sem orientação. As análises foram feitas em equipamento Philips com radiação de Fe-K α e monocromador de Fe, com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram irradiadas no intervalo de 4 a 36 $^{\circ}2\theta$, com velocidade de varredura de 2 $^{\circ}2\theta$ min $^{-1}$. A identificação dos minerais pelas reflexões obtidas nos difratogramas de raios X foi feita considerando-se as tabelas de identificação de Brindley e Brown (1980).

As frações areia, silte e argila foram separadas por decantação e peneiramento após dispersão com solução 1,0 mol L $^{-1}$ de NaOH. A fração argila foi floculada com solução 1,0 mol L $^{-1}$ de HCl, tendo sido avaliada com e sem saturação com KCl 1 mol L $^{-1}$, MgCl $_2$ 1 mol L $^{-1}$ e MgCl $_2$ + glicerol. As lâminas da fração argila saturadas com KCl 1 mol L $^{-1}$ foram aquecidas a 110, 350 e 550 $^{\circ}$ C.

Para a quantificação dos óxidos de ferro, os óxidos de ferro pedogênicos (Fed) foram extraídos por soluções de ditionito-citrato-bicarbonato a 80 $^{\circ}$ C (DCB80) (Mehra e Jackson, 1960), em duas extrações sucessivas. Nessa extração, o ditionito de sódio (Na $_2$ S $_2$ O $_4$) solubiliza, por redução, o Fe $^{+3}$ a Fe $^{+2}$; o citrato de sódio (Na $_3$ C $_6$ H $_5$ O $_7$.2H $_2$ O) atua como complexante, mantendo o Fe $^{+2}$ em solução e o bicarbonato de sódio (NaHCO $_3$) mantém a reação tamponada em pH 7,0. A uma massa de 1 g de amostra, em tubo de centrífuga, foram adicionados 40 mL de uma solução preparada em razão 8:1 de citrato de sódio 3 mol L $^{-1}$ (Na $_3$ C $_6$ H $_5$ O $_7$.2H $_2$ O) e bicarbonato de sódio 1 mol L $^{-1}$ (NaHCO $_3$). A extração foi feita com aquecimento a 80 $^{\circ}$ C em banho-maria. Foi adicionado 1 g de ditionito de sódio, parcelado em 3 alíquotas. Após a adição de cada alíquota de ditionito de sódio, a suspensão foi agitada manualmente com uma espátula, durante 1 minuto. Ao final de cada etapa da extração, a suspensão foi centrifugada (3000 rpm, 10 minutos). O extrato foi diluído a 50 mL em balão volumétrico, com a solução DCB e armazenado em frasco de polietileno. Neste extrato, foram determinadas as concentrações de Fe e de Cr.

Os óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe $_o$) foram extraídos com solução de oxalato de amônio [(NH $_4$) $_2$ C $_2$ O $_4$.H $_2$ O] a pH 3, no escuro (Schwertmann, 1964). Em uma única extração, a 1 g de amostra foram

adicionados 40 mL de solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em tubo de polietileno recoberto com papel alumínio, com tampa. A suspensão foi agitada em agitador horizontal durante 2 horas e, posteriormente, foi centrifugada (3000rpm, 10 minutos). O sobrenadante foi diluído a 50 mL em balão volumétrico com solução de oxalato de sódio e armazenado em frasco de polietileno. Neste extrato, foram determinadas as concentrações de Fe e de Cr.

Em todos os extratos, Fe e Cr foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (EAA-C) (Varian, AA 110) sendo utilizadas curvas analíticas construídas com padrões preparados em soluções correspondentes ao respectivo extrator.

4.2.1.3 Atributos químicos

Os atributos químicos do solo referentes à atual condição do experimento, mantido em pousio desde 2007, foram avaliados nas camadas de zero a 20, 20 a 50 e 50 a 80 cm de profundidade, conforme coleta descrita anteriormente. Exceto as determinações de Cr(VI) e das formas de nitrogênio, que foram feitas nas amostras preservadas sob refrigeração, os demais parâmetros químicos foram determinados nas amostras de TFSA.

Foram determinados os seguintes atributos químicos, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995): C orgânico; pH em água; índice SMP; N total e mineral (N-NH_4^+ , N-NO_3^-); P e K disponíveis (Mehlich-1); Ca, Mg, Al e Mn trocáveis ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) e Cu e Zn extraíveis ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O manganês foi também avaliado nas formas solúvel, trocável e facilmente redutível, conforme a metodologia descrita por Camargo et al. (2009).

A determinação de Cr(VI) foi conduzida por espectrometria de absorção molecular (EAM) por reação seletiva com difenilcarbazida após digestão alcalina das amostras (FEPAM, 2010). O procedimento de extração é baseado no método EPA 3060A (USEPA 1996d) que prevê digestão alcalina a quente empregando solução de Na_2CO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de NaOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. A quantificação do Cr(VI) tem como base o método colorimétrico EPA 7196A (USEPA, 1996e), cujo princípio é a formação de um complexo de

cor violeta-avermelhada de Cr(VI) com a difenilcarbazida, quantificado por sua absorvância em comprimento de onda de 540 nm.

Os teores de cromo, ferro e manganês “pseudo-totais” foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (EAA-C) (Varian, AA 110), após extração por digestão ácida, conforme o método EPA 3050b (USEPA, 1996a).

4.2.2 Estudo II – Extração sequencial do cromo

As amostras de solo da camada superficial (0-20 cm), coletadas conforme descrito no item 4.2.1.1, foram extraídas sequencialmente, para quantificação do cromo distribuído nas seguintes frações: solúvel, trocável, ligada à matéria orgânica e residual, conforme o procedimento descrito por Silveira (2002), com algumas modificações. Tais frações podem ser assim caracterizadas:

- fração solúvel (FS): é a fração de maior mobilidade e biodisponibilidade, correspondendo a íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou orgânicos, que são facilmente extraídos com água destilada-deionizada;
- fração trocável (FT): essa fração também é considerada mais móvel e biodisponível, juntamente com a fração solúvel; corresponde aos metais adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais; essa fração é extraída por soluções salinas diluídas e é baseada no princípio de troca iônica;
- fração ligada à matéria orgânica (FMO): essa fração inclui os metais ligados à matéria orgânica oxidável;
- fração residual (FR): corresponde à fração dos metais não extraída pelos métodos anteriores, supostamente ligada fortemente aos constituintes minerais do solo; é extraída por digestão ácida, de acordo com o método EPA 3050b (USEPA, 1996b).

Para a extração sequencial de Cr, alíquotas de 5,00 g das amostras foram pesadas e transferidas para tubos de polietileno, tipo “falcon”, com tampa

rosqueada, seguindo-se a preparação e condução das suspensões conforme o procedimento apresentado na Tabela 5. As suspensões foram agitadas em agitador horizontal a uma velocidade de 50 rpm e, ao final de cada etapa, centrifugadas por 20 min a 3500 rpm. As concentrações de Cr nos extratos foram determinadas por EAA-C em chama de acetileno + óxido nitroso (Varian, AA 110), sendo utilizadas curvas analíticas com padrões preparados em solução correspondente ao respectivo extrator.

Tabela 5. Extratores e condições utilizadas no procedimento de extração sequencial de cromo

Fração	Extrator	Volume (mL)	Tempo de agitação (h)
FS	Água ultra-purificada	20	16
FT	Mg(NO ₃) ₂	20	16
FMO	NaClO 5%, pH=8,5; 85 °C (30 min)	20	2
FR	Digestão ácida, método EPA 3050b	-	-

O grau de recuperação (R) do cromo, utilizado como critério de controle dos resultados obtidos na extração sequencial, foi calculado por meio da equação II, estipulando-se o limite máximo de erro tolerável igual a $\pm 15\%$ em relação ao teor de cromo pseudo-total. Com os dados do fracionamento, foi também calculado o fator de mobilidade (FM) para o cromo, utilizando-se a equação III (Kabala e Singh, 2001).

$$\text{Recuperação (\%)} = (\sum \text{Cr nas frações} / \text{Cr pseudo-total}) \times 100 \quad (\text{II})$$

$$\text{Fator de Mobilidade} = [(F1 + F2) / (F1 + F2 + F3 + F4)] \times 100 \quad (\text{III})$$

onde (em mg kg⁻¹):

F1= fração solúvel em água

F2= fração trocável

F3= fração orgânica

F4= fração residual

4.2.3 Estudo III – Extração e fracionamento químico de substâncias húmicas e interações com cromo

As amostras de solo da camada superficial (0-20 cm), coletadas conforme descrito no item 4.2.1.1, foram extraídas para o fracionamento químico da matéria orgânica, com base na metodologia descrita por Dick et al. (1998), adaptada de Swift (1996).

As substâncias húmicas foram separadas quimicamente por solubilidade em meio alcalino e ácido (Dick et al., 1998). A uma massa de 2,0 g de solo, foram adicionados 30 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi agitada em agitador horizontal durante 2 horas. Após centrifugação (3500 rpm, 15 minutos), o extrato ácido foi separado e o procedimento de extração foi repetido mais duas vezes. O extrato ácido, contendo a fração de carbono de compostos de baixo peso molecular (C-CBPM), foi medido e dele foi retirada uma alíquota para as determinações das concentrações de carbono e de cromo (Cr-CBPM). Ao resíduo sólido remanescente da extração ácida, foram adicionados 30 mL de solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi agitada em agitador horizontal por 3 horas e centrifugada (3500 rpm, 15 minutos). O procedimento de extração alcalina foi repetido até se obter um sobrenadante incolor (5 extrações). O extrato alcalino contendo as substâncias húmicas solúveis (SHs) foi medido e dele foi retirada uma alíquota para a determinação de carbono e cromo (Cr-SHs). A seguir, o extrato alcalino foi acidificado a pH 2,0 com solução de HCl 4 mol L^{-1} e mantido em repouso por 24 horas. Por centrifugação, foram separados os ácidos fúlvicos (fração sobrenadante) e ácidos húmicos (precipitado). O volume do extrato foi medido e uma alíquota foi retirada para determinação de carbono e cromo (Cr-AF). Os teores de carbono no extrato ácido (C-CBPM), no extrato das substâncias húmicas solúveis (C-SHs) e no extrato de ácidos fúlvicos (C-AF) foram quantificados por espectrometria de absorção molecular (EAM), determinando-se a absorbância dos extratos em 580 nm (Shimadzu - UV-1650-PC) após oxidação do carbono com dicromato de potássio em meio ácido a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas (Dick et al, 1998). Nos mesmos extratos, a determinação da concentração de cromo foi feita por EAA-C (Varian AA 110).

O teor de C do solo referente aos ácidos húmicos (C-AH) foi calculado pela equação IV e o teor de C presente na forma de humina (C-HU) foi calculado pela equação V.

$$C-AH = C - (C-SHs - C-AF) \quad (IV)$$

$$C-HU = C - (C-SHs + C-CBPM) \quad (V)$$

onde,

C = teor de carbono orgânico do solo

C-AH = carbono orgânico referente aos ácidos húmicos

C-AF = carbono orgânico referente aos ácidos fúlvicos

C-SHs = carbono orgânico referente às substâncias húmicas solúveis

C-CBPM = carbono orgânico referente aos compostos de baixo peso molecular

O teor de Cr do solo associado aos ácidos húmicos (Cr-AH) foi calculado pela equação VI e o teor de Cr associado à fração humina (Cr-HU) foi determinado após digestão do resíduo conforme metodologia EPA 3050b (USEPA, 1996a), tendo sido descontados os teores de cromo correspondentes à fração oxídica.

$$Cr-AH = Cr-SHs - Cr-AF \quad (VI)$$

onde,

Cr-SHs = teor de cromo associado às substâncias húmicas solúveis

Cr-AF = teor de cromo associado aos ácidos fúlvicos

4.2.4 Estudo IV – Especificação do cromo na solução do solo

Para este estudo, foi extraída a solução do solo das amostras da camada superficial (0-20 cm), coletadas conforme descrito no item 4.2.1.1. Foi utilizado o método da pasta saturada, descrito por Wolt (1994). Para obtenção da pasta saturada, a uma massa de 250 g de TFSA foi adicionada, lentamente e sob agitação, quantidade de água deionizada suficiente para garantir uma pasta de aspecto brilhante e espelhado. Após o tempo de repouso de uma hora, a pasta se manteve nessa condição de saturação, ou seja, pequenas

quantidades de água adicionadas, não eram mais absorvidas. A separação do extrato foi feita por centrifugação. Nas soluções obtidas de cada amostra, foram determinados os teores totais de cromo e alumínio por EAA-FG (forno de grafite) (Zeenit 600, Analytic Jena, Alemanha). O cromo (VI) foi determinado por EAM pela reação com difenilcarbazida, conforme descrito no item 4.2.1.3. O pH foi determinado conforme metodologia descrita por Tedesco et al., (1995). A condutividade elétrica foi determinada por condutivímetro (Quimis - Q795M2). Os íons sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato foram determinados por cromatografia iônica (ICS 3000, Dionex, com amostrador automático AS-DV). Os teores de carbono total, orgânico e inorgânico foram determinados em analisador de carbono orgânico total (Schimadzu, modelo TOC – V). Para cada determinação, o LD (limite de detecção), definido como a menor quantidade medida de um analito que pode ser determinada por um dado procedimento e com aceitável grau de confiança, foi calculado com base no desvio-padrão de medidas da prova em branco, conforme equação VII (Miller e Miller, 1993).

$$LD = 3 \cdot s_{dbr} / a \quad (VII)$$

onde:

LD = limite de detecção

s_{dbr} = desvio padrão de dez medidas da prova em branco

a = inclinação da curva de calibração

Os valores das determinações feitas nas soluções foram analisados pelo modelo de especiação Visual MINTEQ versão 3.0 (Gustaffson, 2011), para estimativa das espécies de Cr e sua distribuição na solução do solo.

4.3 Análise estatística

Os resultados obtidos foram avaliados pela análise de variância, teste de médias e correlações, de acordo com as possíveis simulações, utilizando-se o programa SISVAR (Ferreira, 2008).

Essas avaliações possibilitaram:

- i. relacionar as formas químicas do cromo com os constituintes orgânicos e minerais do solo;
- ii. relacionar as espécies químicas do cromo previstas pelo modelo MinteqA2 e seu comportamento no solo;
- iii. estabelecer a relação entre o comportamento adsorptivo do cromo e as propriedades físico-químicas e mineralógicas dos solos estudados;
- iv. estabelecer as diferenças entre as modificações ocorridas nos atributos químicos do solo estudado e as doses dos resíduos adicionados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo I – Caracterização química do solo

5.1.1 Análise mineralógica do solo

Os difratogramas de raios X (DRX) da varredura exploratória da fração TFSA dos horizontes A e B do solo da área experimental estão apresentados no Apêndice 1. Como mineral primário, observa-se, conforme a intensidade dos reflexos, uma predominância do quartzo (Qz) associado à presença de mica/muscovita (Mc) e feldspatos (Ft). A caulinita (Ct) é o mineral pedogênico predominante.

O quartzo também é o mineral predominante nas frações areia e silte dos dois horizontes do perfil, conforme demonstra o Apêndice 2. A fração argila avaliada em lâminas não orientadas e sem tratamentos de saturação salina apresenta reflexos de minerais 2:1, quartzo e caulinita nos dois horizontes do perfil. Nos difratogramas de lâminas orientadas de argila saturada com potássio (Apêndice 3), observa-se que a caulinita e quartzo predominam, reforçando o observado na argila em pó e minerais 2:1, principalmente no horizonte A. Os minerais 2:1 nas lâminas de amostras saturadas com magnésio mostram pequena expansão, tanto no horizonte A como no B.

A composição mineralógica da fração argila desferrificada do solo apresentou, com base na intensidade das reflexões nos difratogramas de raios X, uma dominância do argilomineral caulinita (0,726; 0,447; 0,356; 0,256; 0,234; 0,167 e 0,149 nm) associada a quartzo (0,335 nm) (Apêndice 4), não sendo observada a presença de gibbsita ($Gb/(Gb+Ct)=0$). Na fração óxidos de

ferro concentrada, predominam em proporções muito semelhantes os óxidos de Fe goethita (0,417; 0,266; 0,243 e 0,220 nm) e hematita (0,366; 0,269; 0,251; 0,220 e 0,184 nm) (Apêndice 5), conforme demonstrado pela razão $Gt/(Gt+Hm)=0,49$.

5.1.2 Quantificação dos óxidos de ferro

As alterações nas condições pedoambientais em que os óxidos de ferro foram formados podem determinar a instabilidade e dissolução dos mesmos, bem como a reprecipitação (neoformação) de novos tipos para atingir um novo equilíbrio (Kämpf e Curi, 2000).

As relações Feo/Fed e Fed/Fet indicam, respectivamente, a cristalinidade dos óxidos e a proporção de ferro já liberado pelos processos de intemperismo de minerais primários e do ferro precipitado na forma de óxidos de ferro pedogênicos, bem como a presença de fontes de ferro para a formação potencial desses minerais, servindo assim como um indicador do estágio de intemperismo do solo (Inda e Kämpf, 2003).

A extração dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita estimar, além do ferro, o teor de outros metais solubilizados (Inda e Kämpf, 2003). Os resultados das determinações de ferro estão apresentados na Tabela 6. Na mesma tabela, estão apresentadas as concentrações de cromo no solo, determinadas nos mesmos extratos, em função dos tratamentos em estudo. A eletronegatividade do cromo (1,6 kcal/g átomo) e sua relação carga/raio de 4,3 (Kabata-Pendias e Pendias, 2001) favorecem que este seja quimiossorvido nas superfícies dos óxidos (McBride, 1994). Salieta-se que, embora o cromo determinado nos extratos de oxalato e ditionito deva estar incorporado aos óxidos de ferro, parte dele pode estar na forma de óxido de cromo, podendo ser igualmente extraído nas condições do teste.

Os tratamentos não levaram à alterações significativas na relação Feo/Fed , indicativa da cristalinidade dos óxidos de ferro, demonstrada na Figura 7. Embora estatisticamente comparáveis aos valores obtidos para a relação Feo/Fed nos tratamentos sem a adição de resíduos, os maiores aumentos foram observados nos tratamentos com descarte de rejeito

carbonífero. Isso pode estar associado à oxidação da pirita, que leva à dissolução de óxidos de ferro. Esse comportamento foi observado por Quadro (2008), ao avaliar a relação Feo/Fed na fração argila concentrada das amostras superficiais dos mesmos tratamentos.

A relação Fed/Fet, indicativa do grau de intemperização do solo, está demonstrada na Figura 8. Os resultados obtidos demonstram que, até o momento, os tratamentos não são determinantes quanto a alterações nos processos de intemperismo.

Foram observados aumentos significativos no teor de cromo extraído pelo oxalato de amônio nos tratamentos com a incorporação de lodo e serragem cromada (T3, T4, T6, T7 e T8). Atribui-se esse aumento às condições estabelecidas pelo aporte de matéria orgânica observado nesses tratamentos. A matéria orgânica é um dos principais inibidores de cristalização dos óxidos de ferro. Os grupos funcionais da matéria orgânica bloqueiam o crescimento dos cristais devido à alta afinidade que possuem com sítios superficiais desses minerais (Schwertmann, 1966). O teor de cromo extraído com ditionito apresentou aumentos significativos nos tratamentos T4, T6, T7 e T8.

Tabela 6. Teores de ferro e de cromo determinados nos extratos de oxalato de amônio, DBC80 e pseudo-total (p-total)

Tratamento	Ferro			Cromo		
	Oxalato	DCB ₈₀	p-total	Oxalato	DCB ₈₀	p-total
	----- g kg ⁻¹ -----			----- mg kg ⁻¹ -----		
1 (T)	1,0ab	9,6a	14a	1,8a	13,6a	28,2a
2 (NPK + Ca)	0,9ab	8,6a	12a	2,5a	11,8a	30,0a
3 (LC1 + PK)	0,9ab	8,7a	12a	23,7b	67,5ab	162,8b
4 (LC2 + PK)	1,0ab	9,3a	12a	34,4b	140,8bc	340,8c
5 (RC + NPK + Ca)	1,1ab	9,4a	14a	1,0a	9,50a	31,0a
6 (RC + LC1 + PK)	1,2b	9,2a	14a	42,8b	146,3bc	262,0bc
7 (SC + NPK + Ca)	0,9ab	8,8a	14a	25,1b	219,7c	386,5c
8(Cr _{min} + LC1 +PK)	0,8a	8,6a	13a	44,6b	173,5c	378,0c
CV(%)	16	9,7	7,3	45	34	26

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

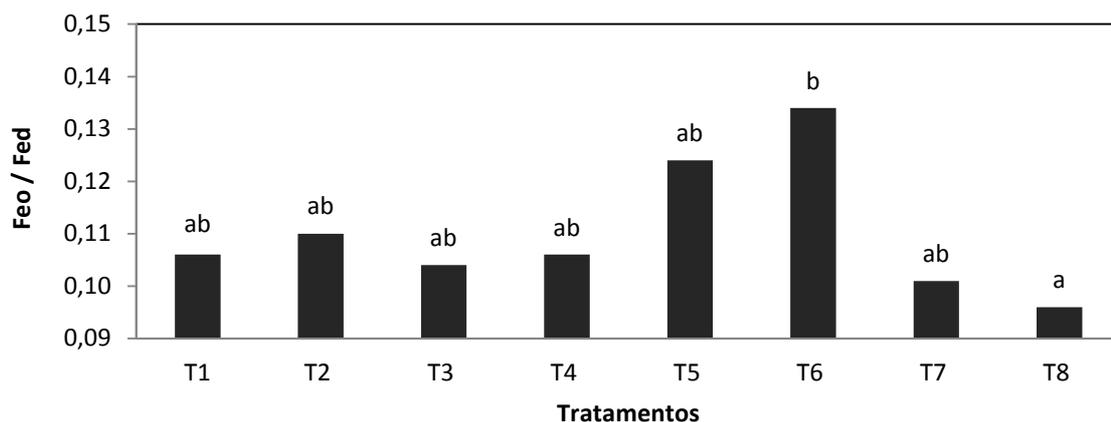


Figura 7. Relação Feo/Fed obtida nas amostras da camada superficial (0 a 20 cm) do solo em função dos tratamentos. Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

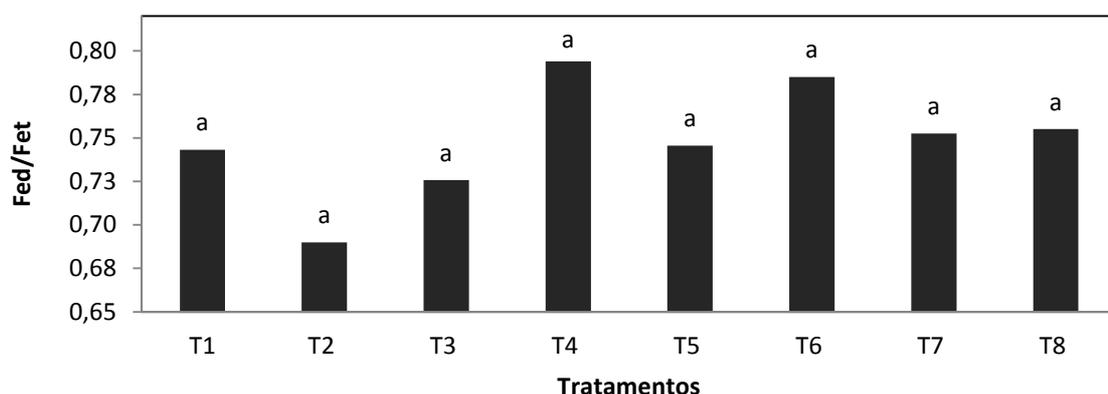


Figura 8. Relação Fed/Fet obtida nas amostras da camada superficial (0 a 20 cm) do solo em função dos tratamentos. Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A Figura 9 apresenta a distribuição percentual do cromo obtida nos extratos de ditionito e oxalato, em relação ao teor de cromo pseudo-total. Pode-se observar que do cromo associado a óxidos de ferro a maior parte está ligada a óxidos de maior cristalinidade. Essa diferenciação em relação à distribuição do cromo associado aos óxidos de ferro é importante, uma vez que os óxidos de ferro de baixa cristalinidade são mais ativos no ciclo geoquímico de alguns elementos (Chao e Zhou, 1983). Assim, o cromo associado a óxidos de baixa cristalinidade seria potencialmente mais disponível do que aquele associado a óxidos de maior cristalinidade.

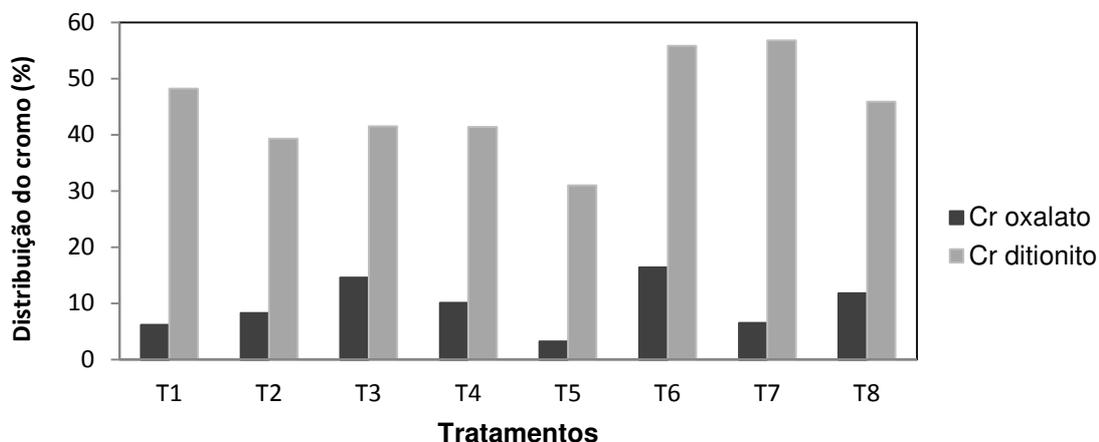


Figura 9. Distribuição percentual do cromo do solo extraído por ditonito e oxalato em relação ao teor pseudo-total nas amostras da camada superficial (0 a 20 cm) em função dos tratamentos.

5.1.3 Atributos químicos e cromo no solo

Alguns atributos químicos para caracterização dos efeitos residuais dos tratamentos, a aproximadamente dez anos após a reaplicação dos resíduos, foram determinados em amostras de solo coletadas nas camadas superficial (0 a 20 cm), subsuperficial (20 a 50 cm) e subjacente (50 a 80 cm) e são apresentados na Tabela 7, na Tabela 8 e na Tabela 9, respectivamente.

Na camada superficial, os valores de pH nos tratamentos com aplicação de lodo de curtume (T3, T4 e T8) foram semelhantes aos do tratamento com calcário (T2), conforme já observado por Kray (2001) e Quadro (2008), mesmo passados dez anos da última aplicação dos resíduos. No tratamento T6 (RC + LC + PK), a redução observada de pH a valor comparável ao do tratamento T1, indica que o lodo, mesmo aplicado em maior quantidade do que no tratamento T3 (Tabela 4), não foi efetivo em manter ao longo do tempo, o efeito neutralizador sobre a acidez do resíduo de carvão, observado por Kray et al. (2008). Nos tratamentos sem a aplicação conjunta dos resíduos, os valores de pH proporcionados pelo lodo de curtume permaneceram similares ao obtidos pela aplicação de calcário.

O teor de matéria orgânica foi estatisticamente diferente da testemunha apenas nos tratamentos T4 (2x LC), T6 (RC + LC) e T7 (SC) (Tabela 7), onde foram aplicadas as maiores quantidades de resíduos (Tabela 4). No tratamento T4, apesar da característica de degradabilidade do lodo, avaliada por Quadro (2005), em experimento que acompanhou a evolução do C-CO₂, observa-se ainda o efeito residual na concentração de matéria orgânica, considerando-se a dose aplicada. Já nos tratamentos T6 e T7, o material orgânico incorporado é de maior recalcitrância, o que pode justificar os valores residuais observados. A distribuição da matéria orgânica no perfil do solo está ilustrada na Figura 10.

O teor de Al trocável permanece nulo ou significativamente menor à testemunha em todos os tratamentos, com exceção do T6, acompanhando, inversamente, os valores de pH (Tabela 7). Nos tratamentos T1, T6, T7 e T8, foi observado o aumento do teor deste atributo comparativamente aos resultados obtidos por Quadro (2005), acompanhando a redução do pH verificada nestes tratamentos.

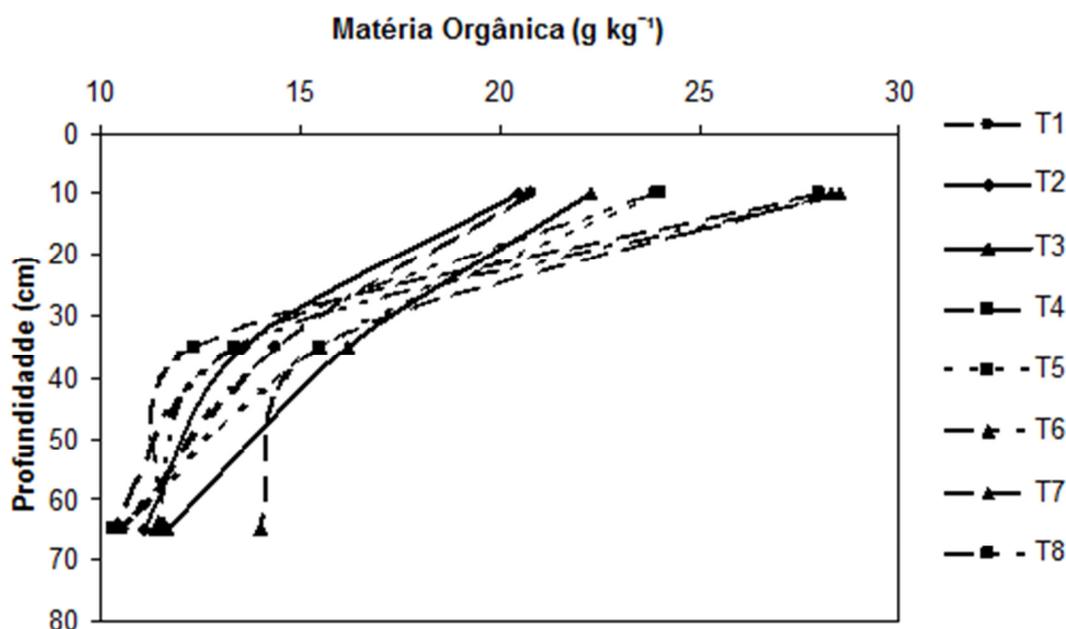


Figura 10. Teor de matéria orgânica do solo em função dos tratamentos e profundidade.

Tabela 7. Características químicas do solo da camada superficial (0 a 20 cm)

Tratamento	pH	Índice SMP	P disponível	K disponível	Matéria orgânica	Al trocável	Ca trocável	Mg trocável	Mn trocável
			-----mg dm ⁻³ -----		g kg ⁻¹	-----cmolc dm ⁻³ -----			mg dm ⁻³
1 (T)	4,9a	5,9a	2,2a	122abc	20,8a	1,3b	1,9a	1,2ab	25a
2 (NPK + Ca)	6,1cd	6,6c	4,5abc	120abc	20,5a	0,0a	4,1bc	2,7d	8,9a
3 (LC1 + PK)	6,0cd	6,5bc	4,8abc	129bc	22,3a	0,0a	4,2bcd	1,5ab	8,8a
4 (LC2 + PK)	6,2d	6,7c	7,8d	154c	28,0b	0,0a	5,6d	1,7bc	6,2a
5 (RC + NPK + Ca)	5,9cd	6,5bc	4,0abc	110abc	24,0a	0,1a	4,3bcd	2,7d	10,9a
6 (RC + LC1 + PK)	4,8a	5,8a	6,8cd	101ab	28,5b	1,2b	3,8ab	0,9a	25,9a
7 (SC + NPK + Ca)	5,4b	6,2b	3,3ab	79a	28,3b	0,2a	4,5bcd	2,2cd	16,7a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	5,7bc	6,4bc	5,5bcd	139bc	23,9a	0,1a	4,6cd	1,4ab	7,8a
CV(%)	3	2	26	16	9	29	18	14	10

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 8. Características químicas do solo da camada subsuperficial (20 a 50 cm)

Tratamento	pH	Índice SMP	P disponível	K disponível	Matéria orgânica	Al trocável	Ca trocável	Mg trocável	Mn trocável
			----- mg dm ⁻³ -----	-----	g kg ⁻¹	-----	cmolc dm ⁻³ -----	-----	mg dm ⁻³
1 (T)	4,5ab	5,1a	1,0a	64ab	14,4a	2,7bc	1,0a	1,0ab	5,9a
2 (NPK + Ca)	4,7bc	5,4ab	1,1a	61ab	13,6a	1,7abc	1,4a	2,1c	2,0a
3 (LC1 + PK)	4,9cd	5,5b	0,9a	66ab	16,2a	1,6ab	3,4ab	1,7bc	1,9a
4 (LC2 + PK)	5,2d	6,0c	1,6a	75b	12,4a	0,58a	6,0b	2,1c	2,2a
5 (RC + NPK + Ca)	4,4a	5,1ab	0,8a	56ab	15,5a	2,8c	1,2a	1,1abc	6,2a
6 (RC + LC1 + PK)	4,3a	5,0a	1,3a	55ab	13,4a	2,9c	1,8a	0,6a	5,4a
7 (SC + NPK + Ca)	4,5ab	5,2ab	1,0a	42a	15,5a	2,3bc	1,7a	1,1abc	5,6a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	4,8bc	5,4ab	1,0a	72b	13,4a	2,0bc	3,5ab	1,3abc	2,5a
CV(%)	3,3	3,3	50	21	11	33	23	30	8

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

Os teores de P e K determinados no solo da camada superficial são maiores nos tratamentos com maior dose de lodo de curtume (Tabela 7). Embora estes nutrientes tenham sido complementados por adubos minerais, nota-se o efeito residual dependente da dose do resíduo. No tratamento T4, foi aplicada a maior dose de fósforo pelo lodo, o que explica a maior quantidade extraída nas amostras deste tratamento.

Quanto aos cátions trocáveis, o teor de Ca não difere entre os tratamentos com menor dose de lodo (LC1) e com calcário, sendo significativamente superior no tratamento com o dobro da dose (T4) (Tabela 7). Isto mostra a importante contribuição deste resíduo no aporte deste nutriente, além dos efeitos no pH e em outros atributos do solo. Já o teor de Mg é maior nos tratamentos com calcário, o que poderia ser explicado pelo teor relativamente baixo deste elemento nos resíduos de curtume (Tabela 3). O teor de Mn não difere significativamente entre os tratamentos, porém observa-se sua diminuição com o aumento do pH.

No solo da camada subsuperficial (20-50 cm), os valores de P, matéria orgânica e Mn não foram afetados pelos tratamentos, não diferindo em relação à testemunha (Tabela 8). Para os demais atributos avaliados, geralmente os efeitos foram mais significativos para o tratamento com a maior dose de lodo de curtume (T4).

A ocorrência de translocação do efeito corretivo do lodo na camada subsuperficial, observada por Quadro (2008), ainda pode ser verificada nos tratamentos T3 e T4, uma vez que o valor do pH foi maior do que na testemunha, sendo que em T4, o pH é maior do que no tratamento com calcário (T2). A Figura 11 apresenta a variação do pH observada em função dos tratamentos e da profundidade do solo. Observa-se ainda nessa camada o aumento da concentração de cálcio em todos os tratamentos. De forma geral, nas três profundidades, foram determinados maiores teores dos cátions Al^{+3} e Mn^{+2} em relação aos resultados apresentados por Quadro (2008), na amostragem efetuada em agosto de 2005. Esses aumentos podem ser justificados pela lixiviação de cátions básicos ocorrida nesse período, que leva à diminuição do pH na subsuperficial.

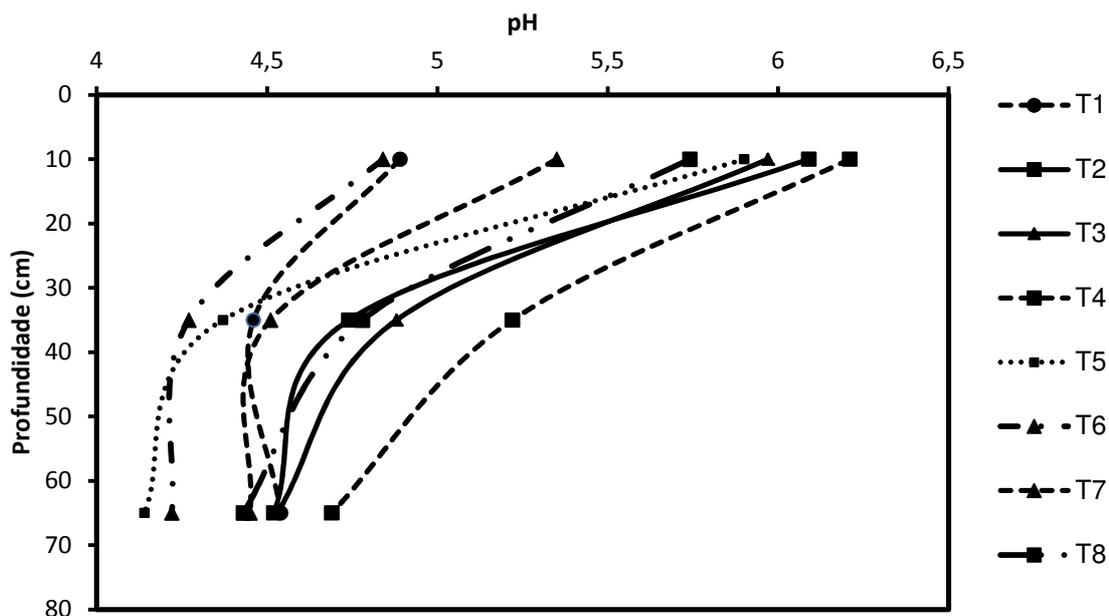


Figura 11. Valor de pH do solo em função dos tratamentos e da profundidade.

Na camada de 50-80 cm, foram determinados menores valores para os atributos avaliados, comparativamente às camadas acima, à exceção do Al trocável, que normalmente aumenta com a profundidade do solo (Tabela 9). Também nesta camada, constata-se o efeito da maior dose de lodo de curtume em promover o aumento do pH e teores de P e Ca, enquanto que os demais atributos não são claramente influenciados pelos tratamentos.

O efeito sobre o pH do solo provocado pela adição do resíduo de carvão pode ser observado mesmo na camada subjacente, conforme demonstra a Tabela 9, onde os tratamentos T5 e T6 apresentam valores inferiores à testemunha. A disponibilidade de potássio na camada subjacente não foi afetada pelos tratamentos com incorporação de resíduos. Este fato pode ser devido ao aumento no teor de argila do solo em profundidade (Quadro, 2008), com consequente aumento do conteúdo de óxidos de ferro, conforme constatado pelo aumento do teor de ferro em profundidade (Tabela 10).

Os teores de cromo, manganês e ferro extraídos pelo método EPA 3050b, considerados pseudo-totais, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 9. Características químicas do solo da camada subjacente (50 a 80 cm)

Tratamento	pH	Índice SMP	P disponível	K disponível	Matéria orgânica	Al trocável	Ca trocável	Mg trocável	Mn trocável
			-----mg dm ⁻³ -----		g kg ⁻¹	-----cmol _c dm ⁻³ -----			mg dm ⁻³
1 (T)	4,5cd	4,9abc	0,3a	65b	10,59a	2,5a	1,0a	1,2ab	4,8a
2 (NPK + Ca)	4,5cd	5,0bc	0,8ab	52ab	11,1ab	2,7a	1,4a	1,5ab	2,8a
3 (LC1 + PK)	4,5cd	4,9bc	0,9ab	58ab	11,7ab	2,0a	2,2ab	1,7b	1,4a
4 (LC2 + PK)	4,7d	5,3c	1,1b	41a	11,6ab	2,0a	3,1b	1,9b	2,3a
5 (RC + NPK + Ca)	4,1a	4,5a	0,6ab	39a	10,5a	3,3a	1,1a	0,7ab	6,2a
6 (RC + LC1 + PK)	4,2ab	4,7ab	0,6ab	41ab	11,4ab	3,4a	1,1a	0,5a	4,5a
7 (SC + NPK + Ca)	4,4bc	4,8ab	0,7ab	36a	14,0b	3,0a	1,3a	0,9ab	5,4a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	4,4bc	5,0bc	0,6ab	58ab	10,3a	3,1a	1,5ab	1,2ab	2,2a
CV(%)	2,4	3,4	43	21	15	19	20	28	8

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 10. Teores pseudo-totais¹ de cromo, manganês e ferro no solo em função dos tratamentos e profundidade

Tratamento	Cromo			Manganês			Ferro		
	0-20 cm	20-50 cm	50-80 cm	0-20 cm	20-50 cm	50-80 cm	0-20 cm	20-50 cm	50-80 cm
	----- mg kg ⁻¹ -----						----- % -----		
1 (T)	28,2a	15,5a	14,5a	133,5a	75,5ab	70,8a	1,4a	2,0a	1,8a
2 (NPK + Ca)	30,0a	18,5a	13,8a	135,0a	74,5ab	71,2a	1,2a	2,0a	1,8a
3 (LC1 + PK)	162,8b	20,3a	24,5a	133,2a	86,7b	71,5a	1,2a	2,0a	1,9a
4 (LC2 + PK)	340,8c	23,8a	22,5a	152,2a	77,8ab	74,5a	1,2a	2,0a	1,9a
5 (RC + NPK + Ca)	31,0a	15,0a	20,5a	128,5a	78,0ab	73,0a	1,4a	2,0a	1,8a
6 (RC + LC1 + PK)	262,0bc	31,5a	18,5a	126,0a	76,0ab	74,5a	1,4a	1,75a	1,7a
7 (SC + NPK + Ca)	386,5c	28,8a	27,3a	123,5a	77,8ab	87,0a	1,4a	1,5a	1,8a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	378,0c	20,5a	19,5a	131,3a	65,5a	73,5a	1,3a	1,5a	1,8a
CV(%)	26	50	40	19	31	9,6	7,4	18	6,7

¹ conforme metodologia EPA 3050b (1996)

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

Nos tratamentos com aplicação de lodo, serragem cromada ou sal de cromo [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$], constatou-se aumento significativo no teor de cromo no solo na camada superficial. Nas camadas subsuperficial e subjacente, não foram observadas diferenças significativas do teor de cromo em relação à testemunha, conforme já verificado por Quadro (2008). Os resultados indicam que este elemento permanece ligado à constituintes da camada onde foram incorporados os materiais e confirmam sua baixa mobilidade no solo (Dreiss, 1986; McBride, 1994), mesmo quando adicionado na forma de sal inorgânico, como no tratamento T8. Nas condições de pH observadas nos tratamentos, a forma precipitada e pouco solúvel e, conseqüentemente, menos móvel, do cromo é favorecida (Palmer e Wittbrodt, 1991; Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Quanto aos constituintes do solo, determinou-se a correlação entre o teor de cromo associado aos óxidos de ferro pedogênicos (Cr-DCB) e o teor pseudo-total de cromo na camada superficial do solo (Figura 12). Este é um indicativo da atuação destes minerais na retenção deste elemento.

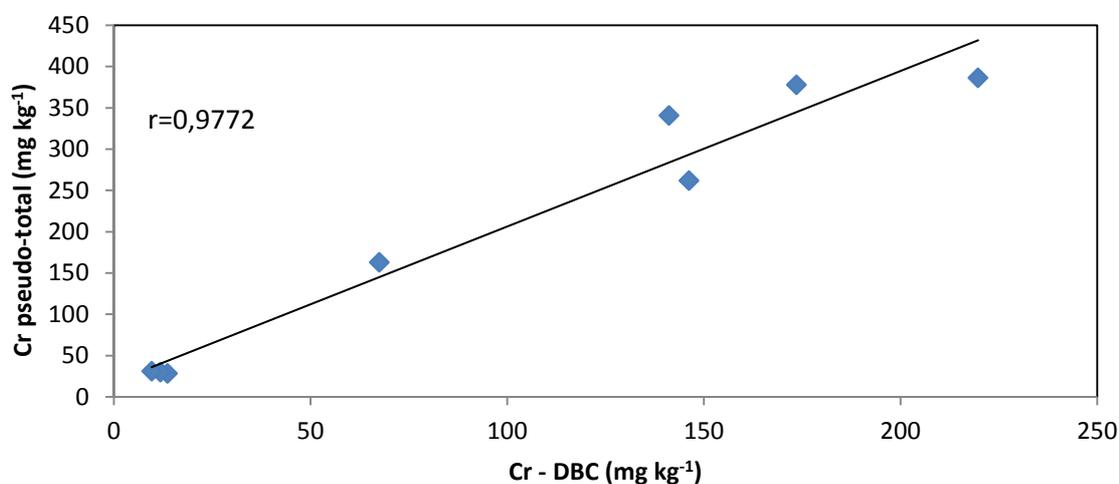


Figura 12. Correlação entre o teor de cromo associado aos óxidos de ferro (Cr DCB) e o teor pseudo total de cromo nas amostras da camada superficial.

A taxa de recuperação da quantidade total de cromo adicionado ao solo pelos tratamentos com materiais contendo este elemento (T3, T4, T6, T7 e T8) é apresentada na Tabela 11. São comparados os resultados obtidos nos trabalhos anteriores, que utilizaram diferentes metodologias para a digestão

das amostras. A taxa de recuperação obtida com a digestão das amostras conforme a metodologia EPA 3050b foi maior do que a obtida pela digestão nítrico-perclórica em todos os tratamentos avaliados. Comparativamente à metodologia que prevê digestão da amostra com ácido fluorídrico assistida por micro-ondas (EPA 3052), a metodologia EPA 3050b apresentou uma recuperação aproximadamente 20% menor nos tratamentos T4 e T6 e 43% menor no T8. A adição de cromo na forma de sal inorgânico (T8) pode ter favorecido as reações de estabilização do cromo nas condições estabelecidas pelo tratamento em termos de pH e matéria orgânica, diminuindo sua solubilidade nas condições de digestão da metodologia EPA 3050b.

Tabela 11. Taxa de recuperação (%) da quantidade de cromo adicionado ao solo pelos tratamentos

Tratamentos	Metodologia de digestão			
	HNO ₃ -HClO ₄ ¹	HNO ₃ -HClO ₄ ²	EPA 3052 ²	EPA 3050b
	Recuperação (%)			
3(LC1 + PK)	39	-	-	49
4(LC2 + PK)	30	31	70	51
6(RC + LC1 + PK)	41	37	78	56
7(SC + NPK + Ca)	23	-	-	58
8(Cr _{min} + LC1 + PK)	43	47	101	58
Médias	35	38	83	54

¹ Kray (2001);

² Quadro (2008).

A baixa taxa de recuperação obtida para as quantidades de cromo aplicadas ao solo pode estar relacionada à dificuldade de homogeneizar a distribuição e a incorporação dos resíduos no solo, à baixa solubilidade e estabilidade dos complexos formados pelo cromo com os componentes do solo e também à possível exclusão de partículas do resíduo no momento do preparo das amostras para a análise, principalmente nos tratamentos contendo serragem cromada.

Em estudo sobre migração de cromo em solo tratado com lodo de curtume, Dreiss (1986) obteve uma recuperação de 82% do total de cromo aplicado após digestão das amostras com HNO₃-HClO₄ e HNO₃-H₂O₂. Este

autor atribui como possíveis causas para a não recuperação total do metal no experimento, além da variabilidade do solo e da ineficiência dos procedimentos de extração, a retirada do cromo pela vegetação, possível escoamento superficial e a dificuldade em precisar o teor de cromo aplicado em função da variabilidade da composição do lodo.

Não foi detectada a presença de cromo (VI) nas amostras de solo em nenhum dos tratamentos em estudo, tanto na camada superficial, como em profundidade. O limite de detecção do método empregado é de 1 mg kg^{-1} . A ausência desta forma de cromo também foi apontada por Kray (2001), aos 32 meses após a aplicação e 6 meses após a reaplicação dos resíduos lodo de curtume e serragem cromada, que inicialmente continham apenas Cr(III). A oxidação de Cr(III) a Cr(VI) com a aplicação de lodo de curtume também não foi observada por Selbach et al. (1991), por Ferreira (1998), por Konrad e Castilhos (2002) e por Martins (2009).

Os processos de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) no solo são complexos e dependentes de vários fatores (Bartlett, 1991), dentre os quais pode-se destacar os teores de ácidos húmicos (Leita et al., 2009) e presença de compostos de manganês (Apte et al., 2005). O teor de manganês no solo, concordando com os resultados de Kray (2001), não foi afetado pelos tratamentos nas profundidades avaliadas (Tabela 10). Os teores de manganês nas formas trocável e facilmente redutível estão apresentados no Apêndice 6, onde os teores solúveis em água foram adicionados aos teores trocáveis, devido a sua baixa concentração. As baixas concentrações determinadas nas formas facilmente redutíveis de manganês podem contribuir para que o Cr(III) não seja oxidado a Cr(VI), com manutenção do cromo na sua forma reduzida (Castilhos et al., 1999).

Os teores de cobre e de zinco extraíveis por HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas amostras de solo das camadas de 0 a 20, 20 a 50 e 50 a 80 cm são apresentados na Tabela 12 e na Tabela 13, respectivamente. À exceção da diferença entre os teores de Cu dos tratamentos T1 e T7 para Cu na camada superficial, os teores de Cu e Zn extraíveis do solo não diferiram entre os tratamentos nas três camadas amostradas. A pequena diferença entre os teores de Cu na testemunha (T1) e nos outros tratamentos em profundidade

pode ser atribuída ao baixo aporte desse elemento pelos resíduos e à baixa mobilidade deste metal no perfil do solo, já relatada por Kray (2001).

Conforme foi também observado por Kray (2001), Ferreira et al. (2003) e Quadro (2008), o tratamento 4 (L2 + PK) apresentou o maior teor de zinco extraível na camada superficial (0-20 cm), não sendo, entretanto, tal diferença estatisticamente significativa. Os resultados obtidos indicam que os resíduos utilizados, nas doses aplicadas, aportaram ao solo pequenas quantidades destes dois metais. Não foi observada a diminuição dos teores dessa forma do elemento na camada intermediária, observada por Quadro (2008).

Tabela 12. Teor de cobre extraível do solo das camadas superficial (0 a 20 cm), subsuperficial (20 a 50 cm) e subjacente (50 a 80 cm)

Tratamento	Cu		
	0 - 20 cm	20 - 50 cm	50 - 80 cm
	----- mg dm ⁻³ -----		
1 (T)	1,22b	1,17a	1,04a
2 (NPK + Ca)	1,00ab	1,06a	0,94a
3 (LC1 + PK)	0,92ab	1,00a	0,96a
4 (LC2 + PK)	1,01ab	0,90a	0,90a
5 (RC + NPK + Ca)	1,11ab	1,11a	1,00a
6 (RC + LC1 + PK)	1,12ab	1,12a	0,96a
7 (SC + NPK + Ca)	0,83a	0,99a	1,01a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	0,98ab	1,09a	0,98a
CV(%)	14	14	12

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

O teor de N total do solo foi significativamente maior somente no tratamento T7 em relação aos outros tratamentos (Tabela 14), pois a serragem cromada aportou maior quantidade deste nutriente (Tabela 3).

Tabela 13. Teor de zinco extraível do solo das camadas superficial (0 a 20 cm), subsuperficial (20 a 50 cm) e subjacente (50 a 80 cm)

Tratamento	Zn		
	0 - 20 cm	20 - 50 cm	50 - 80 cm
	----- mg dm ⁻³ -----		
1 (T)	1,80a	0,61a	0,72a
2 (NPK + Ca)	3,30a	0,70a	0,45a
3 (LC1 + PK)	3,82a	0,45a	0,46a
4 (LC2 + PK)	5,06a	0,50a	0,52a
5 (RC + NPK + Ca)	3,47a	0,48a	0,59a
6 (RC + LC1 + PK)	3,30a	1,04a	0,69a
7 (SC + NPK + Ca)	1,88a	0,51a	0,55a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	3,39a	0,84a	0,58a
CV(%)	38	37	33

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Nas amostras coletadas para o presente trabalho, as formas minerais de N não diferiram entre os tratamentos, incluindo a testemunha, possivelmente pela estabilização das reações do N durante o longo período de tempo após a reaplicação dos resíduos. Embora os resíduos de curtume tenham aportado ao solo grandes quantidades de N, constatou-se atualmente a diminuição do efeito residual deste elemento no solo. O nitrogênio orgânico do solo pode ser afetado pela ação microbiana, sendo convertido em nitrogênio mineral ($N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ e $N-NO_2^-$) pelo processo de mineralização (Moreira e Siqueira, 2006). Os íons NH_4^+ e NO_3^- são as formas predominantes de nitrogênio mineral disponíveis às plantas, e a concentração desses íons no perfil do solo pode ser muito variável. Os valores de $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ determinados não mostraram variação significativa nos tratamentos em relação à testemunha. Os valores médios e a relação de aproximadamente 1:1 para $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ são semelhantes aos obtidos por Polleto (2008) em avaliação conduzida em área próxima ao experimento em estudo, sob vegetação nativa.

Tabela 14. Teores de N total, N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ do solo da camada superficial (0 a 20 cm)

Tratamento	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	(NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	N _{total}
	-----mg kg ⁻¹ -----			g kg ⁻¹
1 (T)	16,9a	18,0a	34,9a	0,9a
2 (NPK + Ca)	18,1a	17,2a	35,3a	1,0a
3 (LC1 + PK)	17,1a	19,4a	35,6a	1,0a
4 (LC2 + PK)	17,5a	19,3a	36,8a	1,3ab
5 (RC + NPK + Ca)	17,3a	19,5a	36,8a	1,1a
6 (RC + LC1 + PK)	15,4a	16,8a	32,2a	1,3ab
7 (SC + NPK + Ca)	15,5a	18,4a	33,9a	1,7b
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	15,3a	16,4a	31,6a	1,2ab
CV(%)	15	14	14	20

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05).

5.2 Estudo II – Extração sequencial de cromo do solo

Apesar das dificuldades comuns a qualquer processo de extração, as técnicas de extração sequencial podem fornecer mais informações sobre as formas químicas de um elemento, sua mobilidade e disponibilidade do que as fornecidas pelos resultados obtidos em uma única extração (Han et al., 2003). Investigações sobre a distribuição de metais nos diferentes compartimentos do solo contribuem ao entendimento de sua mobilidade e disponibilidade potencial (Favas et al., 2011).

O cromo é um elemento que apresenta baixa mobilidade no ambiente (Elzinga e Cirimo, 2010), sendo termodinamicamente estável e solúvel somente em valores de pH menores que 5,0. Dessa forma, a presença do cromo em diversas frações foi avaliada por um procedimento sequencial de extração, que parte de um extrator brando e, a cada etapa, há um aumento progressivo da capacidade de extração.

5.2.1 Taxa de recuperação e fator de mobilidade do cromo

Os teores de cromo das diferentes frações da extração sequencial do solo e o somatório dessas concentrações são apresentados na Tabela 15. A ordem observada na distribuição do cromo nas frações da extração sequencial em todos os tratamentos foi FR>FMO>FS>FT.

A taxa de recuperação do teor de cromo, avaliada pelo somatório das diferentes frações, em relação ao teor de cromo no solo, determinado na forma pseudo-total, variaram entre 102 (T7) e 117% (T2). Esses valores podem estar associados à reprecipitação de material durante as etapas de extração, falta de especificidade dos extratores ou mesmo alterações na sensibilidade das determinações por EAA-C das amostras por efeito de matriz. Considerando-se esses possíveis fatores de erro, foi avaliada a correlação obtida entre o somatório do teor de cromo obtido em cada fração da extração sequencial e o teor pseudo-total (Gaivizzo, 2001). A elevada correlação obtida, conforme demonstra a Figura 13, indica que, embora não correspondendo em valores absolutos, o teor de cromo obtido nas diferentes frações pode ser considerado satisfatório. Correlações semelhantes foram determinadas por Costa (2005) para os cátions divalentes cobre, zinco e chumbo, quando o teor de metais foi determinado após digestão das amostras com $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$.

O fator de mobilidade, proposto por Kabala e Sing (2001), pode indicar a mobilidade potencial dos metais no perfil do solo, uma vez que estabelece a proporção relativa do metal associado às frações mais prontamente móveis. Foram calculados os fatores de mobilidade para o cromo no solo, sendo os maiores valores obtidos nos tratamentos sem adição de resíduos (T1 e T2) e com adição de resíduo de carvão (T5), respectivamente 4,6, 4,5 e 4,0% para os tratamentos T1, T2 e T5 (Tabela 15). O menor valor (1,3%), que indica a menor mobilidade potencial, foi obtido no tratamento T7, que corresponde ao tratamento com maior teor de cromo. Este baixo fator de mobilidade se justifica, uma vez que neste tratamento o cromo foi adicionado na forma de serragem cromada, sendo sua liberação no ambiente dependente da decomposição da fração proteica, à qual está ligado. Nos tratamentos T3, T4, T6 e T8, onde o cromo foi adicionado na forma de lodo, os fatores de

mobilidade foram menores. Os resultados indicam que a aplicação de cromo por resíduos (lodo de curtume e serragem cromada), embora tenha aumentado o teor pseudo-total do metal na camada superficial, não aumentou sua mobilidade potencial no perfil do solo, decorridos mais de 10 anos da reaplicação. Valores de mesma ordem de grandeza foram obtidos por Favas et al. (2011) para a maioria das amostras de solos estudadas em região de mineração. Conforme demonstram os valores da Tabela 7, o teor de matéria orgânica do solo da camada superficial difere da testemunha nos tratamentos T4, T6 e T7. Constata-se também a correlação entre os valores dos fatores de mobilidade calculados e os teores de matéria orgânica do solo da camada superficial (Figura 14).

Foi estabelecida por Rodriguez et al.(2009), uma classificação de risco dos metais serem liberados e disponibilizados no ambiente, com base no código de avaliação de risco, que corresponde ao fator de mobilidade. Para esses autores, quando o fator de mobilidade é menor que 1%, não há risco; quando está na faixa entre 1 a 10%, o risco é baixo; quando está na faixa entre 11 a 30%, o risco é médio; para fatores de mobilidade entre 31 e 50% o risco é classificado como alto e ainda, como muito alto para fatores de mobilidade maiores do que 50%.

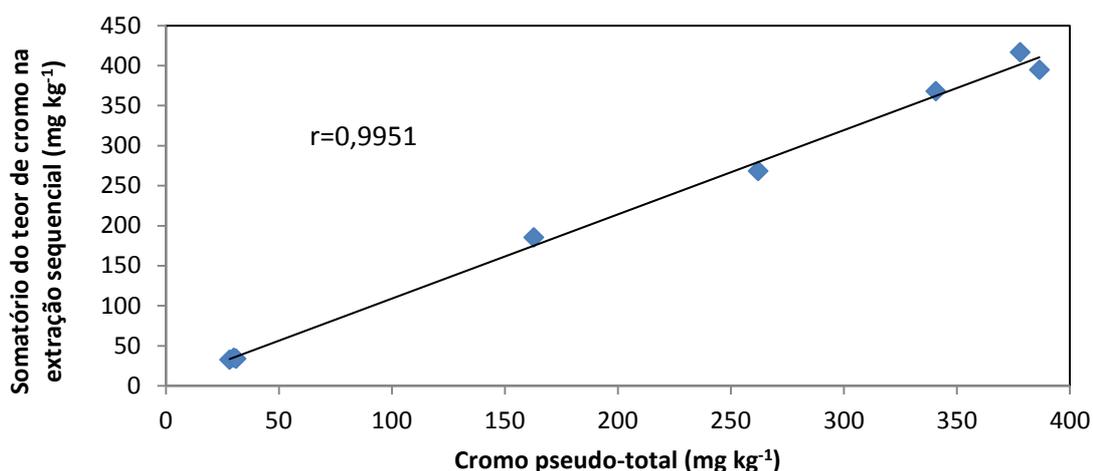


Figura 13. Correlação entre o teor de cromo pseudo-total e o somatório das frações da extração sequencial.

Tabela 15. Teor de cromo nas frações da extração sequencial em amostras da camada superficial (0-20 cm)

Tratamento	FS	FT	FMO	FR	Σ	Cr _{solo}	FM	Recuperação
	----- mg kg ⁻¹ -----						-----%-----	
1 (T)	1,49a	0,02a	10,3a	20,9a	32,7a	28,2a	4,6	116
2 (NPK + Ca)	1,56a	0,03a	13,9a	19,6a	35,1a	30,0a	4,5	117
3 (LC1 + PK)	3,00a	0,04a	83,9ab	98,4bc	185,3b	162,8b	1,6	114
4 (LC2 + PK)	5,18b	0,07ab	174,2bc	188,4d	367,8cd	340,8c	1,4	108
5 (RC + NPK + Ca)	1,31a	0,03a	5,51a	26,9ab	33,8a	31,0a	4,0	109
6 (RC + LC1 + PK)	5,00b	0,20bc	110,1abc	152,8cd	268,0bc	262,0bc	1,9	102
7 (SC + NPK + Ca)	4,99b	0,24c	169,5bc	220,0d	394,8cd	386,5c	1,3	102
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	8,21c	0,30c	198,8c	209,4d	416,6d	378,0c	2,0	110
CV(%)	18	55	47	27	20	26	-	-

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

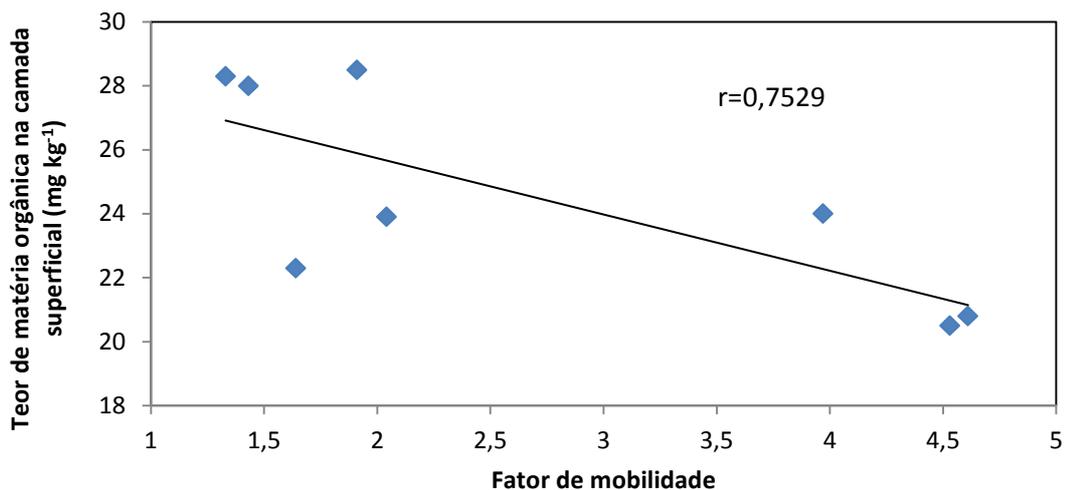


Figura 14. Correlação entre os fatores de mobilidade e o teor de matéria orgânica do solo da camada superficial.

5.2.2 Distribuição do cromo nas frações da extração sequencial

A distribuição relativa do cromo nas diferentes frações da extração sequencial foi calculada com base no somatório do teor de cromo obtido nas frações sendo apresentada na Figura 15. Observa-se que a proporção do cromo na fração residual foi mais afetada pelos tratamentos com a incorporação de lodo de curtume, onde a fração ligada a compostos orgânicos oxidáveis aumenta.

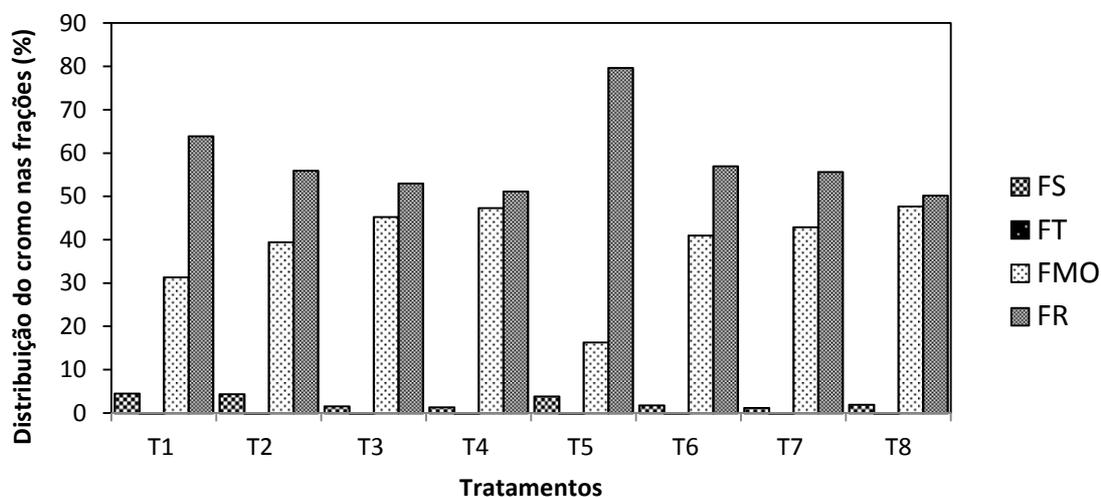


Figura 15. Distribuição do cromo nas frações da extração sequencial.

5.2.2.1 Frações solúvel e trocável

O metal extraído nas duas primeiras etapas da extração sequencial representa a porção mais móvel e de potencialmente maior biodisponibilidade. Os baixos teores obtidos nas frações solúvel (H_2O) e trocável [$Mg(NO_3)_2$] evidenciam a baixa solubilidade do cromo, conforme observado pelos baixos fatores de mobilidade obtidos em todos os tratamentos e também observado na Tabela 10, onde os teores do metal em profundidade foram semelhantes aos determinados na testemunha.

Os teores de cromo nas frações solúvel e trocável constituem pequena proporção em relação ao teor pseudo-total em todos os tratamentos. Os maiores valores foram os obtidos nos tratamentos T1, T2 e T5 (5,3, 5,3 e 4,3% respectivamente), em que não foram aplicados resíduos de curtume. Nos outros tratamentos, a adição de cromo na presença de matéria orgânica e a adição de cromo na forma de serragem cromada contribuíram para valores ainda menores (1,6, 1,4, 1,9, 1,3 e 2,0% respectivamente para T3, T4, T6, T7 e T8). Em outros estudos também foram determinadas baixas concentrações de cromo nas frações solúvel e trocável (Tóth, 2005; Gonçalves, 2008; Elzinga e Cirimo, 2010; Favas; 2011). Considerando a baixa solubilidade dos metais em água, alguns protocolos de fracionamento sequencial de metais em solos iniciam pela fração trocável. Entretanto, Hass e Fine (2010), em recente revisão sobre o assunto, destacam que a fração solúvel pode incluir o metal associado a material orgânico solúvel.

Como esperado, os baixos teores de cromo nas frações solúvel e trocável estão fortemente correlacionados com o fator de mobilidade calculado para todos os tratamentos (Figura 16).

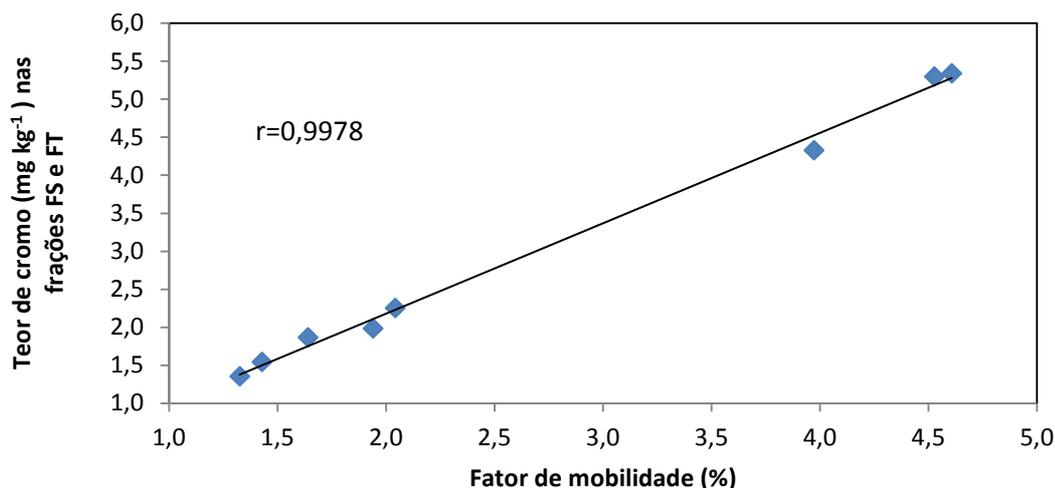


Figura 16. Correlação entre o teor de cromo nas frações FS+FT e o valor do fator de mobilidade para o solo da camada superficial.

5.2.2.2 Fração ligada à matéria orgânica

Essa fração é considerada menos disponível do que as frações solúvel e trocável. A utilização da solução de hipoclorito de sódio a quente para extração da fração orgânica nos protocolos de extração sequencial é recomendado para a completa remoção dos compostos de carbono da amostra. Os teores de cromo extraídos nessa fração dos tratamentos T4, T7 e T8 foram estatisticamente diferentes do valor da testemunha (Tabela 15) No tratamento T4, foi feita a maior adição de lodo, sendo o dobro do adicionado no tratamento T3; entretanto, a proporção do teor de cromo nessa fração é semelhante, para esses dois tratamentos (Figura 15). Nos demais os tratamentos, a extração pelo hipoclorito foi mais dependente do teor de cromo do solo e daquele adicionado pelos resíduos do que propriamente do conteúdo de matéria orgânica remanescente nos tratamentos, conforme pode ser observado nas Figura 17 e Figura 18.

A presença de grupos funcionais na MOS capazes de reagir com metais de transição para formação de complexos de esfera interna é um dos fatores que pode favorecer a associação do cromo à FMO nos tratamentos com a adição de lodo e de serragem cromada (McBride, 1994; Dick et al., 2009). A adição de lodo pode aumentar significativamente a proporção de

chromo associado à matéria orgânica e esta, contribuir para a baixa mobilidade do chromo no solo (Zupancic, 2009). Apesar de ser considerada uma fração de menor biodisponibilidade em comparação às frações solúvel e trocável (Song et al., 2009), é importante ressaltar que alterações no sistema que levem à mineralização ou outra alteração na condição da matéria orgânica do solo podem afetar a distribuição do chromo nos constituintes do solo e, conseqüentemente, sua mobilidade. Isso indica a necessidade do monitoramento de áreas com disposição de resíduos semelhantes aos avaliados neste estudo.

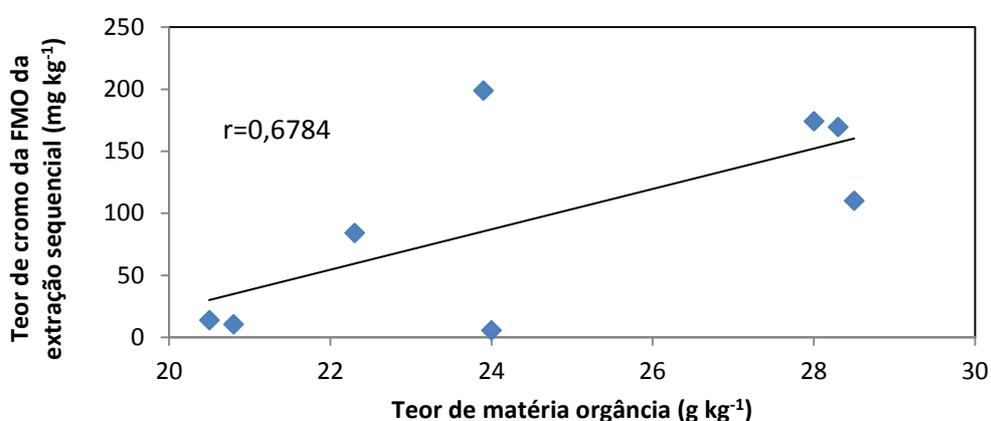


Figura 17. Correlação entre o teor de matéria orgânica do solo e o teor de chromo na FMO da extração sequencial.

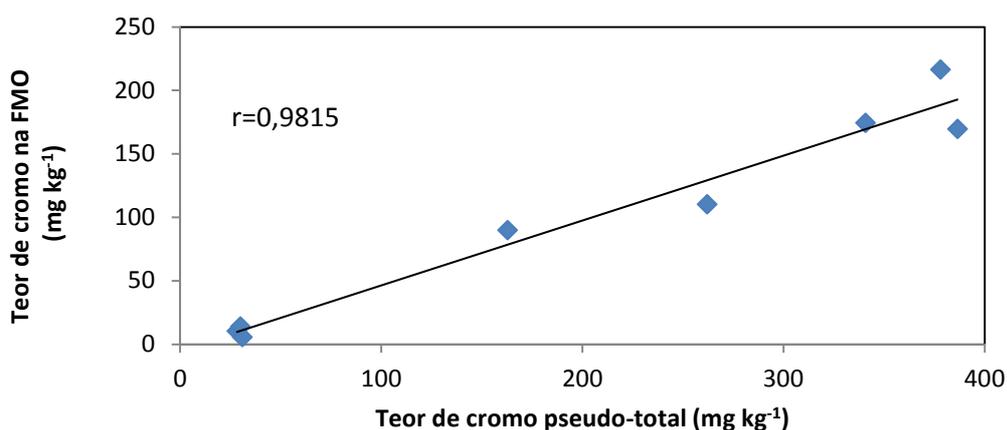


Figura 18. Correlação entre o teor de chromo pseudo-total do solo e o teor de chromo na FMO da extração sequencial.

5.2.2.3 Fração residual

Em todos os tratamentos, os maiores teores de cromo foram determinados na fração residual (Tabela 15 e Figura 15). Tóth (2005), em estudo da cinética de extração do cromo em solos indicou que a lenta reação de descomplexação do cromo dos compostos formados com as substâncias húmicas é um dos responsáveis pela dificuldade em extrair o cromo do solo. Isso pode contribuir para uma possível superestimação da fração residual. Além disso, também salienta que uma alta energia de ativação pode ser esperada para a reação de dessorção do cromo, devido a sua elevada força de ligação com os componentes do solo. Outros estudos referentes à extração sequencial também já evidenciaram que a fração residual é a que apresenta maior teor de cromo tanto em amostras de solo (Kalembkiewicz e Soco, 2002; Köleli, 2004; Garnier et al., 2006; Barajas-Aceves et al. 2007; Gonçalves, 2008; Elzinga e Cirimo, 2010; Favas et al., 2011), como de lodo (Nemati et al., 2009) e sedimentos (Pereira et al., 2007). No solo, o teor de cromo na fração residual, considerada imóvel, pode alcançar valores maiores que 80% do Cr total, mas a incorporação de matéria orgânica pela aplicação de lodo pode reduzir significativamente essa proporção (Kabata-Pendias, 2011).

A metodologia de fracionamento empregada não prevê a separação da fração oxídica, que corresponderia, nesse caso, ao cromo associado aos óxidos de ferro. Essa avaliação foi feita separadamente, conforme apresentado no item 5.1.2. A presença de goethita na fração argila pode possibilitar a formação de complexos estáveis com o cromo, impedindo sua extração nas fases anteriores (Charlet e Manceau, 1992; Kämpf e Curi, 2000). Assim, admite-se que a porção do cromo associada aos óxidos de ferro deve ter permanecido inalterada durante o processo de extração sequencial utilizado, estando, portanto, incluída na fração FR. Considerando-se a possível remoção de cromo ligado às frações FS e FT na quantificação da totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos, os teores de cromo das frações FS e FT foram descontados dos teores de cromo determinados no extrato de DCB. Além disso, os teores de cromo determinados no extrato de DCB foram descontados dos teores obtidos na FR. Esses valores são apresentados na Tabela 16, em

que foi calculada a proporção do teor de cromo da FR que corresponde aos teores de cromo associados aos óxidos de ferro (Cr Óxid/FR).

Tabela 16. Correção nos valores obtidos para cromo na FR descontados os valores correspondentes à fração dos óxidos de ferro

Tratamentos	Cr FR	Cr-Óxid. ¹	Cr FR _{ajustado} ²	(Cr-Óxid/FR) ³
	-----mg kg ⁻¹ -----			%
1(T)	20,9	12,1	8,86	58
2(NPK + Ca)	19,6	10,2	9,45	52
3(LC1 + PK)	98,4	64,5	33,9	66
4(LC2 + PK)	188,4	135,9	52,5	72
5(RC + NPK + Ca)	26,9	8,27	18,7	31
6(RC + LC1 + PK)	152,8	141,0	11,8	92
7(SC + NPK + Ca)	220,0	214,5	5,52	97
8(Cr _{min} + LC1 + PK)	209,4	165,1	44,3	79

¹ Teor de Cr da fração extraída por DCB (Tabela 6) menos o teor de Cr das frações FS e FT (Tabela 15)

² Teor de Cr da FR descontados os correspondentes teores associados aos óxidos de ferro pedogênicos.

³ Proporção do cromo da fração FR que corresponde a cromo associado a óxidos de ferro pedogênicos.

Nos tratamentos onde se observa uma proporção de cromo associado aos óxidos de ferro maior que 90%, deve-se considerar que a metodologia pode solubilizar outras formas de cromo que necessariamente ligadas aos óxidos de ferro, obtendo-se um baixo teor residual ajustado. A maior solubilização pode estar relacionada com o menor pH do solo observado nesses tratamentos (Tabela 7).

5.3 Estudo III – Extração e fracionamento químico de substâncias húmicas e interações com cromo

5.3.1 Distribuição do carbono

A distribuição do carbono nos compartimentos da MOS é apresentada na Tabela 17. Observa-se que o teor de carbono da fração C-

CBMP foi muito baixo comparativamente às demais frações e representou no máximo 6% do total de carbono da fração C-SHs, nos tratamentos T5 e T7. O carbono das SHs não foi influenciado pelos tratamentos. As frações de carbono relativas aos AH e AF igualmente não diferiram da testemunha e a relação C-AH/C-AF, menor que a unidade em todos os tratamentos, indica que formação de AF foi favorecida. A fração humina, correspondente à fração mais recalcitrante da MOS (Dick et al., 2009), representou entre 75 e 82% do carbono orgânico do solo.

O teor de C-CBPM contribuiu com 0,2 a 1,4% do carbono total do solo. O teor de C neste extrato corresponde a compostos hidrofílicos menores do que as estruturas de AHs e AFs, solúveis em meio ácido e que são principalmente oriundos da atividade microbiana e da exsudação das raízes (Potes et al., 2010). O tratamento 7 (SC + NPK + Ca) apresentou o maior teor de C-CBPM entre os tratamentos. Esse fato pode estar associado à forma e quantidade de carbono incorporado por esse resíduo (Tabela 4), uma vez que são empregados no processo produtivo de couros alguns compostos como ácidos orgânicos e aldeídos de baixo peso molecular.

Tabela 17. Distribuição do carbono nos diferentes compartimentos da MOS nas amostras de solo da camada superficial (0 - 20 cm)

Treatamento	C-CBPM	C-SHs	C-AF	C-AH	C-HU	C _{solo}
	----- g kg ⁻¹ -----					
1 (T)	0,023a	3,01ab	1,69ab	1,32a	9,06a	12,0ab
2 (NPK + Ca)	0,052a	2,73ab	1,57a	1,16a	10,1ab	11,8a
3 (LC1 + PK)	0,073ab	2,29a	1,80ab	0,51a	10,6abcd	13,0ab
4 (LC2 + PK)	0,112ab	2,99ab	1,92ab	1,08a	13,1d	16,2c
5 (RC + NPK + Ca)	0,148ab	2,42ab	1,68ab	0,74a	11,4abcd	14,0b
6 (RC + LC1 + PK)	0,073ab	3,50b	2,09ab	1,41a	12,8cd	16,4c
7 (SC + NPK + Ca)	0,216b	3,61b	2,25b	1,37a	12,6bcd	16,4c
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	0,167ab	3,21ab	2,23b	0,98a	10,4abc	13,8ab
CV(%)	60	24	13	31	10	6

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

5.3.2 Distribuição do cromo nas frações da MOS

Os valores das determinações de cromo nos extratos relativos aos diferentes compartimentos da MOS estão apresentados na Tabela 18. O teor de cromo associado a C-HU (Cr-HU) foi obtido pela solubilização do resíduo do fracionamento das substâncias húmicas pela metodologia EPA 3050b, que inclui o Cr ligado a óxidos (DCB); os valores de Cr-HU apresentados correspondem aos valores obtidos após a diminuição dos teores de cromo extraídos pelo método DCB (os teores de cromo retidos pelos óxidos de ferro pedogênicos).

Tabela 18. Distribuição do cromo nos diferentes compartimentos da MOS nas amostras da camada superficial (0 - 20 cm)

Treatamento	Cr-CBPM	Cr-SHs	Cr-AF	Cr-AH	Cr-HU	Σ^1	Cr solo
----- mg kg ⁻¹ -----							
1 (T)	1,25a	3,59a	2,15a	1,44a	9,3a	14,1a	28,2a
2 (NPK + Ca)	1,53a	4,17a	2,72a	1,45a	9,5a	15,2a	30,0a
3 (LC1 + PK)	9,0ab	28,5b	22,9b	5,56a	45,3b	82,7b	162,8b
4 (LC2 + PK)	23,4c	60,5c	43,1cd	17,4b	34,1b	118,1c	340,8c
5(RC + NPK + Ca)	1,18a	3,27a	2,52a	0,74a	11,3a	15,8a	31,0a
6 (RC + LC1 + PK)	15,2bc	57,1c	28,3bc	28,8bc	38,9b	111,3c	262,0bc
7 (SC + NPK + Ca)	8,57ab	05,8d	66,0e	39,8c	13,2a	127,6c	386,5c
8 (Cr _{min} +LC1+ PK)	18,51bc	70,4c	50,9de	19,5b	39,6b	128,5c	378,0c
CV(%)	42	19	25	34	22	18	26

¹ Σ (CrCBPM + CrCSHS + CrCHU).

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O somatório do teor de cromo das frações orgânicas representou entre 33 (T4) e 51% (T2, T3 e T5) do teor pseudo-total de cromo. Assim, consta-se que, à medida que aumenta o aporte de Cr pelos tratamentos, proporcionalmente menos Cr está associado à fração total das substâncias húmicas.

O teor de cromo extraído por solução ácida ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), que corresponde ao extrato CBPM (Cr-CBPM) foi afetado apenas pelos tratamentos onde ocorreu a aplicação de maior dose de lodo (T4), resíduo de carvão e lodo (T6) e lodo com adição de cromo mineral (T8). No tratamento T4, a dose de lodo aplicada foi a maior, seguida pelo T6. No T8, a adição de cromo na forma de sal inorgânico [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] pode ter contribuído para a alta extração pelo ácido. Além de dissolver compostos orgânicos não humificados, a solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ também desloca pelo efeito de massa do íons H^+ os íons metálicos trocáveis, ou seja, mais fracamente ligados adsorvidos às superfícies do solo. Assim, a fração Cr-CBPM pode ser considerada a mais lábil das frações obtidas pelo fracionamento da MOS. Não foi encontrada correlação significativa entre o teores de carbono obtidos no compartimento relativo a CBPM e seus respectivos teores de cromo. Essa observação é devida à metodologia que utiliza a solubilização do carbono em meio ácido e nem todo o cromo que passa para a fase líquida na separação da fração C-CBPM está necessariamente complexado em compostos de carbono.

O teor de carbono na fração correspondente às SHs foi pouco afetado pelos tratamentos (Tabela 17). Já o teor de Cr-SHs foi afetado pelos tratamentos com resíduos de curtume (Tabela 18). Pode-se destacar ainda que, à exceção do tratamento T6, onde os teores de Cr-AH e Cr-AF foram semelhantes, maior proporção do cromo está associado à fração C-AF. Embora essa observação não tenha sido acompanhada de aumento de mobilidade do metal no solo (Tabela 15), sugere uma atenção ao monitoramento da área, considerando-se que a fração C-AF pode formar complexos estáveis e solúveis, propiciando alguma mobilidade ao metal (Dick et al., 2009).

Os coeficientes de correlação calculados entre os teores de cromo e de carbono da fração SHs (Figura 19) e da fração AF (Figura 20) indicam a importância dos estudos da distribuição do cromo nos compartimentos da MOS, mesmo que nem todo cromo que permanece em solução em meio alcalino esteja necessariamente associado a compostos de carbono.

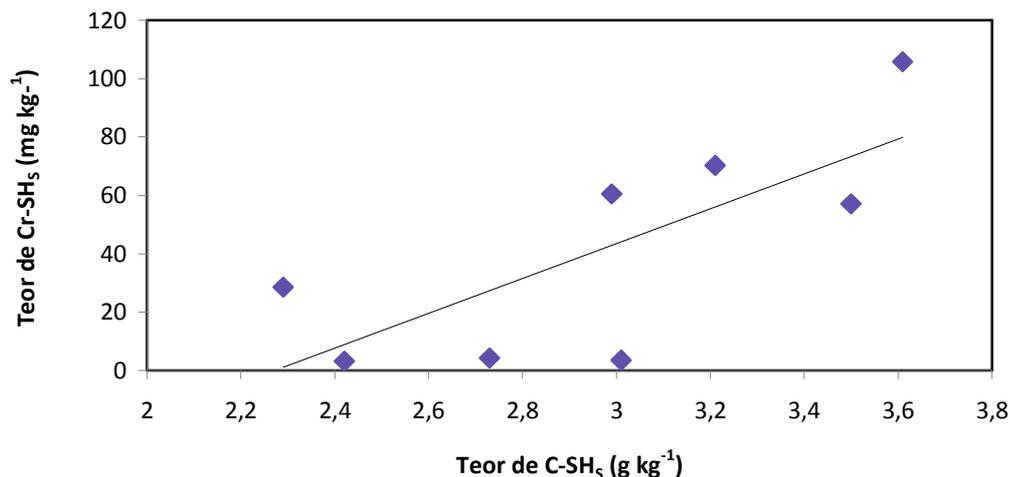


Figura 19. Correlação entre os teores de cromo e carbono relativos à fração SHs.

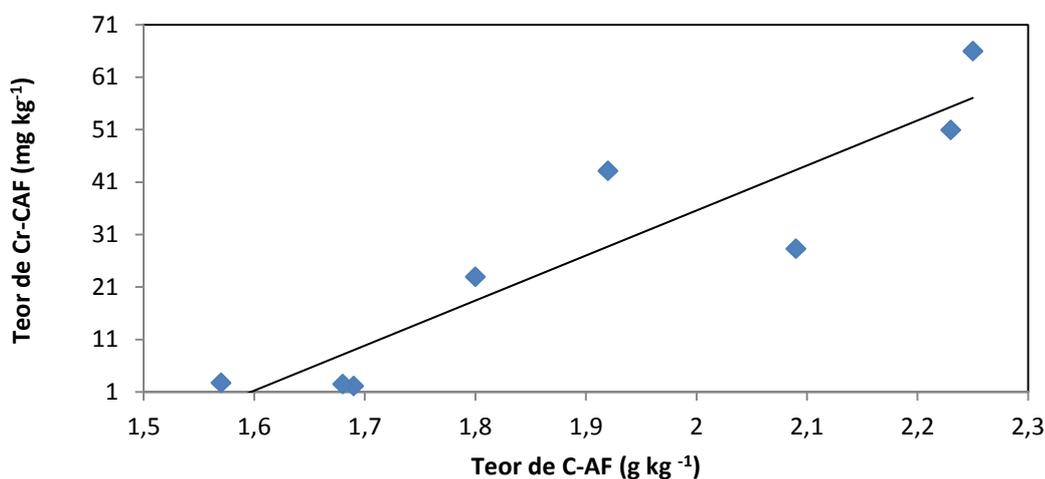


Figura 20. Correlação entre os teores de cromo e carbono relativos à fração AF.

O coeficiente de correlação entre o teor pseudo-total no solo e o teor de cromo na fração C-CBPM foi de 0,8328 (Figura 21 a), sendo que o componente que mais contribuiu para esse valor de foi o teor de cromo determinado na fração C-CBPM do tratamento T7 (SC + NPK + Ca). A serragem cromada aporta ao solo cromo fortemente ligado às substâncias dérmicas do couro, o que torna sua extração pela solução ácida diluída pouco eficiente. Suprimindo-se o tratamento T7 no cálculo da correlação entre o teor de cromo pseudo-total no solo e o teor de cromo na fração CBPM, o valor do coeficiente aumenta para 0,9745, conforme pode ser observado na Figura 21 b.

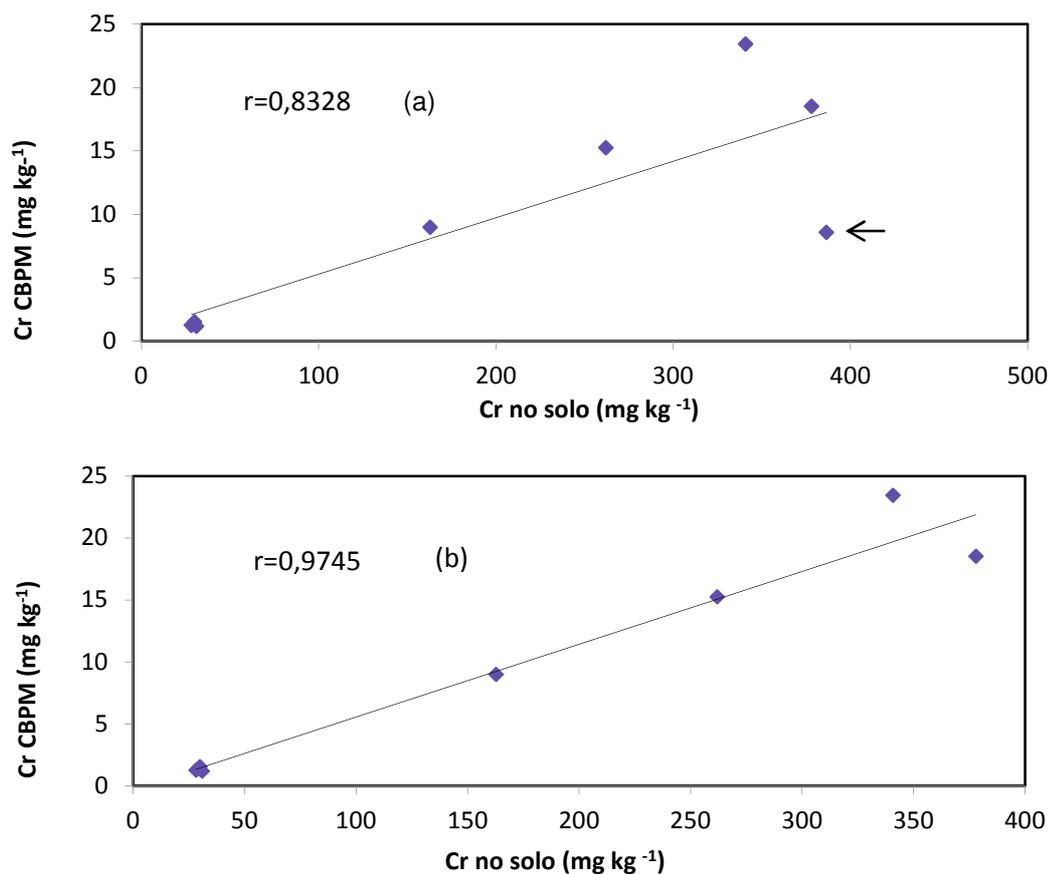


Figura 21. Correlação entre os valores de Cr pseudo total e Cr associado a CBPM incluindo (a) e excluindo (b) o Tratamento 7.

A distribuição do cromo nos extratos do fracionamento da MOS é apresentada na Figura 22. Observa-se que nos tratamentos sem adição (T1, T2, e T5) ou com menor adição (T3 e T6) de Cr, a maior parte do Cr associado às substâncias húmicas encontra-se na fração humina. Nos tratamentos que aportaram maiores doses de Cr (T4, T7 e T8), a maior proporção encontra-se na fração correspondente aos ácidos fúlvicos. Este aumento relativo na fração mais solúvel das SHs poderia ser justificado pelo fato de que parte da quantidade de cromo adicionada nestes tratamentos ainda não teria tido tempo de reação para associar-se às frações menos solúveis da matéria orgânica.

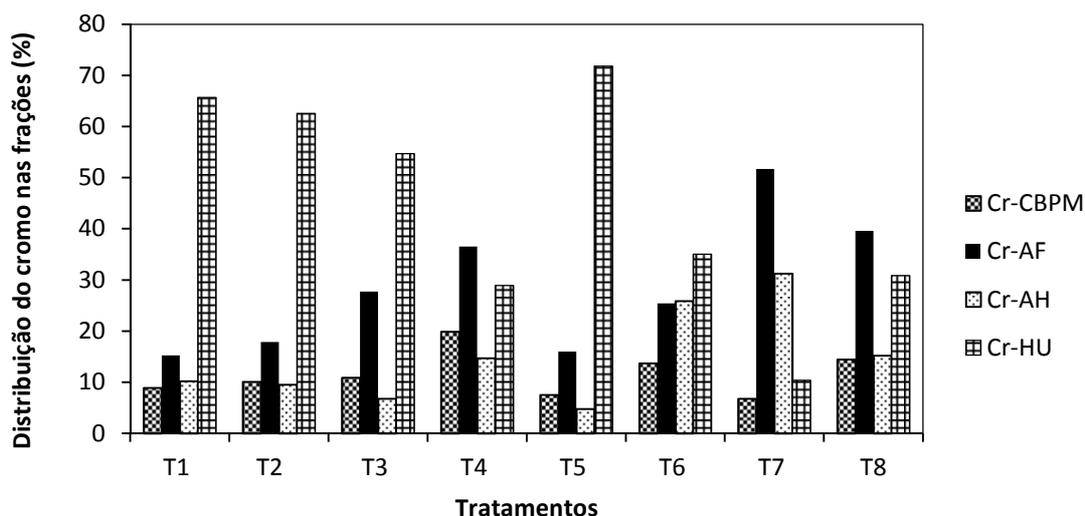


Figura 22. Distribuição do cromo nos extratos do fracionamento químico da matéria orgânica.

Foi observada alta correlação (Figura 23) entre os valores totais de cromo extraído no fracionamento da MOS (Cr-SH) (Tabela 18) com aqueles determinados na fração ligada à matéria orgânica da extração sequencial (Cr-FMO) (Tabela 15). O teor de cromo associado à matéria orgânica, avaliado pelas duas metodologias apresentou valores absolutos bastante próximos nos tratamentos T1, T2, T3, T5 e T6. Já para os tratamentos T4, T7 e T8, a metodologia de extração sequencial apresentou valores mais altos do que os obtidos no fracionamento da MOS. Nesses tratamentos, a ação oxidante do extrator da FMO pode ter contribuído para maior solubilização do cromo. No tratamento T4, a dose de lodo aplicada foi maior; no tratamento T7, parte do cromo associado às substâncias dérmicas da serragem cromada pode não ter sido extraído pelo fracionamento da MOS; e no tratamento T8, parte do cromo adicionado na forma de sal inorgânico pode ter sido precipitado nas condições de pH do fracionamento da MOS, não tendo sido recuperado na determinação de cromo da fração humina.

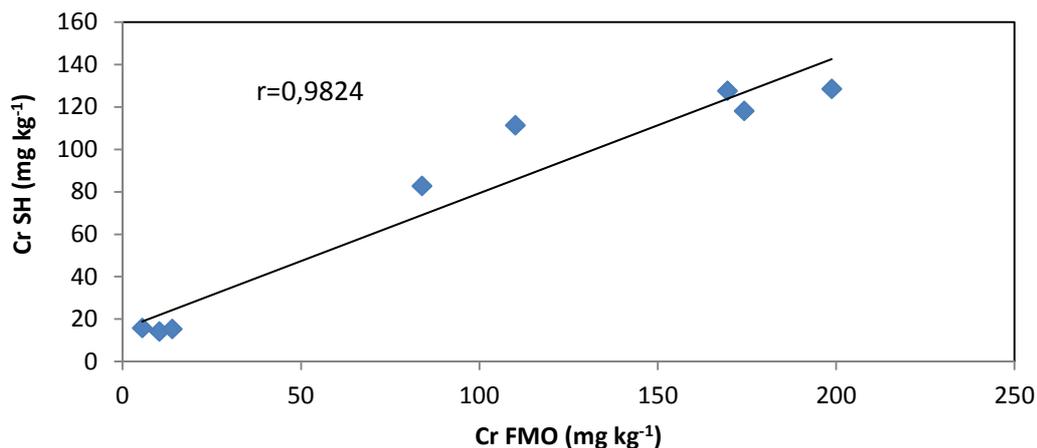


Figura 23. Correlação entre o teor de cromo da FMO da extração sequencial e da fração Cr-SH do fracionamento da MOS.

O somatório dos teores de cromo obtidos na extração sequencial foi maior do que o obtido no fracionamento da MOS, embora tenha sido observada uma alta correlação entre os valores obtidos pelas duas metodologias (Figura 24). A menor recuperação do cromo obtida pelo fracionamento da MOS pode ser devida às formas inorgânicas do cromo que não são solubilizadas no fracionamento da MOS, além da dificuldade em solubilizar e atomizar o cromo que foi precipitado em meio alcalino e deveria ser recuperado na análise da fração humina.

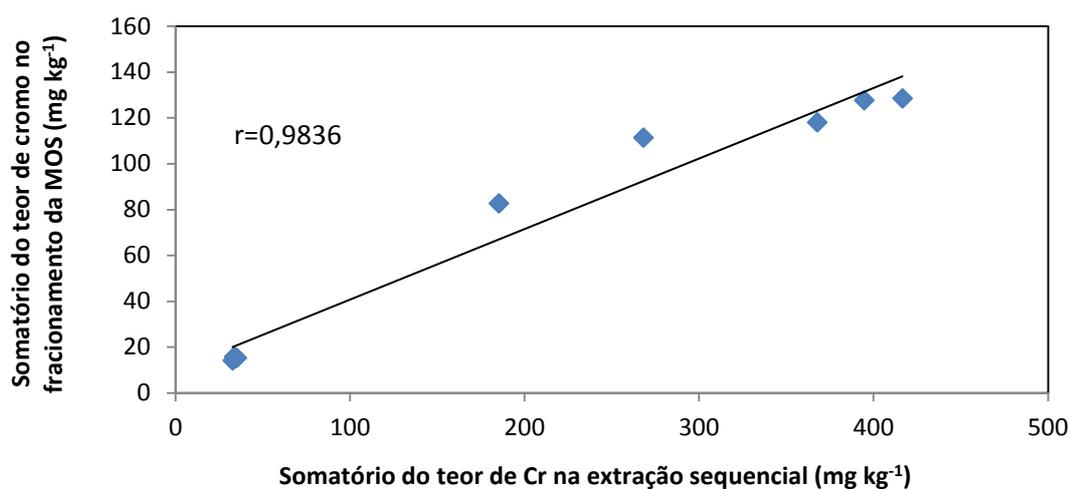


Figura 24. Correlação entre o somatório do teor de cromo obtido na extração sequencial e no fracionamento da MOS.

5.4 Estudo IV – Especificação de cromo na solução do solo

A especificação do cromo na solução do solo predita pelo programa computacional Visual MINTEQ, mostrou que as concentrações de cromo ligado aos ânions cloreto, nitrato, fosfato, sulfato, carbonato, bicarbonato e hidroxila foram muito baixas. Portanto, estas foram somadas e consideradas como “cromo inorgânico”. Em todas as espécies preditas pelo programa, o cromo se apresentou na forma Cr(III).

Os teores de carbono dissolvido na solução do solo foram inseridos no modelo como carbono inorgânico e carbono orgânico. Em todos os tratamentos, o carbono orgânico foi maior do que 94% do carbono total. A inserção do componente “carbono orgânico” no modelo não permite a identificação da natureza e/ou origem dos compostos, uma vez que o mesmo pode compor diversas substâncias orgânicas solúveis, como compostos orgânicos de baixo peso molecular, polímeros de constituição indefinida e produtos liberados por organismos e raízes (Costa, 2005). Assim, é aqui adotada a denominação “cromo orgânico” em referência às espécies preditas pelo modelo para a combinação do cromo com ligantes orgânicos. A Tabela 19 apresenta alguns parâmetros analíticos obtidos na caracterização da solução do solo. Os demais parâmetros constam no Apêndice 7

Tabela 19. Alguns componentes avaliados na solução do solo

Tratamento	CE ¹	pH	Cr _{total}	Cr(VI)	CT ²	Cl ³	CO ⁴
	$\mu\text{s cm}^{-1}$	-	--- $\mu\text{g L}^{-1}$ ---			----- mg L^{-1} -----	
1 (T)	132,3	4,87	11,90	n.d.	202,9	5,59	197,4
2 (NPK + Ca)	145,4	6,20	20,80	n.d.	183,6	9,96	173,7
3 (LC1 + PK)	146,5	6,18	57,50	n.d.	200,5	8,77	191,8
4 (LC2 + PK)	176,5	6,35	157,7	n.d.	161,3	9,58	151,8
5 (RC + NPK + Ca)	228,6	5,98	6,94	n.d.	209,2	9,73	199,5
6 (RC + LC1 + PK)	174,1	4,88	60,40	n.d.	238,3	3,91	234,7
7 (SC + NPK + Ca)	189,8	5,41	128,1	n.d.	231,8	10,17	221,7
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	151,3	6,08	270,3	n.d.	137,3	-5,86	131,5

n.d.- não detectado pelo método (LD=5 $\mu\text{g L}^{-1}$).

¹ Condutividade elétrica; ² C total; ³ C inorgânico; ⁴ Carbono orgânico.

A determinação da concentração de Cr(VI) na solução do solo não atingiu o limite de detecção do método empregado ($LD=5 \mu\text{g L}^{-1}$) em nenhum dos tratamentos. Esse resultado é confirmado pela especiação predita pelo programa Visual MINTEQ, que não prevê a formação de compostos de Cr(VI) na solução do solo em nenhum dos tratamentos.

A Tabela 20 apresenta o teor de cromo total obtido na solução do solo e a distribuição das formas de cromo previstas pelo programa como inorgânicas dissolvidas e ligadas à matéria orgânica.

O teor de Cr total da solução do solo aumentou com as quantidades deste elemento aplicadas pelos tratamentos, sendo maior nos tratamentos com maior dose de lodo de curtume (T4), com serragem cromada (T7) e Cr mineral (T8). Ao mesmo tempo, nestes tratamentos, a concentração de Cr em formas inorgânicas é maior que nas formas orgânicas, ocorrendo o inverso para os demais tratamentos. Este fato se reflete na distribuição relativa das frações prevista pelo modelo, conforme discutido a seguir.

As formas de cromo previstas pelo Visual MINTEQ na solução do solo e sua distribuição relativa são apresentadas na Tabela 21. As principais formas nas quais o Cr(III) ocorre em solução aquosa são: Cr^{+3} , $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})^{-4}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^{+}$ e sua distribuição é dependente do pH do meio (Palmer e Wittbrodt, 1991) e da presença de outros componentes do solo, como a MOS e a fração oxídica (Pantsar-Kallio et al., 2001). Observa-se entre as formas inorgânicas a presença de Cr complexado por OH na solução dos tratamentos que receberam este metal, em geral com maior participação das espécies $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$ e $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$. Como comentado anteriormente, estas espécies foram incluídas no somatório das frações inorgânicas de Cr em complexos solúveis, referido como Cr inorgânico.

Segundo a predição feita pelo software, a presença de cromo como íon livre (Cr^{+3}), embora não significativa em todos os tratamentos (média de 0,3% do dado de entrada como cromo total da solução do solo), atinge um valor máximo de 1,7% em relação ao teor total de cromo na solução, no tratamento 6. Neste tratamento foi observado o menor valor de pH tanto da solução (Apêndice 7) como do solo (Tabela 7), entre tratamentos com incorporação de resíduos. Essa maior acidez é possivelmente devida à menor

eficiência do lodo de curtume em neutralizar os efeitos do resíduo carbonífero, comparativamente ao calcário. Essa predição concorda com a baixa mobilidade estimada para este metal em todos os tratamentos, conforme abordado no item 5.2.

Tabela 20. Teor de cromo na solução do solo e distribuição em espécies inorgânicas e orgânicas previstas pelo programa Visual MINTEQ

Tratamento	Cromo total	Cromo inorgânico	Cromo orgânico
----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----			
1 (T)	11,9	< 0,1	11,8
2 (NPK + Ca)	20,8	0,25	20,5
3 (LC1 + PK)	57,5	22,6	34,7
4 (LC2 + PK)	157,7	128,0	29,6
5 (RC + NPK + Ca)	6,94	< 0,1	6,9
6 (RC + LC1 + PK)	60,4	19,4	40,9
7 (SC + NPK + Ca)	128,1	86,2	41,9
8 (Cr_{min} + LC1 + PK)	270,3	243,9	26,3

A Figura 25 apresenta a distribuição relativa das formas livre, inorgânicas e orgânicas do cromo na solução do solo, predita pelo programa Visual MINTEQ.

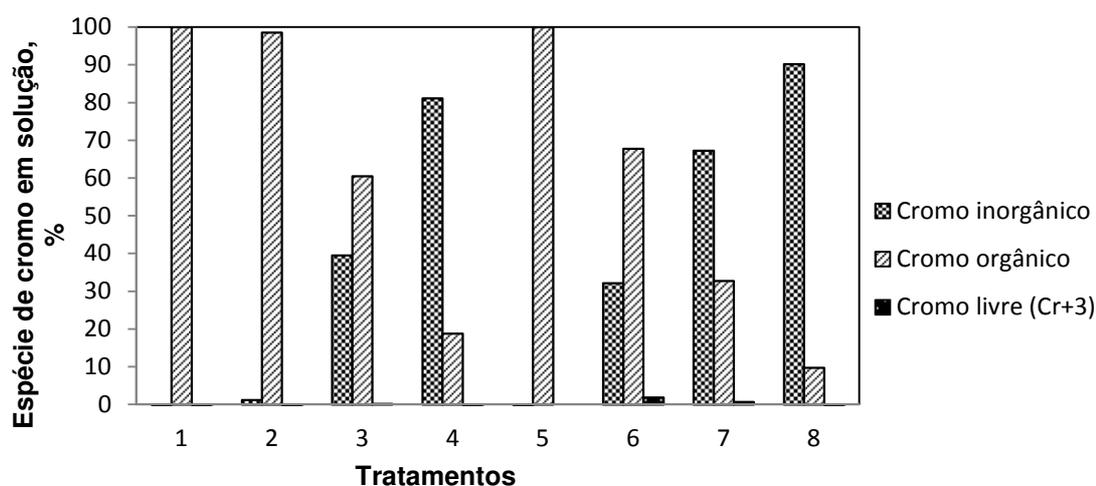


Figura 25. Especificação do cromo na solução do solo predita pelo programa Visual MINTEQ

Embora a ocorrência do cromo na forma do íon Cr^{+3} seja esperada em sistemas aquosos com pH menor que 3,0, uma pequena proporção dessa forma de cromo foi prevista para o tratamento T6, que apresentou o menor pH entre os tratamentos com incorporação de cromo. A forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ não foi prevista pelo programa, uma vez que as condições para sua ocorrência são valores de pH do meio bem maiores do que o observado na solução do solo dos tratamentos. A forma $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, prevista para uma estreita faixa de pH (6,3 a 6,8), foi observada em pequenas proporções em T3, T4 e T7, sendo que este último tratamento apresenta o pH fora dessa faixa e também o que apresentou a previsão de menor proporção dessa forma de cromo. A forma $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, prevista para a solução do solo dos tratamentos com incorporação de resíduo cromado (T3, T4, T6, T7 e T8), é esperada para uma faixa de pH entre aproximadamente 4 a 6, em que se situam os valores de pH da solução do solo desses tratamentos (Tabela 19). Observa-se que nos tratamentos com a incorporação de lodo de curtume a distribuição das espécies de cromo trivalente mais comumente presentes em solução aquosa (Palmer e Wittbrodt, 1991; Ajouyed et al., 2010) é diferente da testemunha (Tabela 21). A estimativa da distribuição relativa das espécies de Cr mostra que nos tratamentos sem adição de cromo (T1, T2 e T5) praticamente todo o cromo da solução se encontra em complexos orgânicos. Isto pode ser devido à baixa concentração de cromo total na solução, mantida pelo equilíbrio com as frações da fase sólida, configurando uma condição de estabilidade a longo prazo. Neste caso, pode-se ainda considerar que a fração solúvel da matéria orgânica do solo é suficiente para complexar o cromo da fração solúvel. Nota-se, pelos dados da Tabela 19, que a razão C orgânico solúvel / Cr solúvel total é de $16,6 \times 10^3$, $8,4 \times 10^3$ e $28,7 \times 10^3$ para os três tratamentos citados, respectivamente.

Os tratamentos com a menor dose de lodo de curtume e, portanto, menor aporte de cromo (T3 e T6), mostraram um significativo aumento de cromo na solução, com predomínio da fração cromo orgânico; porém, a fração cromo inorgânico aumentou para aproximadamente 39 e 32% nestes dois tratamentos, respectivamente. Para estes dois tratamentos, a razão C orgânico solúvel/Cr solúvel total é de aproximadamente $3,3 \times 10^3$ e $3,9 \times 10^3$, respectivamente.

Tabela 21. Distribuição relativa (%) das espécies de cromo previstas pelo programa Visual MINTEQ

Tratamento	$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$	CrOH^{+2}	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{+4}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Cr^{+3}	$\text{Cr}(\text{OH})_2^{+1}$	Outras ¹	Cr orgânico
1 (T)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	99
2 (NPK + Ca)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	98
3 (LC1 + PK)	5	16	1	6	<1	10	<1	58
4 (LC2 + PK)	38	14	3	12	<1	13	<1	18
5 (RC + NPK + Ca)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	99
6 (RC + LC1 + PK)	1	25	4	<1	2	<1	<1	67
7 (SC + NPK + Ca)	25	28	10	<1	<1	3	<1	32
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	60	14	5	4	<1	<1	<1	9

Os tratamentos com maiores adições de cromo (T4, T7 e T8), apresentam os maiores teores na solução, correspondendo a aproximadamente 81, 67 e 90%, respectivamente. Esta predominância da fração de cromo em complexos inorgânicos poderia ser explicada pelas quantidades relativamente menores de matéria orgânica solúvel, insuficientes para complexar a maior parte do cromo solúvel nesta época de avaliação. Esta hipótese é amparada pelos valores da razão C orgânico solúvel / Cr solúvel total, de $0,96 \times 10^3$, $1,7 \times 10^3$ e $0,49 \times 10^3$ para os tratamentos T4, T7 e T8, respectivamente. Observa-se que o tratamento T8, com a menor razão de todos (490), tem o maior valor para a fração cromo inorgânico e, conseqüentemente, menor para a fração cromo orgânico.

A concentração dos elementos-traço na solução do solo está relacionada com a sua mobilidade e disponibilidade. Embora a composição da solução do solo seja constantemente alterada (Wolt, 1994), alguns elementos, como Cd, Ni e Zn, predominam nesse ambiente na forma de íons livres (Silveira, 2002; Costa 2005). O comportamento do cromo, no entanto, é diferenciado destes cátions divalentes. Sendo tipicamente um ácido duro, apresenta uma tendência em se ligar a ânions como PO_4^{-3} , CO_3^{-2} e NO_3^- , e ligantes orgânicos, e conseqüentemente, sua concentração na forma livre é muito reduzida, o que confirma sua baixa mobilidade, constatada pelos índices avaliados no solo com a incorporação de resíduos.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

a) na camada superficial (0-20 cm), os tratamentos com a aplicação de lodo de curtume mantiveram o efeito no pH do solo semelhante ao obtido no tratamento com adição calcário, enquanto que na camada subsuperficial (20-50 cm) o efeito de aumento de pH e de cátions básicos e diminuição do Al^{3+} trocável só é significativo para a maior dose de lodo aplicado;

b) as relações Fe_o/Fed e Fed/Fet não foram significativamente afetadas pelos tratamentos, embora a relação Fed/Fe_o tenha indicado uma possível influência da oxidação da pirita na alteração da cristalinidade dos óxidos de ferro, a longo prazo, nos tratamentos com adição de resíduo carbonífero;

c) em nenhum dos tratamentos, a adição dos resíduos mostrou alterações nas concentrações de cromo determinadas nas camadas subsuperficiais, indicando a imobilização do metal na camada superficial, onde os resíduos foram incorporados;

d) não foi detectada a forma hexavalente de cromo $[Cr(VI)]$ no solo em nenhum dos tratamentos, nas três profundidades avaliadas;

e) a maior parte do cromo adicionado ao solo pelos resíduos encontra-se nas frações orgânica, oxídica e residual, indicando a baixa mobilidade deste metal;

f) os tratamentos com adição da maior dose de lodo, disposição conjunta de resíduo de carvão e lodo de curtume, adição de serragem cromada e disposição de lodo de curtume com cromo na forma de sal inorgânico apresentaram redução de cromo ligado à fração humina, e aumento do mesmo na fração ligada aos ácidos fúlvicos;

g) a especiação do cromo na solução do solo mostrou a predominância deste metal complexado por ligantes orgânicos nos tratamentos sem sua adição e complexado por ligantes inorgânicos, principalmente OH^- , nos tratamentos com maior aporte deste metal ao solo;

h) o modelo de especiação de solução do solo previu pequena ocorrência da espécie Cr^{+3} livre somente em tratamento com pH menor que 5,0.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) **Classificação de resíduos sólidos**, NBR 10.004, Rio de Janeiro, 2004.

ABQTIC (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro). **Guia Brasileiro do Couro**, Estância Velha:ABQTIC, 2010.

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. São Paulo: Edgar Blücher, 1973. v. 2.

ABREU JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, F. C. Carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e enxofre em solos tratados com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 769-780, 2002.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S, Análise química de solos para metais pesados. In: ALVAREZ et al. (Ed.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, v. 2, p. 645-692, 2002.

ADAMS, F. Soil solution. In: CARSON, E.W. (Ed.) **The plant root and its environment**. Charlottesville, University Press of Virgínia, 1976.

ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A; Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em latossolos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, p.567-572, 2001.

ALI, I.; ABOUL-ENEIN, H. Y. Speciation of arsenic and chromium metal ions by reversed phase high performance liquid chromatography. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, p. 275–278, 2002.

AJOUYED, O. et al. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 174, p. 616-622, 2010.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. R.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. (Ed.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, v. 4, p. 1-42, 2005.

ALLEONI, L. R. F.; SILVEIRA, M. L. A.; CHANG, A. C. Sequential fractionation of sewage sludge and metal salt-amended Oxisols. In: SUSTAINABLE LAND APPLICATION CONFERENCE, Lake Buena Vista, 2004. **Abstracts**. Lake Buena Vista, University of Florida, 2004. p. 81.

ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQA2 /Prodefa: A geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.0 user's manual.** Athens: Environmental Protection Agency, 1991. 107 p. (EPA/600/3-91/021)

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils.** 2nd ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution.** 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1997. 395p

ALMEIDA, P. S. G. **Acidificação experimental em materiais estéreis de área de mineração de carvão.** 1999. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 9-16, 1997.

APTE, A. D. et al. Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 121, p. 215-222, 2005.

AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A., Crescimento e acúmulo de cromo em alface cultivada em dois latossolos tratados com CrCl₃ e resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 225-235, 2000.

ARIAS, M., BARRAL, M. T., MEJUTO, J. C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, p. 1081-1088, 2002.

ARUNACHALAM, J. et al. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, Oxford, v. 181, p. 147-159, 1996.

BARAJAS-ACEVES, M.; CORONA-HERNANDEZ, J.; RODRIGUEZ-VAZQUEZ, R. Chromium fractionation in semi-arid soils amended with chromium and tannery sludge. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 146, p. 91-97, 2007.

BASEGIO, T. M. **Estudo da utilização da cinza da serragem de couro curtido ao cromo para obtenção de materiais refratários.** 1997. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

BARTLETT, R. J. Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. **Environmental Health Perspectives**, v. 92, p. 17-24, 1991.

BARTLETT, R. J.; KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, n. 4, p. 379-383, 1976.

BEDNAR, A. J.; KIRGAN, R. A.; JONES, W. T. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC-ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 632, p. 27-34, 2009.

BENJAMIN, M. M.; LECKIE, J. O. Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. **Journal Colloid Interface Science**, Oxford, v. 79, p. 209-221, 1982.

BERROW, M. L.; MITCHELL, R. L. Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons. **Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences**, Edinburgh, v. 71, p. 103-121, 1980.

BIANCHIN, L. **Uso de modificadores químicos permanentes na determinação de cádmio em suspensão de carvão por GF AAS convencional e de alta resolução**. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2005.

BIDDAPPA, C. C., CHINO, M., KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two Japanese soils. **Plant Soil**, The Hague, n. 66, p. 299-316, 1982.

BINI, C.; MALECI, L.; ROMANIN, A. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 96, p. 194-202, 2008.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, Birkenfeld, v. 277, p. 1-18, 2004.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Cristal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

BROOKES, P. C. The use of microbial parameters in soil pollution by heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v.19, p. 269-279, 1995.

CANDELARIA, L. M.; CHANG, A. C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate end sewage sludge treated soil systems. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, p. 722-732, 1997.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas, Instituto Agrônomo, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R. "Acid extractable" metal concentrations in solid matrices: a comparison and evaluation of operationally defined extraction procedures and leaching tests. **Talanta**, Oxford, v. 75, p. 1338-1347, 2008.

CARY, E. E.; ALLOWAY, W. H.; OLSON, O. E. Control of chromium concentrations in food plants. II. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 25, n. 2, p. 305-309, 1977.

CARUSO, J. A.; MONTES-BAYON, M. Elemental speciation studies-new directions for trace metal analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 56, p. 148-163, 2003.

CASTILHOS, D. D. **Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo**. 1998. 160f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 5, p. 228-232, 1999.

CEC (Council of the European Communities). Council directive on the protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. **Official Journal of the European Communities**, n.181, v. 29, p. 6 -12. 1986.

CHANG, A. C.; WARNEKE, J. W.; PAGE, A. L. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p. 87-91, 1984.

CHANG, A. C. et al. **Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed water and sewage sludge applications in agriculture**. Geneva: World Health Organization, 2002. 94p.

CHAO, T.T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 225-232, 1983.

CHARLET, L.; MANCEAU, A. A. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, Birkenfeld, v. 148, p. 443-458, 1992.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 25 de maio de 2009.

COSTA, N. C. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós- Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente In: MEURER, E.J(Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 213 – 250.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 140, p. 308-315, 2007.

DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 603-611, 1998.

DICK, D. P. et al. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Parte II. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1-67.

DÍEZ, M. et al. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. **Science of the Total Environment**, Oxford, v. 407, p. 4622-4632, 2009.

DREISS, S. J. Chromium migration through sludge-treated soils. **Ground Water**, Dublin, v. 24, p. 312-321, 1986.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” - a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**. Boston, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

ELKHATIB, E. E.; HERN, J. L.; STALEY, T. E. A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, n. 3, p. 578-583, 1987.

ELCI, L. et al. Selective extraction of chromium(VI) using a leaching procedure with sodium carbonate from some plant leaves, soil and sediment samples. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 173, p 778-782, 2010.

ELZINGA, E. J.; CIRMO, A. Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in chromite ore processing residue (COPR), **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 183, p. 145-154, 2010.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa-SPI, 1999. 412 p.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry : an integrative approach**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003, 534 p.

ESSINGTON, M. E.; MATTIGOD, S. V. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 350-356, 1991.

FAVAS, P. J. C. et al. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 111, p. 160-171, 2011.

FELT, D. R.; BEDNAR, A. J.; GEORGIAN, T. The effects of grinding methods on metals concentrations in soil. **Talanta**, Oxford, v. 77, p. 380-387, 2008.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Roessler – Departamento de Laboratórios – Divisão de Química. **Determinação de cromo hexavalente em solos, sedimentos, lodos e resíduos sólidos** – Procedimento. Porto Alegre, 2010. 14 p.

FERREIRA, A. S. **Efeitos da adição de resíduos de curtume e carbonífero nas plantas e no solo**. Porto Alegre, 1998 104f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

FERREIRA, A. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 4, p.755-763, 2003.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

GAIVIZZO, L. H. B. **Potencial poluidor de solo e água por rejeitos carboníferos**. Porto Alegre, 1997. 143f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

GAIVIZZO, L. H. B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial**. 2001. 123 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GAIVIZZO, L. H. B. et al. Potencial poluidor de rejeitos carboníferos. II- Efeitos da recuperação com camadas de solo sobre as plantas e a população microbiana. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 32, n. 6, p. 955-961, 2002.

GARCÍA-SÀNCHEZ, J.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **The Science of Total Environment**, Oxford, v. 242, p.179-188, 1999.

GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 140, p. 60-68, 2007.

GARNIER, J. et al. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 88, p. 206-209, 2006.

GE, Y.; MURRAY, P.; HENDERSHOT, W. H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 107, p. 137-144, 2000.

GILLMAN, G. P.; BELL, L. C. Soil solution on weathered soils from tropical North Queensland. **Australian Journal of Soil Research**, Australia, v.16, p. 66-77, 1997.

GOMES, P. C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-amarelo**. Viçosa, UFV, 1996. 161f. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

GÓMEZ, V.; CALLAO, M. P. Chromium determination and speciation since 2000. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25, p. 1006-1015, 2006.

GONÇALVES, F. de A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. Campinas, 2008. 189 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2008.

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq**, ver.3.0, KTH. Stockolm, Sweden: Department of Land and Water Resources Engineering, 2011.

HAGENDORFER, H.; GOESSLER, W. Separation of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-selective detector. **Talanta**, Oxford, v. 76, p. 656-661, 2008.

HAN, F. X. et al. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances in Environmental Research**, London, v. 8, p. 113-120, 2003.

HASS, A.; FINE, P. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials - a critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 40, p. 365-399, 2010.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Advances in Agronomy**, Madison, v. 55, p. 219-263, 1995.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 47, p. 47-51, 1983.

HELMKE, P. A.; SALAM, A. K.; LI, Y. Measurement and behavior of indigenous levels of the free-hydrated cations of Cu, Zn and Cd in the soil-water system. In: **PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE**

BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS: CONTAMINATED SOILS. [Anais...]. [S.l.], 1995. Capítulo VIII (CD-ROM).

HOINACKI, E; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. **Manual básico de processamento do couro.** Porto Alegre: SENAI - RS, PADCT/CNPq, 1994.

HU, G.; DEMING, R. L. Speciation of bio-available chromium in soils by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 535, p. 237-242, 2005.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p.1139-1147, 2003.

JAKUBOWSKA, M. Hybrid signal processing in voltammetric determination of chromium(VI). **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 176, p. 540-548, 2010.

JANOŠ, P. Separation methods in the chemistry of humic substances. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 983, p. 1-18, 2003.

KABALA. C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3rd ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534p.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, p. 143-149, 2004.

KALEMBKIEWICZ, J.; SOCO, E. Investigations of sequential extraction of chromium from soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, v. 11, p. 245-250, 2002.

KAMPF, N; SCHWERTMANN, U. The 5M – NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clay and Clay Minerals**, Boulder, v. 30, p. 401-408, 1982.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed) **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 107-138, 2000.

KHAN, A. A.; MUTHUKRISHNAN, M.; GUHA, B. K. Sorption and transport modeling of hexavalent chromium on soil media. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 174, p. 444-454, 2010.

KHAN, D. H.; FRANKLAND, B. Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 70, p. 335-345, 1983.

KÖLELI, N. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, p. 1473-1478, 2004.

KOLOMAZNIK, K. et al. Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 160, p. 514-520, 2008.

KONRAD, E. E.; CASTILHOS, D. D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 257-265, 2002.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, New York, v. 107, p. 263-283, 2000.

KRAY, C.H. **Efeitos da aplicação e reaplicação de resíduos carbonífero e de curtume no solo e nas plantas**. 2001. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

KRAY, C. H. et al. Tannery and coal mining waste disposal on soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2877-2882, 2008.

KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. **Waste Management**, Madison, v. 28, p. 215-225, 2008.

LABANOWSKI, J. et al. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. Citrate. **Environmental Pollution**, London, v. 152, p. 693-701, 2008.

LEITA, L. et al. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. **Environmental Pollution**, London, v. 157, p. 1862-1866, 2009.

LI, Z.; SHUMAN, L. M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, p. 656-666, 1996.

LIU, W. et al. Bioenergetics and DNA alteration of normal human fibroblasts by hexavalent chromium. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 29, p. 58-63, 2010.

LOGAN, T. J.; CHANEY, R. L. Metal. In: PAGE, A. L. et al. (Ed). **Utilization of municipal wastewater and sludge on land**. Riverside: University of California, 1984. p. 235-326.

LÓPEZ-MOSQUERA, M. E.; MOIRÓN, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertilizer for grasslands in Northwest Spain: heavy metal level in the soil and plant. **Resource, Conservation and Recycling**, Madison, v. 30, p. 95-109, 2000.

MA, Y. B.; UREN, N. C. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, p. 157-168, 1998.

MARÍN, A.; LÓPEZ-GONZÁLVIZ, A.; BARBAS, C.; Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound: Application to heavy metal study in mud and soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 442, p. 305-318, 2001.

MARTENDAL, E.; MALTEZ, H. F.; CARASEK, E. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 161, p. 450-456, 2009.

MARTINES, A. M.; ANDRADE, C. A.; CARDOSO, E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, p. 1149-1155, 2006.

MARTINS, V. **Eficiência agronômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento**, 2009. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MATOS, W. O. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 1450-1454, 2008.

McBRIDE, M. B.; BLASIAK, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an Acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 43, p. 866-870, 1979.

McBRIDE, B.M. **Environmental chemistry of soils**. N. York: Oxford University Press, 1994, 466 p.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Behavior of metals in soils. Washington: USEPA, 1992. p. 25 (**Ground Water Issue**, EPA/540/S-92/018).

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: **National Conference on Clays and Clay Minerals**, 7. Washington, 1960. Proceedings. Washington: National Academy Science and Natural Research, 1960. p. 317-327.

MERDY, P.; GHARBI, L. T.; LUCAS, Y. Pb, Cu and Cr interactions with soil: sorption experiments and modeling. **Colloids and Surfaces A:**

Physicochemical and Engineering Aspects, Amsterdam, v. 347, p. 192-199, 2009.

MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiological Reviews**, Baltimore, v. 49, n.2, p.163-239, 1969.

MEURER, E.; ANGHINONI, I. A solução do solo. In: MEURER, E.J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 91 – 113.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry**, 2nd. ed., Ellis Horwood: Chichester, 1993, 233p.

MONTEIRO NETO, M. A. B. et al. Frequency of chromosomal aberrations in peripheral lymphocytes of tannery workers in Brazil. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 29, p. 3-6, 2010.

MOREIRA, F. M. S; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2ed. Rev. e Amp. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.

MOREIRA, M.V.; TEIXEIRA, R.C. **Estado da arte tecnológica em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003. 242p. (Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS). (Doc.F/26).

NARIN, I. et al. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 136, p. 579-584, 2006.

NELLESEN, J. E.; FLETCHER, J. S. Assessment of published literature on the uptake, accumulation and translocation of heavy metals by vascular plants. **Chemosphere**, Oxford, v. 27, p. 1669-1680, 1993.

NEMATI, K; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge - comparison of two sequential extraction procedures. **Microchemical Journal**, New York, v. 91, p. 227-231, 2009.

NOBLE, A. D.; HUGHES, J. C. Sequential fractionation of chromium and nickel from some serpentinite-derived soils from the eastern Transvaal. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 1963-1973, 1991.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, p. 581-593, 2001.

OLIVER, M. A. Soils and human health: a review. **European Journal Soil Science**, Spain, v. 48, p. 573-592, 1997.

PALMER, C. D.; WITTBRODT, P. R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 92, p. 25-40, 1991.

PANICHEV, N.; MANDIWANA, K.; FOUKARIDIS, G. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Cr(VI) in soil after leaching of Cr(VI) species with carbon dioxide. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 491, p. 81-89, 2003.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J.; **Handbook of soil analysis-mineralogical, organic and inorganic methods**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, 993p.

PANTSAR-KALLIO, M.; REINIKAINEN, S.; OKSANEN, M. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 439, p. 9-17, 2001.

PARKER, D. R.; CHANEY, R. L.; NORWELL, W. A. Chemical equilibrium models: applications to plant nutrition research. In: LOEPPERT, R. H. (Ed.). **Chemical equilibrium and reactions models**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 163-200. (Special Publication, 42).

PEREIRA, J. C. et al. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1249-1255, 2007.

PICKERING, W. F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. **CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Boca Raton, v. 11, p. 233-266, 1981.

POLETO, N.; GROHS, D. S.; MUNDSTOCK, C. M. Flutuação diária e estacional de nitrato e amônio em um Argissolo Vermelho Distrófico típico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1619-1626, 2008.

POMBO, L. C. A. **Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da disponibilidade de Cd no solo**. 1992. 84f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.

POPOVIC, A.; DJORDJEVIC, D.; POLIC, P. Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes. **Environment International**, Madison, v. 26, p. 251- 255, 2001.

POTES, M. L. et al. Matéria orgânica em Neossolos de altitude: influência da queima da pastagem e do tipo de vegetação na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 23-32, 2010.

PUY, J. et al. Conditional affinity spectra underlying NICA isotherm. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 347, p.156-166, 2009.

QUIAN, J. et al. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, New York, v. 91, p. 309-315, 1996.

QUADRO, M.S. **Alterações no solo causadas por aplicações sucessivas de resíduos de curtume e carbonífero e a degradabilidade dos resíduos de curtume**, 2008. 179f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RAIJ, B. et al. **Análise química para a avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001, 285p.

REIS, T. C. **Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl₂ e biossólido**. Piracicaba: ESALQ, 2002. 102 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola de Agronomia "Luis de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

REISENAUER, H. M. Chromium. In: PAGE, A.L. (ed). **Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties**. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 1001-1069.

RIBEIRO FILHO, M. R. et al. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 453-464, 1999.

RIBEIRO, A. I. et al. Produção operacional de equipamentos na recomposição topográfica de áreas degradadas por exploração mineral na floresta nacional do Jamari, estado de Rondônia, Brasil. **Engenharia Ambiental - Pesquisa e Tecnologia**, Espírito Santo do Pinhal, v. 1, n. 1, p. 65-72, 2004.

RICHARDS, B. K. et al. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. **Environmental Pollution**, New York, v. 99, p. 365-377, 1998.

ROBERTS, J. A.; DANIELS, W. L.; BELL, J. C. Early stages of mine soil genesis as affected by top-soiling and organic amendments. **Soil Science**, Baltimore, v. 52, n. 3, p.730-738, 1988.

RODELLA, A. A. **Introdução à especiação iônica em solução aquosa**. Piracicaba: FAELQ, 2006. 141 p.

RODRIGUES, A. L. M. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: **CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO**, 22. 1993, Porto Alegre. Boletim. Porto Alegre: FEPAM, 1993. 14p.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S. M. (Ed.) **Toxic metals in soil-plant system**. Chichester: John Wiley, 1994, p. 63-152.

SANCHEZ, A. G.; MOYANO, A.; MUNEZ, C. Forms of cadmium, lead and zinc in polluted mining soils and uptake by plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Spain, v. 30, p. 1385-1402, 1999.

SAYGI, K. O. et al. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 153, p. 1009-1014, 2008.

SBCS – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10ed. Porto Alegre: SBCS: NRS: UFRGS, 2004. 400p.

SCHUMAN, G. E.; POWER, J. F. Topsoil management on mined lands. **Journal of Soil Water Conservation**, Washington, v. 36, p. 77-85, 1981.

SCHWERTMANN, U. Die fraktionierte extraction der freien eisenoxide in boden, ihre mineralogischen fomen und ihre entstehungsweisen, **Zeitung Pflanzenernähr dung Bodenkontrolle**, Weinheim, v. 84, p. 194-204, 1959.

SCHWERTMANN, U. Differeziierung der eisenoxide des bodens durch photochemische extraction mit saurer ammoniumoxalate-lösung, **Zeitung Pflanzenernähr dung Bodenkontrolle**, Weinheim, v. 105 p. 194-202, 1964.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hidroxides. **Nature**, London, v. 212, n. 5062, p. 645-646, 1966.

SCP (Secretaria da Coordenação e Planejamento). **Atlas sócio-econômico do Rio Grande do Sul: Economia**. Disponível em <<http://www.scp.rs.gov.br/atlas/atlas.asp?menu=288> Acesso em : 30 agosto 2009.

SELBACH, P. A. et al. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. **Revista do Couro**, Estância velha, v. 17, n. 79, p. 51-62, 1991.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 56, p. 415-423, 1992.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, p. 11-22, 1985.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E.J(Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 63-83.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1385-1391, 2008.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com bio sólido**. Piracicaba : ESALQ, 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M. L. A.; CHANG, A. C.; ALLEONI, L. R. F. Effect of pH and Cd distribution in Oxisols amended with biosolid. In: **ASA/CSSA/SSSA ANNUAL MEETING**, Denver, 2003, 338p.

SIQUEIRA, J. O. et al. **Microrganismos e processos biológicos no solo: perspectiva ambiental**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994. 142p.

SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 2004. 202 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SONG, Y.C. et al. The immobilization of heavy metals in biosolids using phosphate amendments - Comparison of EPA (6010 and 3051) and selective sequential extraction methods. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 167, p. 1033-1037, 2009.

SOUZA, R. A. S. **Metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em solos após dois anos da aplicação de composto de lixo e lodo de esgoto**. 2009. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SSSA. Soil Science Society of America. **Glossary of soil science terms**, Madison: SSSA, 1997. 341p.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego : Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.

SPOSITO, G.; MATTIGOD, S. V. **Geochem: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems**. Riverside: The Kearney Foundation of Soil Science/University of California, 1980. 92p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**, Wiley: New York, 1982, 443 p.

STOMBERG, A. L.; HEMPHILL, D. D.; VOLK, V. V. Yield and elemental concentration of sweet corn grown on tannery waste-amended soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p. 162-166, 1984.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters**. New York: John Wiley, 1981. 780p.

SWAINE, D. J. Why trace elements are important. **Fuel Processing Technology**, North Ryde, v.65/66, p.1-33, 2000.

SWAINE, D. J.; MITCHELL, R. L. Trace elements distributions in soil profile. **Journal Soil Science**, Oxford, v, 11, p. 347-367, 1960.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (ed). **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods**. Madison:SSSA, 1996. p. 1001-1069. (Book series, 5).

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2 ed Porto Alegre: Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)

TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. **Meio ambiente e carvão**. Porto Alegre: FINEP / CAPES / PADCT / GTM / PUC RS/UFSC/FEPAM 2002. (Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental 2).

TEIXEIRA, J. A. O. S. **Descarte de resíduo de curtume no solo**. 1981. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1981.

TEMPLETON, D. M. et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. **Pure Applied Chemistry**, Oxford, v.72, n.8, p.1453-1470, 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-elements. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 844-851, 1979.

TÓTH, Á. H. The kinetics of Cd, Pb and Cr extraction from artificially polluted soils. **Microchemical Journal**, New York, v. 79, p. 55-60, 2005.

TREBIEN, D. O. P. **Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo**. 1994. 81 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

TREBIEN, D. O. P. et al. Environmental Factors Affecting Chromium-Manganese Oxidation-Reduction Reactions in Soil, **Pedosphere**, Beijing, v. 21, n.1, p. 84-89, 2011.

U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency). Appendix A to Part 423-126 Priority Pollutants. Washington, DC. (e-CFR Eletronic Code of regulations). Disponível em: www.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf. Acesso em: fev 2010.

U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency). **Standards for the use and disposal of sewage sludge**. Washington: EPA. 1996a. 751p. (Code of Federal Regulations, 40, Part 503)-Hill Book Company.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3050b: acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Washington: EPA. 1996b.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3052: Microwave assisted acid digestion of silicious and organically based matrices**. Washington: EPA, 1996c. 20p.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3060A: Alkaline digestion for hexavalent chromium**. 15 p. 1996d.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 7196a: chromium, hexavalent (colorimetric)**. Washington: EPA, 1996e.

YIN, Y. et al. The importance of organic matter distribution and exact soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **Science of the Total Environment**, Newark, v. 287, p. 107-119, 2002.

VALKOVIĆ, V. **Trace elements in coal**. Boca Raton: CRC Press, 1983. vol. 1.

VIDOR, C. et al. **Recuperação de áreas utilizadas para depósitos de rejeitos de minas de carvão**. Porto Alegre: Centro de Ecologia da UFRGS, 1994. Relatório Parcial n.2, FINEP, Subprojeto 213.

WENZEL, W. W.; JOCKWER, F. Accumulation of heavy metals in plants grown on mineralized soils of the Austrian Alps. **Environmental Pollution**, New York, v. 104 p. 145-155, 1999.

WELCH, J. E.; LUND, L. J. Zinc movement in sewage-sludge treated soils as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. **Soil Science**, Baltimore, v. 147, p. 208-214, 1989.

WILLIAMS, D. E. et al. Metal movement in sludge treated soils after six years of sludge addition: Ni, Co, Fe, Mn, Cr and Hg. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, p. 208-214, 1985.

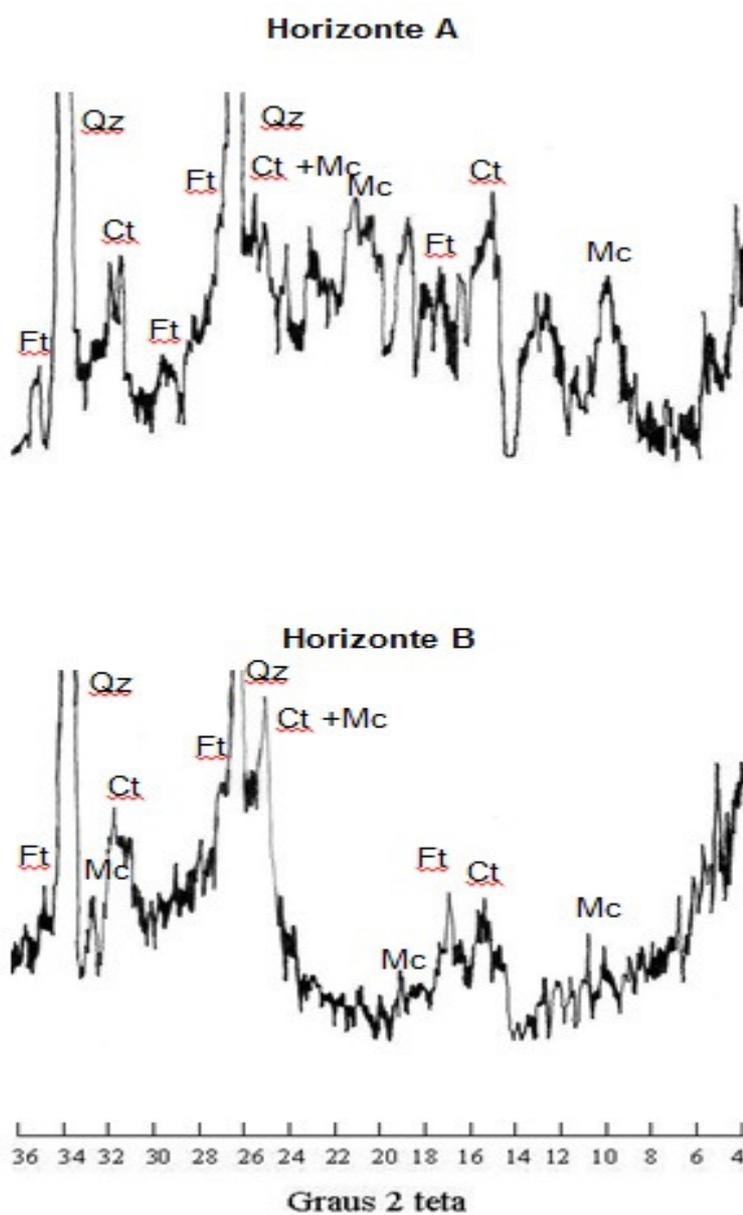
WITTBRODT, P. R.; PALMER, C. D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. **Environmental Science Technology**, Oregon, v. 29, p. 255-263, 1995.

WOLT, J. D. **Soil solution chemistry – Applications to environmental science and agriculture**. New York: John Willey & Sons, 1994, 345p.

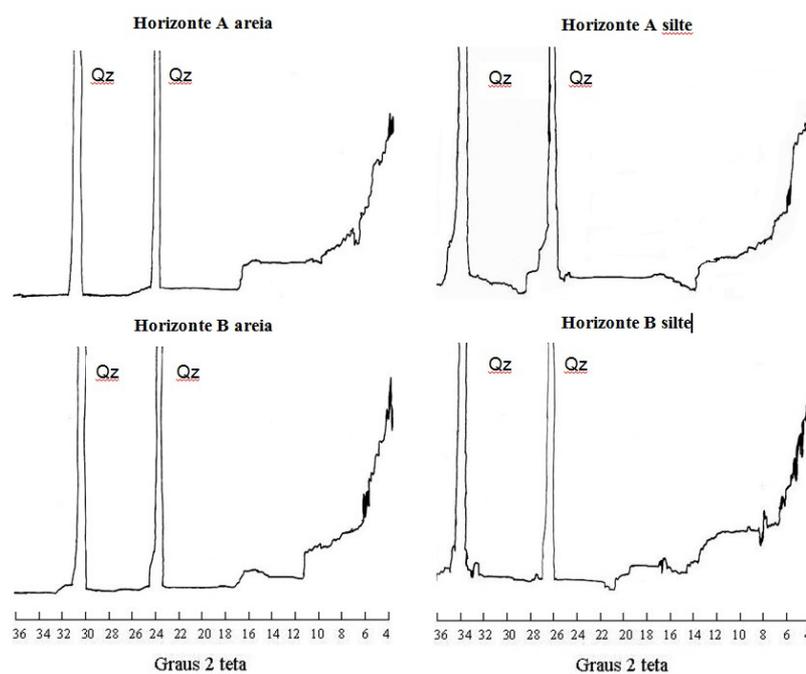
ZJUSZ-ZUBEK, E.; KONIECZYNSKI, J. Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process. **Fuel**, London, v. 82, p. 1281-1290, 2003.

ZUPANCIC. M. et al. Chromium in soil layers and plants on closed landfill site after landfill leachate application. **Waste Management**, Madison, v. 29, p. 1860-1869, 2009.

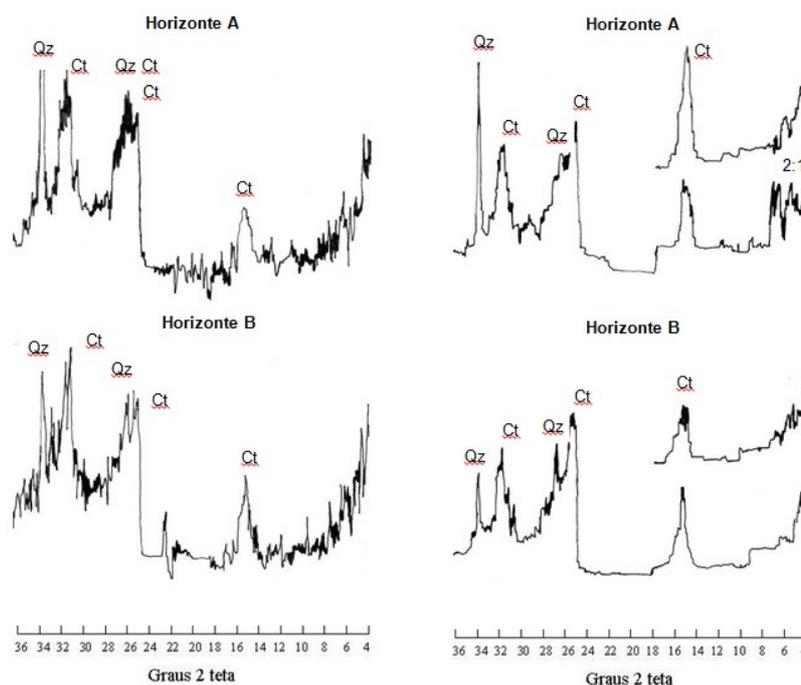
8. APÊNDICES



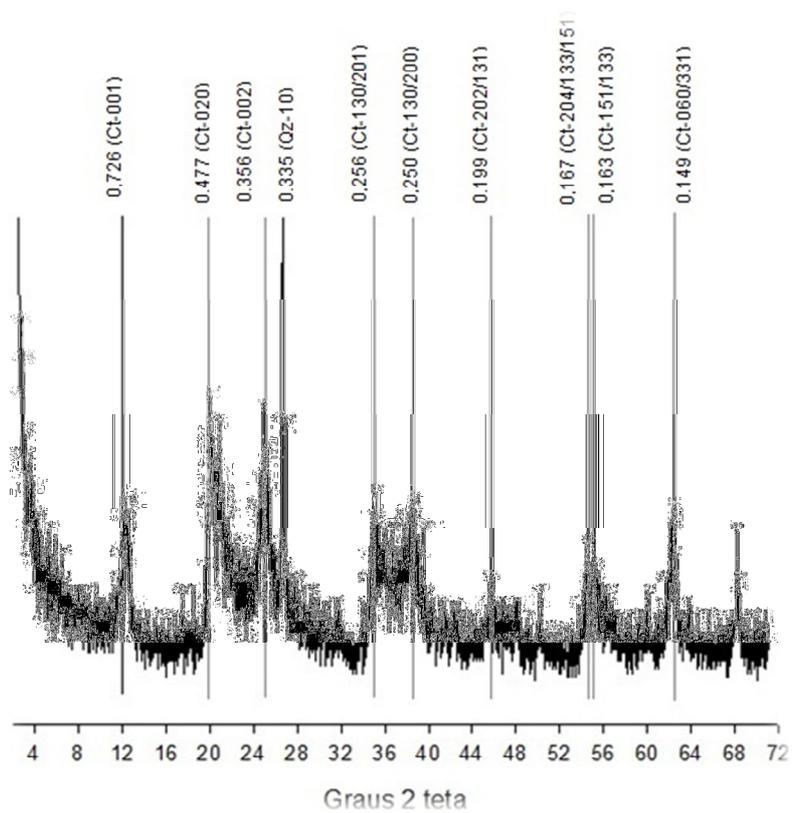
Apêndice 1. Difratoigramas de raios X da fração TFSA dos horizontes pedogenéticos A e B do Argissolo Vermelho. Qz–quartzo, Ft–feldspato, Mc–mica/muscovita, Ct–caulinita.



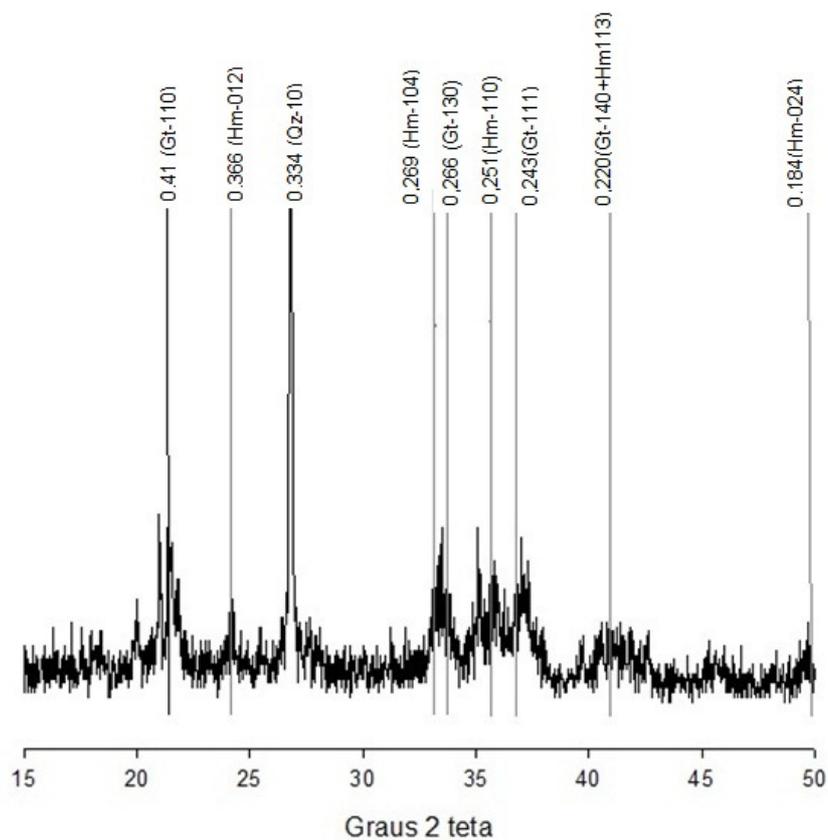
Apêndice 2. Difractogramas de raios X das frações areia e silte dos horizontes pedogenéticos A e B do Argissolo Vermelho. Qz- quartzo.



Apêndice 3. Difratogramas de raios X da fração argila sem orientação (esquerda) e da fração argila orientada saturada com K e Mg (direita) dos horizontes pedogenéticos A e B do Argissolo Vermelho. Ct – caulinite, Qz – quartzo.



Apêndice 4. Difratoograma de raios X da fração argila desferrificada da camada superficial (0-20 cm) do Argissolo Vermelho. Ct-Caulinita; Qz-Quartzo. Espaçamentos d em nm.



Apêndice 5. Difratoograma de raios X da fração óxidos de ferro concentrada da camada superficial (0-20 cm) do Argissolo Vermelho. Qz-Quartzo; Gt-Goethita; Hm-Hematita. Espaçamentos d em nm.

Apêndice 6. Teores de manganês nas formas solúvel, trocável e facilmente redutível da camada superficial (0 a 20 cm)

Tratamento	Mn	
	Solúvel + trocável	Facilmente redutível
	----- mg dm ⁻³ -----	
1 (T)	1,72a	1,72a
2 (NPK + Ca)	0,96a	2,21a
3 (LC1 + PK)	1,27a	2,18a
4 (LC2 + PK)	1,05a	3,31a
5 (RC + NPK + Ca)	5,14b	1,69a
6 (RC + LC1 + PK)	1,92a	2,26a
7 (SC + NPK + Ca)	1,49a	1,60a
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	1,30a	2,29a

Apêndice 7. Íons constituintes avaliados na solução do solo

Tratamento	Al _{tot}	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NO ₃ ⁻¹	Cl ⁻¹	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
		-----mg L ⁻¹ -----							
1 (T)	137,0	6,03	29,67	8,25	9,12	10,66	13,84	6,39	< 1
2 (NPK + Ca)	105,5	6,77	24,58	13,72	16,01	4,98	13,93	7,96	< 1
3 (LC1 + PK)	253,4	6,23	30,38	13,49	9,51	17,13	12,29	9,10	< 1
4 (LC2 + PK)	75,0	5,99	33,65	15,37	12,23	31,57	12,82	10,50	< 1
5 (RC + NPK + Ca)	81,8	6,78	27,67	17,02	23,39	30,67	13,73	31,46	< 1
6 (RC + LC1 + PK)	160,7	6,87	29,57	15,55	8,47	9,47	12,64	39,89	< 1
7 (SC + NPK + Ca)	342,9	6,84	46,37	13,20	18,29	43,76	33,51	8,73	< 1
8 (Cr _{min} + LC1 + PK)	141,8	6,45	31,07	11,92	7,64	25,73	12,10	8,69	< 1