

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

**DINÂMICA DO CROMO EM SOLOS FERTILIZADOS COM PROTEÍNA
HIDROLISADA DE COURO**

Jovana Bavaresco

(Dissertação)

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

**DINÂMICA DO CROMO EM SOLOS FERTILIZADOS COM PROTEÍNA
HIDROLISADA DE COURO**

Jovana Bavaresco
Química Industrial (UFRGS)

Dissertação apresentada como um dos requisitos
à obtenção do Grau de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre, RS
Junho de 2012

CIP - Catalogação na Publicação

BAVARESCO, JOVANA
DINÂMICA DO CROMO EM SOLOS FERTILIZADOS COM
PROTEÍNA HIDROLISADA DE COURO / JOVANA BAVARESCO. --
2012.
75 f.

Orientador: CLÉSIO GIANELLO.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa
de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-
RS, 2012.

1. ESPECIAÇÃO DE CROMO. 2. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.
3. BCR701. 4. CROMO HEXAVALENTE. 5. LIXIVIAÇÃO DE
CROMO. I. GIANELLO, CLÉSIO, orient. II. Título.

Jovana Bavaresco
Químico Industrial - UFRGS

DISSERTAÇÃO

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO

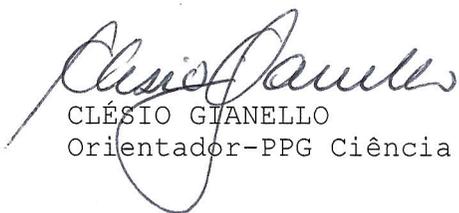
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Faculdade de Agronomia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

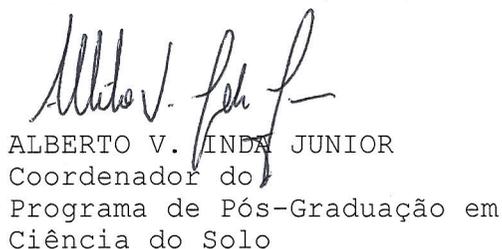
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 05.06.2012
Pela Banca Examinadora



CLÉSIO GIANELLO
Orientador-PPG Ciência do Solo

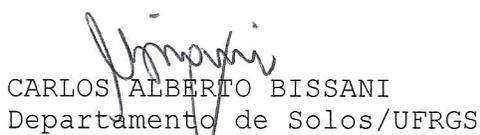
Homologado em: 09.08.2012
Por



ALBERTO V. INDA JUNIOR
Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo



MARGARETE NICLODI
UNICRUZ



CARLOS ALBERTO BISSANI
Departamento de Solos/UFRGS



CLÁUDIO HENRIQUE KRAY
IFRS



PEDRO ALBERTO SELBACH
Diretor da Faculdade
de Agronomia

*Dedico esta dissertação a meus pais
Edith e Celso, pelo apoio, amor e
pelos ensinamentos que formaram
os alicerces de minha história.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do trabalho.

À FEPAM pela disponibilidade da infraestrutura concedida para as extrações das amostras.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, Prof. Clesio Gianello, um grande exemplo de dedicação ao trabalho.

À minha co-orientadora, Dra. Maria Lucia K. Rodrigues, pela amizade, pelo seu empenho e disponibilidade em ensinar, mas principalmente pela confiança e estímulo.

À banca examinadora, Dr. Carlos Alberto Bissani, Dr. Cláudio Henrique Kray e Dra. Margarete Nicolodi, pelas valiosas contribuições.

Aos funcionários do LAS pelo auxílio nas análises, em particular ao Quím. Daniel Scolmeister, pela disponibilidade em discutir química analítica.

Ao Prof. Marino José Tedesco, pela atenção e por ter cedido solo para a primeira etapa deste trabalho.

À Dra. Elba Teixeira, por disponibilizar o material certificado BCR701.

Aos colegas da FEPAM, pela parceria, em especial à Jucelaine Poletti e Ismael Schneider, pela ajuda no laboratório.

Aos colegas da Pós-Graduação, pela amizade, acolhimento e trocas de conhecimentos, especialmente aos que contribuíram diretamente para este trabalho, Daiana Althaus, Douglas Rogeri e Cácio Boechat.

Ao Jessé Rodrigo Fink, pela ajuda, parceria e por todo o carinho.

À minha irmã Magali que desde pequena me ensinou muitas coisas da vida.

A todos, muito obrigada!

DINÂMICA DO CROMO EM SOLOS FERTILIZADOS COM PROTEÍNA HIDROLISADA DE COURO¹

Autor: Jovana Bavaresco

Orientador: Prof. Clesio Gianello

Co-Orientadora: Dra. Maria Lucia Kolowski Rodrigues

RESUMO

Este estudo subsidia a avaliação de uma proposta de emprego de proteína hidrolisada de couro na fertilização de solos do Rio Grande do Sul, como forma de aproveitamento de resíduos de curtumes. Para tanto, investigou-se a distribuição e a mobilidade potencial do cromo em diferentes solos, em que foram aplicadas doses crescentes de hidrolisado de couro. As análises envolveram métodos de fracionamento (extração sequencial) e de especificação de cromo, além da caracterização físico-química dos solos. Realizaram-se ainda testes de lixiviação com água para avaliar formas e quantidades do metal liberadas a partir do meio receptor. Os métodos analíticos utilizados demonstraram exatidão, precisão e limites de detecção satisfatórios. Os teores de Cr(VI) nas amostras de solo fertilizado e lixiviado foram menores que os limite de detecção analítico. Os resultados da extração sequencial revelaram alteração na partição do cromo nas fases dos solos fertilizados com hidrolisado de couro, em comparação às amostras usadas como referências. Para todos os solos e doses aplicadas, o cromo ocorreu preferencialmente na fração oxidável, provavelmente na forma trivalente. Os resultados indicaram que o cromo originário do hidrolisado de couro pode apresentar dinâmica ambiental diferenciada, em função das características do solo e da quantidade aplicada. Dependendo dessa quantidade, os teores residuais de cromo podem ultrapassar, ao longo do tempo, valores orientadores da legislação atualmente em uso para solos. Considerando que a interpretação dos resultados deve ser feita no contexto de várias observações, como características dos solos e limitações dos métodos empregados, obtiveram-se informações úteis sobre a origem, forma, distribuição e disponibilidade potencial de cromo a partir dos solos avaliados.

¹ Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (63 p.) Junho, 2012. Trabalho realizado com apoio financeiro da CAPES.

DYNAMICS OF CHROMIUM IN SOIL FERTILIZED WITH LEATHER HYDROLYSATE ²

Author: Jovana Bavaresco

Adviser: Prof. Clesio Gianello

Co-Adviser: Maria Lucia Kolowski Rodrigues

ABSTRACT

This study intends to subsidize the decision for utilizing leather hidrolysate as fertilizer in the state of Rio Grande do Sul. The distribution and potential mobility of chromium in different soils, applied in increasing amounts of leather hidrolysate were investigated. The analyses involved sequential fractioning procedure and speciation of chromium, in addition to the physico-chemical characterization of soils. Further tests of leaching with water were performed to evaluate forms and quantities of the metals released from the treated soils. The analytical methods used have shown adequate accuracy, precision and detection limits. The Cr(VI) content in fertilized soil and in the leachate was below the limit of analytical detection. The results of sequential extraction revealed changes in the partition of chromium in the phases of the soils fertilized with leather hidrolysate, when compared with samples used as references. For all the soils and applied doses, the chromium occurred preferentially in oxidizable fraction, probably in the trivalent form. The results indicated that the chromium present in the leather hidrolysate may have a different environmental impact depending on the characteristics of the soil and the amount applied. Depending on the amount applied, over time, the chromium accumulated can overcome the guidance values established by the legislation currently in use for Brazilian soils. Although the data obtained must be interpreted with care and in the context of many observations, such as soil characteristics and limitations of the analytical methods employed, this study generated useful information on the origin, chemical form, distribution and potential availability of chromium from the soils evaluated.

² M.Sc. Dissertation in Soil Science – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brazil. (63 p.) June, 2012. Work performed with financial support from CAPES

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Curtimento de couros e peles.....	3
2.2 Aproveitamento de resíduos de curtume.....	5
2.2.1 Transformação de aparas e resíduos de couro em hidrolisado.....	6
2.3 Contaminação ambiental por cromo.....	7
2.3.1 A química do cromo.....	7
2.3.2 Dinâmica do cromo no ambiente.....	9
2.4 Cromo em fertilizantes.....	11
2.5 Análise química do cromo.....	12
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
3.1 Etapa I - Implementação e teste de métodos de análise de cromo em amostras de solo.....	17
3.1.1 Análise de dados complementares.....	17
3.1.2 Análise de Cr(VI) nos solos.....	18
3.1.3 Análise de fracionamento de metais nos solos.....	19
3.1.4 Avaliação dos dados.....	20
3.2 Etapa II - Avaliação dos efeitos da aplicação do hidrolisado de couro sobre a dinâmica do cromo em diferentes tipos de solo.....	20
3.2.1 Solos e fertilizantes.....	20
3.2.2 Coleta e preparação das amostras de solos.....	23
3.2.3 Ensaio de lixiviação dos solos.....	23
3.2.4 Análise físico-química das amostras.....	25
3.2.5 Análise estatística.....	27
3.3 Validação dos métodos analíticos.....	27
3.3.1 Preparo de curvas analíticas.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Etapa I – Implementação e teste dos métodos selecionados para análise de solo.....	30
4.1.1 Resultados obtidos com os materiais certificados.....	30
4.1.2 Resultados obtidos na análise de amostras de solo.....	33

4.2	Etapa II – Avaliação dos efeitos da aplicação do hidrolisado de couro sobre a dinâmica do cromo em diferentes tipos de solo	39
4.2.1	Caracterização dos solos	39
4.2.2	Especiação de Cr(VI) nas amostras de solo.....	45
4.2.3	Análise de fracionamento dos solos	46
4.2.4	Análise da solução lixiviada.....	51
5	CONCLUSÕES.....	54
6	LITERATURA CITADA.....	55

RELAÇÃO DE TABELAS

1. Caracterização química do fertilizante hidrolisado de couro	22
2. Protocolo de extração sequencial de metais *	26
3. Análises realizadas por XRF em materiais certificados	31
4. Análise e recuperação do material certificado BCR 701	32
5. Resultados de cromo e de algumas características físico-químicas de amostras de solos afetados pela adição de produtos oriundos de diferentes atividades industriais (A = tratamento de madeira, B = fabricação de sais de cromo; C = resíduo de curtimento de peles) e suas respectivas referências (A_{ref} , B_{ref} e C_{ref}).....	34
6. Distribuição geoquímica de metais nos solos afetados pela aplicação de resíduos gerados por diferentes atividades industriais (A, B e C) e suas respectivas referências (A_{ref} , B_{ref} e C_{ref}).....	36
7. Teores totais de óxidos e teores elementares determinados por XRF em solos com adição de diferentes doses de hidrolisado de couro.....	40
8. Caracterização físico-química dos solos fertilizados com diferentes doses de hidrolisado de couro e resultados do teste de médias.....	42
9. Coeficientes de correlação e nível de significância entre parâmetros físico-químicos do solo.....	44
10. Comparação dos teores pseudo-totais de metais nas amostras de solo com valores orientadores da Resolução CONAMA 420/2009.....	45
11. Distribuição geoquímica de metais nos solos com adição de diferentes doses de hidrolisado de couro.....	47
12. Resultado da concentração de metais nas três etapas da extração sequencial e do teste de médias	50
13. Concentração de metais na solução lixiviada dos solos	52

RELAÇÃO DE FIGURAS

1. Diagrama de Pourbaix para o cromo em meio aquoso (25 °C e 1 atm) (Palmer e Wittbrodt, 1991).....	8
2. Vista das unidades experimentais.	23
3. Vista da amostragem dos solos.	24
4. Vista da coleta da solução lixiviada dos solos.	24
5. Distribuição geoquímica de cromo e de cobre em amostras de solos com e sem influência da adição de resíduos de diferentes atividades industriais: (A) tratamento de madeira (CCA), (B) fabricação de sais de cromo e (C) curtimento de couros e peles.....	38
6. Distribuição percentual de cromo nas fases dos solos fertilizados com diferentes doses de hidrolisado de couro.	51

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento de resíduos industriais como matéria prima para novos produtos confere uma utilização mais nobre para esses resíduos que, muitas vezes, seriam destinados a aterros de produtos perigosos. Geralmente, esses resíduos possuem certa complexidade na composição, podendo apresentar consideráveis teores de metais, necessitando-se cuidados e, principalmente, muitos estudos antes de sua utilização.

Uma alternativa, já consolidada na Europa, para o aproveitamento de resíduos do setor coureiro-calçadista, é a transformação das aparas de couro e farelos de rebaixadeira em fertilizantes nitrogenados. Esse fertilizante (hidrolisado de couro), porém, contém grande quantidade de cromo (0,9 a 3%), oriundo de sua utilização no curtimento das peles. No solo, que é uma matriz complexa e diversificada, muitas reações podem ocorrer, algumas extensamente estudadas, mas outras, que ocorrerão apenas em circunstâncias muito restritas, difíceis de serem previstas.

No Brasil, a utilização desse tipo de fertilizante ainda não está regulamentada, principalmente devido à escassez de informações sobre o comportamento no solo do cromo presente no hidrolisado de couro. Os solos brasileiros são, em geral, ácidos, com teores de matéria orgânica de baixo a médio e ricos em óxidos ferro, características distintas dos solos europeus, onde o uso desse fertilizante é regulamentado há mais de 20 anos.

Os impactos ambientais dos metais no solo não dependem apenas dos teores totais de cada elemento, mas também das espécies químicas presentes. Estas exercem grande influência sobre o potencial de liberação dos metais a partir do solo, bem como sobre suas interações com componentes bióticos e abióticos do meio.

No contexto apresentado, estabelece-se a hipótese que o cromo originário do uso de fertilizantes à base de hidrolisado de couro pode apresentar uma dinâmica diferenciada, em função das características físicas e químicas do solo receptor. Consequentemente, torna-se importante avaliar o comportamento ambiental do cromo em diferentes tipos de solos que ocorrem no Estado do Rio Grande do Sul, a fim de prever possíveis problemas ambientais decorrentes da prática de aplicação do fertilizante sob essas condições específicas.

A realização de análises de especiação (Cr(III) e Cr(VI)) e de fracionamento do cromo nas diferentes fases geoquímicas (trocável e carbonática, redutível, oxidável e residual) dos solos selecionados para estudo deve fornecer informações úteis sobre a distribuição, a toxicidade e o potencial de mobilidade ambiental do cromo introduzido nas condições do meio receptor. O conhecimento gerado sobre a dinâmica do cromo, através da estimativa de seu potencial de retenção/liberação nos solos fertilizados, contribui para a previsão de possíveis riscos ao ambiente e à saúde humana, decorrentes de um potencial aproveitamento de resíduos de curtumes na fabricação de adubos, no Estado do Rio Grande do Sul.

Visando fornecer subsídios para essa avaliação, esse trabalho foi desenvolvido com os objetivos de: i) avaliar o efeito da aplicação do fertilizante hidrolisado de couro sobre algumas propriedades físicas e químicas de três tipos de solos, estabelecendo comparações com os respectivos solos de referência; ii) determinar a ocorrência de cromo hexavalente nos solos fertilizados com hidrolisado de couro; iii) estimar o potencial de retenção e/ou liberação de cromo a partir do meio receptor, através da distribuição do metal nas diferentes fases geoquímicas dos solos estudados; iv) realizar testes de lixiviação com água, para avaliar a mobilidade potencial do cromo, nas condições específicas de cada tipo de solo fertilizado com hidrolisado de couro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Curtimento de couros e peles

A indústria brasileira do couro é um dos grandes propulsores da economia nacional e sua importância se deve à geração de renda e de empregos. O país é hoje um dos maiores produtores e exportadores mundiais de couro, consolidando uma história de quase cinco séculos de conquistas. A indústria do couro remonta à época do descobrimento (1534), quando aqui desembarcou o primeiro rebanho bovino, proveniente de Cabo Verde. O desenvolvimento da pecuária brasileira abriu caminho para a instalação de uma promissora indústria processadora de couro (Bittencourt, 2008).

Segundo o relatório do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), para o ano de 2011, os principais mercados do couro brasileiro foram China e Hong Kong, com US\$ 615,09 milhões (30% de participação e aumento de 8,8% em relação a 2010); Itália, com US\$ 456,9 milhões (22% de participação e elevação de 15% em relação a 2010); e Estados Unidos, com US\$ 229,5 milhões (11% e crescimento de 17% em relação a 2010). O Estado do Rio Grande do Sul retomou a liderança em relação a vendas externas (US\$ 492,2 milhões, 24,1% de participação), seguido por São Paulo, 21,6%, Paraná, 11,1%, Goiás, 9,4%, Ceará, 9%, Bahia, 6,3% e Minas Gerais, 4,8% (CICB, 2012).

A qualidade dos couros depende de uma série de fatores e se inicia com cuidados já durante a criação dos rebanhos, como o controle de parasitas e formas adequadas de identificação, condução, confinamento e transporte dos

animais. A partir do abate, há o cuidado para que as peles não se degradem por ação de microrganismos, a fim de que seu processamento seja eficiente e que se obtenham couros de boa qualidade (Pacheco, 2005).

O processo de curtimento possui três etapas principais:

- cura: podendo ou não ser realizada, é a salga da pele e possui a finalidade de preservar as peles dos ataques microbianos, que podem degradar as fibras e comprometer o curtimento.

- ribeira: possui a finalidade de limpeza e eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os produtos finais, bem como a preparação de sua matriz de fibras colagênicas (estrutura proteica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes. Em geral, a ribeira compreende desde o pré-remolho até a lavagem após a descalcinação e purga (peptização da estrutura fibrosa para eliminação de material interfibrilar) ou até o píquel (redução da adstringência do sal de cromo), realizado antes do curtimento.

- curtimento: é um processo que consiste na transformação das peles em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, na transformação das peles em couros. Pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético. No curtimento mineral, o principal processo utilizado mundialmente é ao cromo, pelo tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. No entanto, inúmeros estudos têm sido feitos com o objetivo de obter um processo alternativo, devido ao impacto ambiental potencialmente negativo do elemento cromo.

Após a etapa do curtimento, os processos de descanso, enxugamento, rebaixamento e recorte geram resíduos contaminados com cromo.

Embora uma alta produção de peles seja bem vista economicamente, o processamento do couro possui várias restrições quanto à geração de resíduos industriais. No procedimento convencional, são gerados 1.000kg de peles salgadas, mas somente 200 a 250kg de couros acabados, o que dá um rendimento médio do processo de 22,5%. Por outro lado, além de outras emissões, o processo gera cerca de 600kg de resíduos sólidos, o que denota um potencial de impacto ambiental significativo da geração de resíduos

sólidos na produção de couros. O principal processo de curtimento utilizado é o mineral e a fonte de cromo utilizada é o sulfato básico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$) (Pacheco, 2005).

De acordo com a legislação vigente (ABNT, 2004), os resíduos sólidos gerados após o processo de curtimento são considerados perigosos (Classe I) e devem ser destinados a aterros especiais (ARIP). Além do alto custo para a indústria, a disposição de uma grande quantidade de resíduos nesse tipo de aterro faz com que mais áreas sejam destinadas a essa atividade. Recentemente, a CETESB divulgou uma Decisão de Diretoria (145/2010/P) onde viabiliza o encaminhamento de resíduos originados do processo produtivo de couros para aterros de resíduos não perigosos (CETESB, 2010).

2.2 Aproveitamento de resíduos de curtume

Nos últimos anos, foi amplamente reconhecida a possibilidade de danos ao ambiente resultantes de vários ramos da atividade industrial. A sociedade, através de órgãos controladores específicos, estabeleceu critérios baseados em técnicas de coleta, tratamento e destino final dos resíduos com a finalidade de controlar a poluição oriunda dessas atividades. A adoção destes procedimentos minimiza o problema, mas não elimina as substâncias poluidoras – apenas promove a sua transferência para um local mais seguro (Shen, 1995).

A quantidade de resíduos orgânicos gerados, principalmente por atividades industriais, é cada vez maior e o uso agrônomico dos mesmos, como fonte de nutrientes às plantas e/ou como condicionadores dos solos, tem se constituído em alternativa viável na preservação da qualidade ambiental (Melo e Marques, 2000).

No Brasil, cerca de 80% dos resíduos produzidos pela indústria do couro são enviados para centrais de resíduos e aterros sanitários. Entretanto, por ser a quantidade gerada muito grande, o espaço físico disponível poderá tornar-se insuficiente no decorrer do tempo. Além disso, o resíduo possui 3 a 7% de cromo em sua composição (Vieira, 2004).

Nos Estados Unidos, na Índia e na Argentina, da mesma forma que

no Brasil, os resíduos da atividade coureira são destinados a aterros sanitários. No entanto, nos Estados Unidos esse resíduo é classificado como não perigoso, desde que o gerador comprove que o cromo nele contido seja exclusivamente Cr(III), que o processo não gera Cr(VI) e que seja gerenciado em ambientes não oxidantes (USEPA, 2009). Na Itália, parte do resíduo do setor coureiro é processada pela indústria de fertilizantes, resultando em um adubo orgânico nitrogenado, contendo de 2-3% de cromo, que é utilizado na Europa e nos Estados Unidos (Ciavatta e Gessa, 1997).

2.2.1 Transformação de aparas e resíduos de couro em hidrolisado

Visando dar um destino para o passivo ambiental gerado pelos resíduos proveniente do setor coureiro-calçadista gaúcho, existe uma proposta de aproveitamento dos mesmos, como fertilizante nitrogenado, de acordo com uma tecnologia já utilizada na Ásia, Europa e Estados Unidos da América.

O processo de obtenção do fertilizante consiste na hidrólise dos resíduos, em ambiente controlado, a alta temperatura e pressão (160-165°C e 5-6 bars, respectivamente), sem a adição de enzimas hidrolíticas ou quaisquer outras substâncias catalisadoras. O produto obtido é um material de aspecto gelatinoso, que passa por um processo de secagem e peneiramento, obtendo-se um adubo orgânico (Ciavatta e Gessa, 1997). Com isso, o material se torna mais facilmente biodegradável, podendo ser utilizado como fonte de nitrogênio na agricultura (Martins, 2009).

A possibilidade do emprego de fertilizantes orgânicos derivados de resíduos de curtumes tem despertado a atenção dos órgãos governamentais e da comunidade científica, especialmente devido à grande quantidade de resíduos ricos em cromo estocados em aterros e ao seu potencial em contaminar os solos, as águas e as plantas. Entretanto, Martins (2009) e Mantovani (2011) relatam em seus trabalhos os benefícios desse fertilizante quanto à liberação de nitrogênio para as plantas.

Os fertilizantes obtidos por hidrólise do couro caracterizam-se por conter altos teores de carbono (38 a 44%) e nitrogênio (10 a 13%), sendo o último de liberação lenta, característica positiva quando se trata de fertilizantes, pois evita perdas do nutriente. No entanto, por utilizar matéria prima oriunda de

resíduos de couro, esse fertilizante apresenta também alta concentração de cromo (0,9 e 3%) em sua composição, devendo ser avaliados os riscos ao ambiente e à saúde humana decorrentes do uso do produto na agricultura.

2.3 Contaminação ambiental por cromo

Vários estudos de revisão sobre o comportamento ambiental do cromo podem ser encontrados na literatura, dentre os quais citam-se ATSDR (1998), Barceloux (1999), Kimbrough et al. (1999), Kotas e Stasicka (2000), USEPA (2000) e Rodrigues (2002). Este trabalho não tem o objetivo de resumir toda essa bibliografia, mas sim apresentar os conceitos considerados mais importantes para o entendimento dos resultados do estudo.

2.3.1 A química do cromo

O cromo é um elemento metálico que ocorre principalmente no mineral cromita (FeCr_2O_4) e está presente naturalmente em rochas, emissões vulcânicas, solos, plantas e animais, podendo ser encontrado em diversas formas químicas e estados de valência (ATSDR, 1998).

Os compostos de cromo predominantes no meio ambiente, Cr(III) e Cr(VI), diferem nas propriedades físico-químicas, bem como na reatividade química e bioquímica. Os compostos de Cr(III) possuem baixa mobilidade ambiental. Nessa forma, o cromo é um elemento traço essencial para o bom funcionamento dos organismos vivos, sendo responsável pelo controle do metabolismo da glicose e lipídios em mamíferos (Anderson, 1989). Já os compostos de Cr(VI) possuem maior mobilidade e causam efeitos tóxicos em sistemas biológicos. Verificou-se que a exposição ocupacional de trabalhadores a compostos de Cr(VI) leva a uma variedade de problemas clínicos (ATSDR, 1998; Kotas e Stasicka, 2000).

A distribuição dos compostos de Cr(III) e Cr(VI) no ambiente é regida pelas reações químicas com os componentes da matriz e pelas condições redox do meio (Richard e Bourg, 1991). O diagrama termodinâmico Eh vs. pH (diagrama de Pourbaix) (Figura 1) para as espécies de cromo é geralmente utilizado para auxiliar no entendimento da distribuição dos compostos de Cr(III)

e Cr(VI) em um meio contaminado.

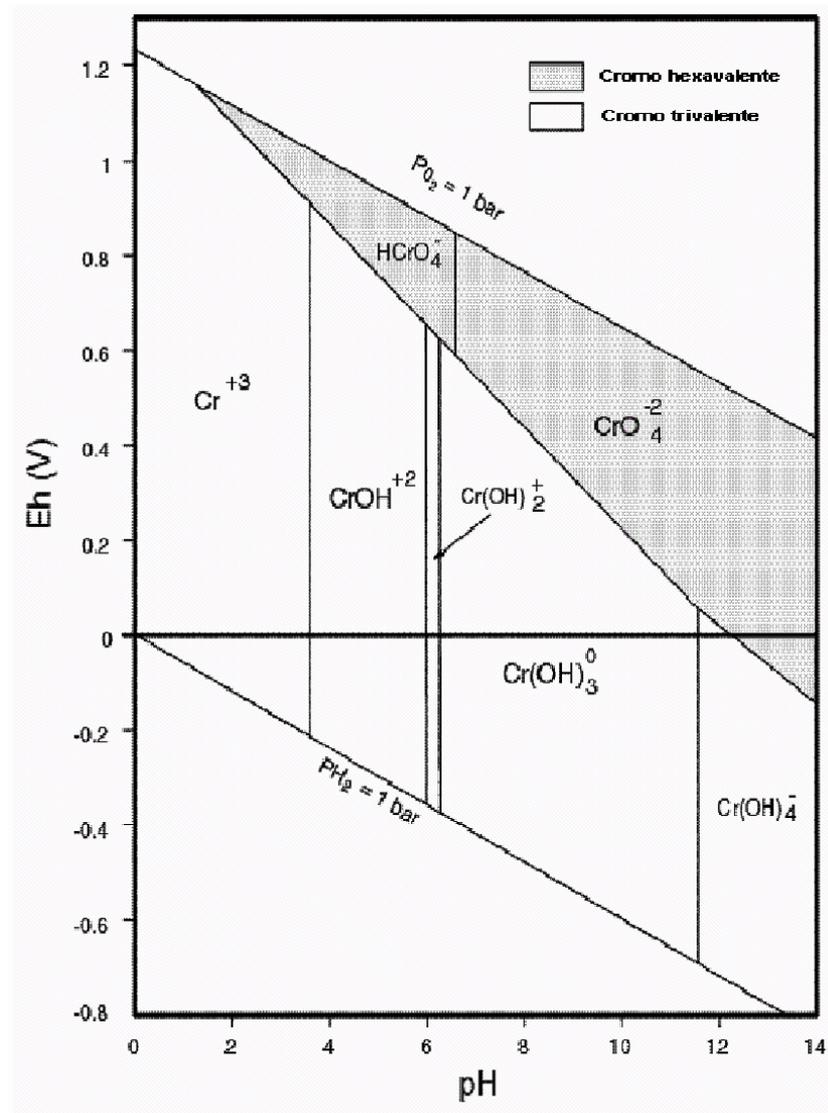


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para o cromo em meio aquoso (25 °C e 1 atm) (Palmer e Wittbrodt, 1991).

Quando se relacionam as condições naturais dos solos do Rio Grande do Sul (Bissani et al., 2008), isto é, solos ácidos ($\text{pH} < 6$) e potencial de redução ($\text{Eh} < 0,5\text{V}$), com o diagrama de Pourbaix, verifica-se que a probabilidade de ocorrência da forma hexavalente é baixa. Quando em condições de lavoura, o pH recomendado para os solos não é superior a 6,0, o que pressupõe a presença de compostos de Cr(III) em detrimento de Cr(VI). Além disso, a presença de compostos orgânicos na matriz solo possibilita a ocorrência de outras espécies de cromo.

2.3.2 Dinâmica do cromo no ambiente

No solo, podem ser encontrados os estados de oxidação Cr(III) e Cr(VI). O Cr(III) é a forma mais estável termodinamicamente, podendo ser encontrado precipitado como hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou hidróxido de ferro-cromo $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ ou imobilizado após sorção em coloides do solo. Por outro lado, o Cr(VI) pode permanecer metaestável no solo na forma de oxianions (cromatos (CrO_4^{-2}) , bicromatos (HCrO_4^-) e dicromatos $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})$), dependendo das condições do meio (como exemplo, pH neutro ou alcalino) (James e Bartlett, 1983; Leita et al., 2009).

O cromo introduzido no ambiente, ou aquele de ocorrência natural, pode estar sujeito a transformações nos solos, como mudanças em seu estado de oxidação, ou participar de processos de adsorção/dessorção e de precipitação/dissolução (Stanin, 2005).

Estudos revelam que o Cr(III) forma complexos com vários ligantes orgânicos e inorgânicos, como é o caso do fluoreto, amônio, cianeto, tiocianato, oxalato e sulfato (Calder, 1988). Outra classe importante de ligantes são os ácidos húmicos e fúlvicos, que constituem a matéria orgânica dos solos (Sparks, 1995). O Cr(III) é encontrado principalmente ligado à matéria orgânica do solo (Becquer et al., 2003).

Bartlett e James (1979) verificaram que o Cr(III) pode ser parcialmente oxidado a Cr(VI) em solos úmidos, sob condições específicas de pH e em presença de óxidos de manganês no solo. Essa oxidação não tem sido observada em outros estudos, talvez pela influência de outros fatores, como a ocorrência de matéria orgânica, que favorece a formação de complexos de cromo e estimula a redução do Cr(VI) a Cr(III) a uma taxa maior que a ação do MnO_2 em oxidar a forma Cr(III) (Silva et al., 1997). Também é possível que a oxidação não ocorra mesmo na presença de óxidos de manganês e condições favoráveis de pH, devido à indisponibilidade de Cr(III) móvel (Bartlett, 1991). Em locais com baixos valores de pH, o Cr(VI) pode ser reduzido rapidamente para Cr(III) na presença de matéria orgânica, Fe(II) e sulfetos dissolvidos (Schroeder e Lee, 1975; Bartlett e Kimble, 1976; Bloomfield e Pruden, 1980).

Vários cientistas (Bartlett e Kimble, 1976; Jardine et al., 1999; Banks

et al., 2006; Trebien et al. 2011) reconhecem que o Cr(VI) rapidamente se reduz a Cr(III) devido ao material orgânico do solo. Isso é explicado, pois o Cr(VI), como um forte agente oxidante, se reduz facilmente na presença de compostos doadores de elétrons. Entretanto, Palmer e Wittbrodt (1991) afirmam que, mesmo quando a composição do solo é propícia à redução e há condições físicas favoráveis a esta, o Cr(VI) pode persistir por períodos prolongados de tempo, até anos.

Estudos (Trebien, 1994; Kray, 2001; Quadro, 2008; Bianchin, 2011) utilizando resíduos cromados de curtume como fonte de nutrientes para plantas nos solos do Rio Grande do Sul, não observaram a presença de compostos de Cr(VI).

Os solos e as rochas em geral possuem quantidades pequenas, mas variáveis de cromo, de acordo com as rochas precursoras. Vários autores (Pais e Benton Jones, 2000; Adriano, 2001; Salvador-Blanes et al., 2006) mostram a variação dos teores totais de cromo naturalmente encontrados no solo. Como média mundial pode-se citar Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), que relatam um valor de 54mg kg^{-1} .

Em geral, altos teores de cromo nos solos estão associados à disposição de resíduos industriais contaminados. Por outro lado, rochas ígneas ultramáficas, folhelhos, argilas e fosforitas podem apresentar concentrações elevadas desse metal. Altos teores de cromo, entre 1.000 a 3.900mg kg^{-1} , foram associados à falta de fertilidade em solos da região de Rockville, em Maryland (EUA), que comportam uma escassa vegetação (National Research Council, 1974, *apud* Rodrigues, 2002).

Ao dispor sobre critérios de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas em áreas contaminadas, a legislação brasileira (CONAMA-420) estabelece os seguintes valores orientadores para cromo total: prevenção (75mg kg^{-1}); investigação para uso agrícola (150mg kg^{-1}); investigação para uso residencial (300mg kg^{-1}) e investigação para uso industrial (400mg kg^{-1}), porém não contempla valores para cromo hexavalente.

Por outro lado, a legislação de alguns países estabelece limites para a concentração de Cr(VI) nos solos. Dentre eles, citam-se a Itália, com 15mg kg^{-1} para áreas industriais e 2mg kg^{-1} para áreas privadas, públicas e residenciais (ITALIA, 1999); a Noruega, com um critério de qualidade igual a

5mg kg⁻¹ (Ottesen et al., 2008) e os Estados Unidos, onde o Departamento de Proteção Ambiental do Estado de Nova Jersey adota um valor de 20mg kg⁻¹ como critério para *clean-up* de solos em áreas residenciais e não-residenciais (Elzinga e Cirimo, 2010).

2.4 Cromo em fertilizantes

Os fertilizantes podem conter quantidades traços de diversos metais. O uso de fosforita como fertilizante, por exemplo, representa uma importante contribuição de cromo aos solos (Barceloux, 1999).

A presença de cromo pode ser observada tanto em fertilizantes minerais quanto em fertilizantes orgânicos, nestes principalmente pelo uso de matéria prima oriunda das atividades coureiro-calçadistas. A ocorrência de cromo em fertilizantes orgânicos derivados de resíduos de curtumes tem despertado a preocupação de cientistas, devido à possibilidade de contaminação do solo, da água e das culturas (Vieira, 2004). Em razão disso, vários estudos foram desenvolvidos em países que utilizam hidrolisado de couro nas práticas agrícolas, com o objetivo de detectar os problemas potenciais decorrentes do uso de fertilizantes orgânicos contendo teores relativamente altos de cromo (Ciavatta e Gessa, 1997; Ciavatta e Sequi, 1989; Silva et al., 1997).

Ciavatta e Gessa (1997), em um artigo sobre fertilizantes contendo cromo e sua produção, citam diversos trabalhos que consideram mínimos os riscos de poluição ambiental causada pelo metal, uma vez que as quantidades lixiviadas do solo ou absorvidas pelas plantas seriam insignificantes. Os autores mencionam que o Cr(III) é insolúvel no solo, mesmo quando liberado durante a humificação e mineralização da matéria orgânica. Ainda segundo os autores, ao atingir as raízes das plantas, o cromo tende a se acumular nos tecidos externos, sendo que apenas uma pequena quantidade poderia ser translocada.

Segundo Liu et al. (2007), o uso de fertilizantes pode alterar as propriedades do solo, bem como a dinâmica dos metais pesados naturalmente presentes ou introduzidos pela própria adubação. Assim, previamente à introdução da prática de fertilização dos solos com hidrolisado de couro em

determinado local, é importante avaliar a resposta ambiental nas condições específicas de aplicação, uma vez que as características peculiares dos solos podem gerar resultados diferentes em relação a outros locais anteriormente testados.

Também se deve considerar que uma das limitações para o uso de hidrolisado de couro como adubo é o acúmulo de cromo ao longo do tempo nos solos fertilizados. Entretanto, mesmo que um solo contenha uma elevada quantidade de cromo, isso não significa que o metal possua uma alta mobilidade ou disponibilidade. Nesse sentido, as análises químicas de especiação e de fracionamento (Templeton et al., 2000) podem contribuir com informações para o entendimento da dinâmica do cromo aplicado ao ambiente a partir do uso de adubos.

2.5 Análise química do cromo

Devido à possibilidade de redução ou oxidação do cromo nos solos, é inevitável o surgimento do interesse na identificação das espécies presentes, visando o monitoramento ambiental mais adequado, quando comparado com a quantificação total desse elemento. Isso requer o emprego de métodos analíticos apropriados, tanto para realização de análises de especiação quanto de análises de determinação indireta das formas do metal, que envolvem o fracionamento do cromo nas diferentes fases constituintes do solo (Frois, 2010). De acordo com definições da IUPAC – *International Union for Pure and Applied Chemistry* (Templeton et al., 2000), a análise de especiação é a atividade analítica de identificar e/ou medir as quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais presentes em uma amostra. O fracionamento é o processo de classificação de um analito ou de um grupo de analitos presentes em uma determinada amostra, de acordo com suas propriedades físicas (como tamanho e solubilidade) ou químicas (como capacidade ligante e reatividade).

Além destes termos, as seguintes definições são necessárias ao entendimento do presente estudo:

- Teor total do metal – A avaliação dos teores de metais totais nos

solos envolve tanto a fração ligada à matriz cristalina, ocupando posições estruturais, quanto aquela mais fracamente ligada, com maior mobilidade potencial.

- Teor pseudo-total – quantidade máxima do analito que pode ser extraída da amostra, utilizando um procedimento operacionalmente definido (neste trabalho, USEPA 3050B). O conhecimento da fração extraível dos metais fornece mais informações sobre a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos.

A evolução histórica do procedimento de determinação do Cr(VI) foi descrita no trabalho de Vitale et.al. (1997) e Matos (2006). Em 1984, a USEPA propôs um protocolo, conhecido como método 3060, que consistia na digestão alcalina a quente de amostras sólidas e semi-sólidas (pH ~12; 30-45min), com posterior determinação de Cr(VI) pelo método da 1,5-difenilcarbazida. Esse procedimento de extração não fornecia resultados consistentes, particularmente devido à baixa recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionadas a amostras redutoras (Matos, 2006). Os pesquisadores concluíram que o estado de oxidação do cromo é específico para cada matriz, podendo ser instável e imprevisível em amostras ambientais, uma vez que o metal pode ser solubilizado tanto em meio ácido quanto alcalino (Vitale et al., 1997). Dessa forma, o procedimento foi retirado da edição posterior dos métodos da USEPA.

Vários estudos posteriores demonstraram que é necessário um bom entendimento das condições da matriz e do ambiente específico para uma interpretação mais apropriada dos resultados. Uma melhoria proposta ao método USEPA 3060 no ano 1996 recuperou a metodologia que havia sido extinta, com a publicação de um novo método, chamado de USEPA 3060A e baseado principalmente nos estudos de James et. al. (1995) e Vitale et al. (1997). O novo procedimento sugere a avaliação simultânea de parâmetros auxiliares, como pH, Eh, sulfetos e carbono orgânico, para determinar se a amostra tem características redutoras ou oxidantes. Desta forma, é possível avaliar a tendência de existir Cr(VI) na amostra ambiental e de interpretar melhor os resultados do controle de qualidade analítico, particularmente em situações em que seja obtida uma recuperação baixa ou mesmo nula com amostras fortificadas* (Vitale et al., 1994). Mesmo com esses avanços, vários

*amostras fortificadas: amostras que recebem adição de diferentes concentrações do analito

autores reportam limitações nos métodos de especiação de Cr(VI), especialmente em relação às interferências causadas pela matéria húmica dos solos (Panichev et al., 2003; Matos, 2006; Matos e Nóbrega, 2009).

A dinâmica e o consequente impacto ambiental da poluição por metais no solo dependem não só da concentração total, mas também das espécies químicas presentes e de seu potencial de mobilidade. Assim, as análises de especiação podem ser muito úteis para avaliar a possibilidade de liberação e as interações com outros componentes do ecossistema, como plantas, água e ar (Abollino et al., 2006). Como alternativa às análises de especiação propriamente ditas, que muitas vezes são de difícil realização, os esquemas de extração sequencial (Förstner e Wittman, 1981; Tessier et al., 1979; Quevauviller et al., 1994; Tack e Verloo, 1995; Bacon e Davidson, 2008) têm sido frequentemente utilizados para estimar a mobilidade dos metais nos solos, bem como em sedimentos (Filgueiras, et al., 2002; Gardolinski, et al., 2002; Rodrigues e Formoso, 2006; Rodrigues et al., 2007; Freutiu et al., 2009; Rezende, 2009). O emprego dessa técnica é especialmente importante nos estudos de impacto ambiental que envolve a reciclagem de resíduos industriais em práticas agrícolas (Doelsch et al., 2008).

Os procedimentos de extração sequencial baseiam-se na reação de amostras dos solos com uma série de agentes extratores de força crescente, os quais causam a liberação sucessiva dos metais a partir de sítios de sorção com reatividade decrescente (ou disponibilidade decrescente). Essas técnicas fornecem informações sobre a distribuição do elemento entre as diferentes fases geoquímicas do solo, ajudam a prever os efeitos potenciais de sua contaminação por metais e podem apoiar as previsões de mobilidade de formas eventualmente tóxicas (Pueyo et al., 2003; Abollino et al., 2006).

A distribuição dos metais, quando determinada por meio de extrações sequenciais, não necessariamente reflete sua associação real com os diferentes componentes do solo, mas é definida em função das condições operacionais do método empregado (Tack e Verloo, 1996).

Segundo Doelsch et al. (2008), o solo constitui uma interface muito complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos, soluções e gases, os quais são reativos sob as diversas condições físicas e químicas do meio (como potencial redox, pH, CTC, matéria orgânica e teor de argila). Assim, a

especiação de metais neste meio constitui um grande desafio, pois nem sempre as espécies químicas são suficientemente estáveis para serem determinadas como tal (Rodrigues et al., 2008). Nas últimas três décadas houve um crescente interesse no uso de abordagens indiretas, como as análises de fracionamento de metais com emprego de esquemas de extração sequencial (Bacon e Davidson, 2008; Rodrigues et al., 2008). Freutiu et al. (2009), por exemplo, usaram com sucesso um procedimento de extração sequencial preconizado pela Comunidade Europeia, ao estudarem a dinâmica e a partição de metais em solos contaminados. Os autores empregaram uma análise de correlações de Pearson para prever processos dinâmicos de retenção de metais nos solos sob diferentes condições (ácidas, redutoras e oxidantes), tendo essa técnica revelado associações entre o padrão de distribuição nas fases do solo e as características e/ou composição do mesmo (como teor de ferro, manganês e matéria orgânica, além de pH e teor total do metal).

Existem algumas limitações práticas no uso de extrações sequenciais, como o número de etapas, o longo tempo de execução e as possibilidades de contaminação e perdas durante o processo. Deve-se considerar também que existem alguns problemas analíticos em relação aos esquemas de extração sequencial que ainda não foram totalmente solucionados. Dentre eles, podem ser mencionadas a não seletividade dos extratores, a redistribuição dos elementos entre as fases durante a extração, a readsorção do analito, a extração incompleta, a precipitação de novos compostos e a perda por volatilização do analito durante o processo de extração (Roger, 1986; Tack e Verloo, 1995; Sequi e Aringhieri, 1977; Luo e Christie, 1998). No entanto, a extração sequencial é hoje um procedimento aceito e aprovado, por contribuir para uma melhor compreensão do comportamento dos metais no ambiente, gerar informações úteis para avaliação do risco potencial de contaminantes ambientais (Bacon e Davidson, 2008; Rodrigues et al., 2008; Rezende, 2009), avaliar as formas de associação de metais às fases geoquímicas dos solos e possibilitar a previsão de seu potencial de mobilidade ambiental (Filgueiras, et al., 2002; Freutiu et al., 2009; Elzinga e Cirmo, 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento do estudo foi organizado em duas etapas. Na primeira (Etapa I), foi testada a adequação de dois procedimentos distintos, mas complementares, de fracionamento e de análise de especiação de formas de cromo em amostras de solo:

a) Avaliação de cromo hexavalente, extraído pela digestão descrita no método USEPA 3060A (USEPA, 1996b), seguida de quantificação pelo método USEPA 7196A (USEPA, 1992). Este procedimento analítico, recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, foi selecionado devido à relativa simplicidade na execução e à viabilidade de implementação em laboratórios do Estado do Rio Grande do Sul.

b) Estimativa da partição do cromo nas diferentes fases geoquímicas das amostras de solo, pelo método BCR 701 otimizado, referente ao esquema de extração sequencial e seletiva de metais, proposto pela Comunidade Europeia (Rauret et al., 2001; Pueyo et al., 2003). Além da viabilidade de implementação, o método foi escolhido por ser o único a contar com um protocolo de procedimentos operacionais e com um material de referência certificado (BCR 701).

Visando avaliar a adequação dos métodos analíticos selecionados para o estudo da dinâmica do cromo, os mesmos foram testados em amostras de solos afetados por diferentes contribuições industriais: tratamento de madeira com arseniato de cobre cromatado (CCA); fabricação de cromatos e curtimento de peles com sulfato básico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$). Essas amostras apresentavam graus variáveis de contaminação por cromo, incluindo

sua forma hexavalente.

Na segunda etapa do trabalho (Etapa II), avaliou-se o efeito da aplicação do hidrolisado de couro na dinâmica do cromo em diferentes tipos de solos, com objetivo de prever formas potenciais de ocorrência do metal, sua distribuição no meio receptor e sua disponibilidade potencial para ambiente. Para a realização desta etapa do trabalho, foram disponibilizadas amostras de solo já utilizadas no PPG em Ciência do Solo (UFRGS), em estudos de eficiência do fertilizante e de avaliação do potencial de translocação de metais pesados (Martins, 2009; Mantovani, 2011).

3.1 Etapa I - Implementação e teste de métodos de análise de cromo em amostras de solo

Os testes com os métodos analíticos selecionados para o desenvolvimento do estudo foram realizados com amostras de solo contaminado com diferentes tipos de material contendo cromo:

Solo A: área industrial; afetado por atividades de preservação de madeira com arseniato de cobre cromatado (CCA);

Solo B: área industrial; contaminado na fabricação de compostos cromatados;

Solo C (Argissolo Vermelho distrófico típico): intencionalmente contaminado com lodo cromado de curtume para fins de pesquisa.

Paralelamente, foram analisadas amostras de referência para cada tipo de solo, coletadas na mesma região, mas sem a influência das atividades industriais consideradas contaminadoras do solo (A_{ref} , B_{ref} e C_{ref}).

Todas as amostras foram previamente secas ao ar, em temperatura ambiente, peneiradas e pulverizadas em gral de ágata.

3.1.1 Análise de dados complementares

Visando apoiar a interpretação dos resultados, avaliaram-se alguns parâmetros complementares nas amostras de solo. A análise granulométrica foi realizada no Laboratório do Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica - CECO/UFRGS, pelo método de peneiração e pipetagem. O pH foi

quantificado por potenciometria, seguindo procedimento descrito em SW 846 USEPA 9045D (USEPA, 2004). O teor de matéria orgânica foi determinada pelo método da perda de massa por ignição a 360°C (Schulte et al., 1996; Escosteguy et al., 2007; University of Wisconsin/Madison, 2007). O Eh não foi determinado nessa primeira fase do estudo, pela indisponibilidade de amostras *in natura*.

Para os solos A e B e suas respectivas referências, os resultados da caracterização citada acima e o teor de Cr(VI) foram baseados em trabalho anterior de Franco et al. (2011).

Adicionalmente, caracterizou-se o teor pseudo-total de metais nos extratos das amostras de solo, com o emprego do método USEPA 3050B (USEPA, 1996a) e posterior leitura por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado Indutivamente (ICP-OES), com o objetivo de avaliar o grau de contaminação dos solos e comparar os resultados obtidos com os valores orientadores da Resolução CONAMA-420 (CONAMA, 2009).

3.1.2 Análise de Cr(VI) nos solos

Nas análises de especiação de Cr(VI), empregou-se o método de extração USEPA 3060A (USEPA, 1996b), que envolve digestão alcalina a quente da amostra de solo, seguida de complexação da espécie de interesse com 1,5-difenilcarbazida. A quantificação de Cr(VI) foi feita por espectrometria UV-visível, de acordo com o método USEPA 7196A (USEPA, 1992). A aplicação do método 3060A possibilita a extração das formas solúveis, adsorvidas e precipitadas de Cr(VI) presentes nas amostras de solo. As condições de extração devem assegurar a solubilização de todas as formas de Cr(VI) e não induzir processos de interconversão entre espécies.

Com o objetivo de testar um método rápido para a determinação de Cr(VI) nas amostras, utilizou-se, paralelamente ao procedimento USEPA 3060A, um kit analítico, desenvolvido para rastreamento desta espécie iônica em solos de áreas contaminadas (Franco et al., 2011; Rodrigues et al., 2011). O procedimento também é baseado em extração alcalina, porém sob agitação manual e temperatura ambiente. Após complexação da espécie de interesse com 1,5-difenilcarbazida, a análise é feita por comparação visual dos extratos

com soluções padrão de Cr(VI). Assim, a metodologia classifica as amostras em faixas de contaminação por Cr(VI), sendo: ausente a baixa ($<10\text{mg kg}^{-1}$), intermediária (de 10 a 40mg kg^{-1}), alta (de 40 a 150mg kg^{-1}) e muito alta ($>150\text{mg kg}^{-1}$).

3.1.3 Análise de fracionamento de metais nos solos

A quantificação das diferentes formas de metais nas fases geoquímicas dos solos investigados foi realizada pelo procedimento de extração sequencial em três etapas, proposto pelo programa Standard Methods & Testing (antigo BCR), da Comunidade Europeia (Quevauviller, 2002). Para avaliar a exatidão desse procedimento, foi usado material de referência certificado, denominado BCR701 (sedimento do lago d'Orta, Piemonte-Itália).

A extração dos metais é feita em três etapas (Pueyo et al., 2003) e sua concentração foi determinada por ICP-OES:

Etapa 1 – Nesta, utiliza-se ácido acético $0,11\text{mol L}^{-1}$. A quantidade extraída é denominada fração trocável e solúvel em ácido, independentemente da espécie iônica extraída.

Etapa 2 – Após a extração da etapa 1, o resíduo é extraído com uma solução de cloridrato de hidroxilamina $0,1\text{mol L}^{-1}$, a pH 1,5. A quantidade de metais extraídos nesta etapa é denominada fração redutível.

Etapa 3 - Após a extração da etapa 2, a amostra é submetida a uma nova extração com acetato de amônio 1mol L^{-1} , a pH 2. A quantidade de metais extraídos nesta etapa é denominada fração oxidável.

O cálculo do teor residual (equivalente à quarta etapa) foi obtido pela diferença entre o teor total de cada metal e o somatório de suas concentrações nas três fases móveis do esquema sequencial. Justifica-se o emprego do teor total neste cálculo por integrar todas as formas do metal presentes na amostra.

A concentração total dos metais foi determinada por fluorescência de raios-X (XRF), no Laboratório de Geoquímica Analítica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A exatidão dessas análises foi comprovada com o uso dos materiais de referência GSS-2 e GSS-5 (IGGE, China).

3.1.4 Avaliação dos dados

A análise dos dados seguiu uma abordagem descritiva, considerando as características das amostras. Os dados obtidos nesta primeira etapa para os três tipos de solos avaliados (A, B e C) foram comparados com os respectivos solos de referência (A_{ref} , B_{ref} e C_{ref}), coletados na mesma região, mas isentos da influência das atividades industriais consideradas.

3.2 Etapa II - Avaliação dos efeitos da aplicação do hidrolisado de couro sobre a dinâmica do cromo em diferentes tipos de solo

Esta etapa do estudo tem por base os solos utilizados nos experimentos instalados por Martins (2009) e Mantovani (2011).

3.2.1 Solos e fertilizantes

O experimento foi conduzido em área pertencente ao Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, em Porto Alegre (RS). Utilizaram-se três solos no estudo, com diferentes características químicas, físicas e mineralógicas:

- Solo PVd-1 - Argissolo Vermelho distrófico arênico, coletado no município de Estância Velha (RS);
- Solo PVd-2 - Argissolo Vermelho distrófico típico, coletado na Estação Experimental Agronômica da UFRGS, em Eldorado do Sul (RS);
- Solo GXvd - Gleissolo Háptico Ta distrófico, coletado na Estação Experimental do Arroz do Instituto Rio Grandense do Arroz, Cachoeirinha (RS).

Esses solos foram selecionados por possuírem uma baixa capacidade tampão, sendo, portanto, mais suscetíveis a perdas de metais adicionados aos solos. Os mesmos solos haviam sido usados em estudos anteriores (Martins, 2009; Mantovani, 2011), em que foram testadas a eficiência agronômica do fertilizante hidrolisado de couro e a possibilidade de translocação do cromo contido no fertilizante para algumas culturas. Para estes estudos, Martins (2009) e Mantovani (2011) coletaram o solo com o auxílio de pá de corte até a profundidade de 20cm, o qual foi peneirado em malha de 6

mm e colocado em vasos. Em seguida foi adicionado hidrolisado de couro e cultivaram-se nos solos PVD-1 e PVD-2, feijoeiro, rabanete, trigo, milho, alface, couve (totalizando duas aplicações das referidas doses) e no solo GXvd, arroz irrigado por alagamento (uma dose). Os fertilizantes foram aplicados de fevereiro de 2008 a novembro de 2009. Os três solos receberam doses crescentes do fertilizante hidrolisado de couro. As doses foram estabelecidas com base no teor de nitrogênio (N), sendo zero, uma e oito vezes a dose recomendada (100kg N ha^{-1}) para a maioria das culturas cultivadas no Rio Grande do Sul (doses equivalentes a 0, 50 e $400\text{mg de N kg}^{-1}$ de solo). Como a concentração de nitrogênio no hidrolisado de couro é, para fins práticos, de 100g kg^{-1} , essas doses foram equivalentes a 0, 1 e 8t ha^{-1} de hidrolisado de couro e serão tratadas dessa forma no presente trabalho. Além do hidrolisado de couro, os solos tiveram sua acidez corrigida para pH próximo a 6,0 com a aplicação de calcário e foram aplicados fósforo e potássio, de acordo com a necessidade de cada cultura estudada. Após o encerramento das atividades, os vasos contendo os solos permaneceram sobre as bancadas, a céu aberto, com vegetação natural.

O fertilizante hidrolisado de couro utilizado neste estudo foi obtido da empresa ILSA Group, estabelecida na cidade de Arzignano, Itália, e sua caracterização é apresentada na Tabela 1. Esse fertilizante foi adquirido exclusivamente para fins de pesquisa, cujo desenvolvimento se dá desde 2007 com os trabalhos de Martins (2009) e Mantovani (2011).

Para o presente trabalho, os solos dos vasos que receberam as doses de hidrolisado de couro nos estudos anteriores foram homogeneizados e acondicionados em novos vasos, mantendo a identidade do tipo de solo e da dose aplicada de hidrolisado de couro.

Os vasos tinham volume de 20L, com abertura de 30cm de diâmetro na parte superior e 5cm de diâmetro na inferior. Na abertura inferior foram colocadas duas telas de proteção, sendo uma com aberturas de 2mm, para que o solo não fosse perdido, e uma tela mais fina (com malha de $77\mu\text{m}$), para reter a fração fina do solo, que poderia prejudicar a coleta de soluções nos estudos de lixiviação.

O experimento foi conduzido em delineamento ao acaso com três repetições, sendo os vasos com solo mantidos suspensos em bancadas a céu

aberto (Figura 2). Para proteção contra o excesso de umidade causado por precipitações elevadas e consequente lixiviação da solução do solo, foi utilizada uma lona sobre os vasos.

Para que houvesse a estabilização das condições redox do meio, os solos foram mantidos úmidos por 6 meses. Nesse período, os vasos eram periodicamente molhados com água destilada para manter a umidade em torno de 80% da capacidade de campo de cada solo.

Tabela 1. Caracterização química do fertilizante hidrolisado de couro

Parâmetro	Concentração	Unidade
pH em água	4,1	-
Umidade	74	g kg ⁻¹
Carbono orgânico	430	g kg ⁻¹
Nitrogênio (TKN)	99	g kg ⁻¹
Fósforo total	1,3	g kg ⁻¹
Potássio total	0,2	g kg ⁻¹
Cálcio	2,9	g kg ⁻¹
Magnésio total	0,6	g kg ⁻¹
Enxofre total	12	g kg ⁻¹
Ferro	1,2	g kg ⁻¹
Sódio	6,6	g kg ⁻¹
Cromo	21	g kg ⁻¹
Cu total	20	mg kg ⁻¹
Zinco	115	mg kg ⁻¹
Manganês	8	mg kg ⁻¹
Cádmio	<0,2	mg kg ⁻¹
Níquel	10	mg kg ⁻¹
Chumbo	7	mg kg ⁻¹
Boro	2	mg kg ⁻¹

Fonte: Adaptado de Martins (2009).



Figura 2. Vista das unidades experimentais.

3.2.2 Coleta e preparação das amostras de solos

Após o período de estabilização dos solos, as amostras foram coletadas utilizando um trado calador (Figura 3). Para cada tipo de análise realizada neste estudo, seguiu-se uma preparação específica, usualmente recomendada na literatura:

- Caracterização dos solos: as amostras foram secas à temperatura de 45°C em estufa com circulação forçada de ar, moídas e peneiradas em malha de 2mm (Tedesco et al., 1995).

- Especificação de Cr(VI): as amostras foram analisadas *in natura* (FEPAM, 2009), num período de até 24h após a coleta.

- Análises de fracionamento de metais com emprego do esquema de extração sequencial e do teor de metais totais: as amostras foram secas a temperatura ambiente, peneiradas em malha de 2mm e maceradas em gral de ágata (Tedesco et al., 1995).

3.2.3 Ensaios de lixiviação dos solos

Para a coleta da solução lixiviada do solo (Figura 4), realizada em dezembro de 2011, foi adicionada lentamente água destilada na parte superior do vaso, suficiente para coletar aproximadamente 1.000mL de solução pela abertura inferior do vaso.



Figura 3. Vista da amostragem dos solos.



Figura 4. Vista da coleta da solução lixiviada dos solos.

Toda a quantidade coletada das amostras foi imediatamente filtrada em filtro de éster de celulose com abertura de 45µm (Millipore), sendo uma parte acidificada com ácido nítrico p.a. (pH <2), para posterior análise de metais dissolvidos totais, com leitura por ICP-OES. Outra porção foi refrigerada (<4°C) para análise de Cr(VI), tendo sido feita a determinação dentro do período de 24h após a coleta.

3.2.4 Análise físico-química das amostras

A avaliação da dinâmica do cromo nos solos foi feita com base nos resultados obtidos nas análises de especiação e de fracionamento com extratores de força crescente, associadas aos dados obtidos na caracterização físico-química dos solos e nos ensaios de lixiviação.

3.2.4.1 Caracterização dos solos

Nas amostras de solo dos 27 vasos (3 tipos de solos, 3 doses de hidrolisado de couro e triplicata), foram determinados os seguintes parâmetros:

- Análise granulométrica (EMBRAPA, 1997).
- pH (em água 1:1), índice SMP, capacidade de troca de cátions (CTC_{pH7}) e matéria orgânica (digestão úmida), conforme procedimentos descritos em Tedesco et al. (1995).
- Eh: pelo método ASTM D 1498/07 (ASTM, 2007).
- Cd, Ni, Cr e Pb: determinados pelo método de extração USEPA 3050B (USEPA, 1996a) e posterior leitura por ICP/OES.
- Elementos traços e óxidos totais: determinados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF).

Para determinação de elementos traços e óxidos totais, as amostras foram prensadas em forma de pastilhas e analisadas por (XRF) no Laboratório de Geoquímica Analítica da UNICAMP. Para essa análise, as triplicatas foram reunidas, formando uma amostra composta.

As demais análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos - UFRGS, com exceção da determinação de Eh, realizada no Laboratório da FEPAM-RS. As análises de Eh foram realizadas nas amostras de solo *in natura*.

3.2.4.2 Análises de especiação de cromo nas amostras de solo

O Cr(VI) foi determinado por digestão alcalina a quente, conforme descrito no método USEPA SW-3060A (USEPA, 1996b), seguida de complexação da espécie de interesse com 1,5-difenilcarbazida e quantificação por espectrometria UV-visível, de acordo com o método USEPA 7196A (USEPA, 1992). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Solos da UFRGS.

3.2.4.3 Análises de fracionamento do cromo

A distribuição das formas de cromo nas fases geoquímicas do solo foi avaliada com o procedimento de extração sequencial proposto pelo *Community Bureau of Reference* (BCR) composto por três etapas (Quevauviller et al., 1997), sintetizadas na Tabela 2 (Rodrigues et al., 2008). A fase residual foi obtida pela diferença entre o teor total do metal nos solos e o somatório das quantidades das fases móveis 1, 2 e 3.

Foi avaliada a exatidão do esquema sequencial com o uso do material de referência certificado BCR 701, cuja aplicabilidade foi testada em diversos exercícios interlaboratoriais (Quevauviller et al., 2002).

Tabela 2. Protocolo de extração sequencial de metais *

Etapa	Procedimentos de extração	Fase do solo
1	1g solo (<2 mm; base seca) + 40mL ácido acético 0,11mol L ⁻¹ Agitador <i>end-over-end</i> , 30rpm, 16 h, 22 °C. Centrifugação e separação do sobrenadante para análise de metais.	Trocável e carbonática: espécies solúveis em água e ácido
2	Resíduo da etapa 1 + 40 mL cloridrato de hidroxilamina 0,5mol L ⁻¹ , pH 1,5. Agitador <i>end-over-end</i> , 30rpm, 16h, 22 °C. Centrifugação e separação do sobrenadante para análise de metais.	Redutível: espécies associadas a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês
3	Resíduo da etapa 2 + 10mL peróxido de hidrogênio 30% (1 h, 22 °C) + 10mL H ₂ O ₂ 30% (1 h, banho-maria 85°C, redução de volume). Extração com 50 mL acetato de amônio 1,0mol L ⁻¹ , pH 2 Agitador <i>end-over-end</i> , 30rpm, 16h, 22°C. Centrifugação e separação do sobrenadante para análise de metais.	Oxidável: espécies ligadas à matéria orgânica e sulfetos

*Proposto pela Comunidade Europeia

Os procedimentos das etapas 1, 2 e 3 foram efetuados no Laboratório da FEPAM-RS e as determinações no Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos - UFRGS, por ICP/OES.

3.2.4.4 Análise do lixiviado

Na solução lixiviada do solo, a determinação do teor Cr(VI) dissolvido seguiu a recomendação de APHA (2005), com emprego do método USEPA 7196A (USEPA, 1992). As análises foram realizadas no Laboratório da FEPAM-RS.

Para a análise de metais totais dissolvidos na solução lixiviada, a amostra foi filtrada ($<0,45\mu\text{m}$) e acidificada ($\text{pH} < 2$) com HNO_3 p.a., seguida de leitura direta no ICP-OES instalado no Laboratório de Análises de Solo da UFRGS (APHA, 2005).

3.2.5 Análise estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à estatística descritiva, testes de correlação de Pearson entre os parâmetros avaliados e testes de médias (Tukey, $\alpha = 0,05$) entre tratamentos e tipos de solo. As análises foram realizadas com auxílio do *software Statistical Analysis System* (SAS for Windows).

3.3 Validação dos métodos analíticos

Os reagentes (ácidos e sais) utilizados no estudo foram todos de alta pureza (p.a. ou suprapur), das marcas Merck e Synth.

Todos os frascos e vidrarias necessários para a realização dos experimentos e análises de metais foram lavados com solução detergente neutro (Extran 5%), enxaguados em água corrente, imersos por 48h em solução de HNO_3 (40% v/v) e enxaguados com água ultrapurificada (sistema Milli-Q).

3.3.1 Preparo de curvas analíticas

Para a calibração dos equipamentos utilizaram-se soluções-padrão com concentrações adequadas às curvas de trabalho e matriz similar às amostras, com a finalidade de evitar problemas de matriz, ocasionados por diferentes viscosidades (Rodrigues, 2007).

As curvas analíticas foram obtidas a partir da diluição de soluções estoques de 1.000mg L^{-1} (Merck e Spex). Para cada curva de calibração foram usadas pelo menos quatro soluções com concentrações crescentes do analito.

Todas as amostras de solos foram processadas em duplicata.

Os limites de detecção (LD) foram calculados como $3s$, sendo s o desvio padrão de dez leituras do branco da curva de calibração (APHA, 1995).

3.3.2 Exatidão e precisão dos métodos analíticos

a) Metais na forma pseudo-total em amostras de solo

Na análise de metais pseudo-totais nos solos, o controle de qualidade analítico foi realizado com a utilização de padrões internos. Os limites de detecção do procedimento obtidos (mg kg^{-1}) pelo Laboratório de Análise de Solos da UFRGS foram: Cd, 0,2; Cr, 0,4; Cu, 0,6; Ni, 0,4; Pb, 2 e Zn, 2.

b) Metais na forma total em amostras de solo

O teor total dos metais nos solos foi obtido por análise em XFR (*X-ray fluorescence analyzer*) no Laboratório de Geoquímica da UNICAMP. A fim de comprovar a exatidão analítica do equipamento, foram também analisados dois padrões com valores certificados (GSS-2 e GSS-5, China).

c) Cromo hexavalente em amostras de solo

Na primeira etapa do estudo, os testes de controle de qualidade para a determinação de Cr(VI) em amostras de solo foram embasados por trabalho anterior, realizado com os solos A e B, além de suas respectivas referências A_{ref} e B_{ref} (Franco et al., 2011). Os autores relatam resultados satisfatórios de recuperação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras fortificadas com essas formas do

metal. Adicionalmente, durante os procedimentos analíticos, não observaram conversão entre as espécies adicionadas às amostras.

Com o objetivo de melhor aferir a exatidão das análises de Cr(VI) em solos, na segunda etapa do presente estudo, foi utilizado o material de referência SRM 2701(NIST).

O método analítico utilizado no presente estudo atingiu um limite de detecção de $0,3\text{mg kg}^{-1}$.

d) Esquema de extração sequencial BCR701 otimizado

O padrão certificado IRMM BCR701 foi utilizado para comprovar a exatidão das análises de fracionamento de metais nas amostras de solos.

e) Solução lixiviada do solo

Padrões internos foram utilizados no controle de qualidade analítico da determinação de metais em amostras da solução lixiviada do solo. Os limites de detecção determinados (mg L^{-1}) no Laboratório de Análise de Solos da UFRGS foram: Al, 0,08; Cd, 0,002; Cr, 0,004; Cu, 0,004; Fe, 0,04; Mn, 0,03; Ni, 0,002; Pb, 0,02 e Zn, 0,02.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa I – Implementação e teste dos métodos selecionados para análise de solo

O desenvolvimento da primeira etapa teve por objetivo avaliar o desempenho dos métodos analíticos selecionados, previamente à realização do estudo. Com essa finalidade, foram empregados materiais de referência certificados e amostras de solos contaminados com cromo, nas formas trivalente e hexavalente.

4.1.1 Resultados obtidos com os materiais certificados

a) Metais totais

A Tabela 3 apresenta os resultados de recuperação dos metais totais avaliados nos materiais de referência GSS-2 e GSS-5 por XRF.

A precisão das análises de metais totais por XRF foi satisfatória, com coeficientes de variação entre replicatas inferiores a 5%, na maioria dos casos. Os resultados obtidos nos testes de exatidão mantiveram-se em sua grande maioria dentro da faixa de aceitação (75 a 125%, segundo Kimbrough e Wakakuwa, 1989).

Os valores calculados para os limites de detecção de cada elemento foram (mg kg^{-1}): As, 3; Ba, 12; Cd, 1; Cr, 3; Cu, 2; Ga, 3; Mo, 1; Nb, 1; Ni, 2; Pb, 3; Rb, 2; S, 4; Sr, 1; Th, 3; V, 5; Y, 1; Zn, 2 e Zr, 2.

Tabela 3. Análises realizadas por XRF em materiais certificados

	GSS-2			GSS-5		
	Valor experimental	Valor certificado \pm desvio padrão	Recup.	Valor experimental	Valor certificado \pm desvio padrão	Recup.
	-----%-----					
SiO ₂	71,7	73,35 \pm 0,27	98	51,9	52,57 \pm 0,25	99
TiO ₂	0,37	0,45 \pm 0,02	82	0,96	1,05 \pm 0,05	91
Al ₂ O ₃	10,7	10,31 \pm 0,15	104	22,0	21,58 \pm 0,23	102
Fe ₂ O ₃	3,26	3,52 \pm 0,10	93	12,7	12,62 \pm 0,27	101
MnO	0,06	0,066 \pm 0,003	91	0,18	0,176 \pm 0,015	102
MgO	1,02	1,04 \pm 0,06	98	0,77	0,61 \pm 0,08	126
CaO	2,34	2,36 \pm 0,07	99	0,09	0,095	95
Na ₂ O	1,95	1,62 \pm 0,06	120	0,24	0,12 \pm 0,03	200
K ₂ O	2,38	2,54 \pm 0,07	94	1,46	1,50 \pm 0,06	97
P ₂ O ₅	0,1	0,102 \pm 0,009	98	0,07	0,089 \pm 0,012	79
	-----mg kg ⁻¹ -----		%	-----mg kg ⁻¹ -----		%
As	14,4	13,7 \pm 1,8	105	414	412 \pm 24	100
Ba	922	930 \pm 81	99	290	296 \pm 40	98
Cr	44	47 \pm 6	94	129	118 \pm 10	109
Cu	17	16,3 \pm 1,4	104	141	144 \pm 9	98
Ga	11,1	12 \pm 1	93	31,7	32 \pm 5	99
Mo	1,2	0,98 \pm 0,17	122	4,6	4,6 \pm 0,5	100
Nb	27	27 \pm 3	100	22	23 \pm 4	96
Ni	20	19,4 \pm 1,9	103	40	40 \pm 5	100
Pb	19,2	20 \pm 4	96	548	552 \pm 44	99
Rb	90	88 \pm 5	102	120	117 \pm 9	103
*S	278	210 \pm 50	132	505	410 \pm 60	123
Sr	191	187 \pm 14	102	41	42 \pm 6	98
Th	13,9	16,6 \pm 1,2	84	22	23 \pm 2	96
V	61	62 \pm 6	98	156	166 \pm 14	94
Y	19,1	22 \pm 3	87	22	21 \pm 4	105
Zn	42	42 \pm 5	100	493	494 \pm 39	100
Zr	212	219 \pm 23	97	276	272 \pm 25	101

*S – valor indicativo; Recup.: recuperação;

b) Cromo hexavalente

A certificação desse material de referência menciona um teor de 551,2mg Cr(VI) kg⁻¹ \pm 34,5 para o método de extração USEPA 3060A com leitura pelo método USEPA 6800 (*Elemental and Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry*) (USEPA, 2007A). Além disso, o certificado refere um valor médio indicativo de 384,3mg Cr(VI) kg⁻¹ para o procedimento adotado no presente estudo, ou seja, emprego do mesmo método de extração, porém com leitura por espectrometria UV-visível (USEPA 7196A). O valor de Cr(VI) obtido

na análise do padrão SRM 2701 (NIST) foi de 369mg kg^{-1} , o que representa uma recuperação de 96% em relação ao valor indicativo.

c) Extração sequencial

A exatidão dos resultados obtidos nas três etapas do esquema sequencial foi aferida com o material de referência certificado BCR 701 (Tabela 4). O controle analítico foi considerado satisfatório para todos os metais, com variação dentro do aceitável para a recuperação em amostras sólidas (75 a 125%, segundo Kimbrough e Wakakuwa, 1989). A recuperação de Cd constituiu exceção, na terceira etapa do esquema sequencial (144%), provavelmente devido ao teor reduzido do metal.

Tabela 4. Análise e recuperação do material certificado BCR 701

Elemento	Etapa	Valor experimental	Valor certificado \pm desvio padrão	Recuperação (%)
Cobre	1 ^a	50,4	$49,3 \pm 1,7$	102
	2 ^a	109,9	124 ± 3	88,6
	3 ^a	66,9	$55,2 \pm 4$	121
Zinco	1 ^a	158,5	205 ± 6	77,3
	2 ^a	97,2	114 ± 5	85,3
	3 ^a	41,6	$45,7 \pm 4$	90,9
Cádmio	1 ^a	6,9	$7,34 \pm 0,35$	93,8
	2 ^a	3,7	$3,77 \pm 0,28$	97,7
	3 ^a	0,4	$0,27 \pm 0,06$	144
Níquel	1 ^a	13,4	$15,4 \pm 0,9$	87,2
	2 ^a	23,4	$26,6 \pm 1,3$	87,9
	3 ^a	14,6	$15,3 \pm 0,9$	95,4
Cromo	1 ^a	2,2	$2,26 \pm 0,16$	98,1
	2 ^a	34,4	$45,7 \pm 2$	75,4
	3 ^a	131,0	143 ± 7	91,6
Chumbo	1 ^a	3,0	$3,18 \pm 0,21$	95,5
	2 ^a	118,2	126 ± 3	93,8
	3 ^a	10,0	$9,3 \pm 2$	108

A precisão das análises também foi satisfatória, com coeficientes de variação entre replicatas, em geral, inferiores a 10%.

Os limites de detecção obtidos nas análises de extração sequencial

foram (mg kg^{-1}): Cd, 0,2; Cr, 0,4; Cu, 0,6; Ni, 0,4; Pb, 2 e Zn, 2.

4.1.2 Resultados obtidos na análise de amostras de solo

Os resultados dos testes analíticos realizados com amostras de solos com e sem influência de atividades industriais são apresentados a seguir. Salienta-se que as amostras sem adição de resíduo ou sem efeito das atividades industriais foram consideradas e tratadas no texto como amostras de referência e foram coletadas em locais próximos aos solos contaminados, mas distantes o suficiente para a amostra não ser afetada pelo contaminante.

A Tabela 5 mostra, além dos teores de cromo no solo, algumas características físico-químicas complementares que apoiaram a interpretação dos resultados. Nesta tabela, à exceção dos resultados de Cr pseudo-total, os demais dados foram obtidos por Franco et al. (2011) para os solos A e B.

Os resultados constantes na Tabela 5 mostram que os solos afetados por resíduos das atividades industriais tiveram alterações nos teores de cromo em relação às referências, tanto na forma total (XRF) quanto na forma pseudo-total (USEPA 3050B/ICP-OES). Verificou-se a ocorrência de Cr(VI) nos solos A (2mg kg^{-1}) e B (450mg kg^{-1}). O solo B destacou-se dos demais, devido aos maiores teores de cromo nas formas total e hexavalente.

As análises de Cr(VI) feitas com o kit analítico nas mesmas amostras, mostraram resultados similares aos obtidos com o método padrão 3060A. Os dados referentes à comparação para os solos A e B foram detalhados por Franco et al. (2011). Quanto aos solos C e C_{ref} , avaliados no presente estudo, tanto o método tradicional quanto o método mais expedito revelaram teores de Cr(VI) inferiores ao limite de detecção analítico.

Tabela 5. Resultados de cromo e de algumas características físico-químicas de amostras de solos afetados pela adição de produtos oriundos de diferentes atividades industriais (A = tratamento de madeira, B = fabricação de sais de cromo; C = resíduo de curtimento de peles) e suas respectivas referências (A_{ref} , B_{ref} e C_{ref})

Amostra	Cr total	Cr pseudo total	Cr(VI)	Cr(VI) kit	pH	MO	Cascalho	Areia	Silte	Argila	Classe textural
A_{ref}	78,9	12,5	<1	<1	4,8	3,7	0,5	52,1	25,9	21,5	franco argilo arenoso
A	159	86,0	2	<1	7,2	2,9	1,2	57,4	25,2	16,2	franco arenoso
B_{ref}	53,6	32,2	<1	<1	6,7	8,5	0,0	33,8	31,2	35,0	franco argiloso
B	2.568	1.637	450	375	7,6	4,3	0,0	61,6	17,6	20,8	franco argilo arenoso
C_{ref}	44,5	30,1	<1	<1	5,2	4,4	1,0	61,1	31,9	6,0	franco arenoso
C	615	617	<1	<1	6,3	5,0	5,1	52,6	35,0	7,3	franco arenoso

Os valores de pH mostrados na Tabela 5 são diferentes entre os solos e entre cada solo e sua respectiva referência. Para os solos A e B, provenientes de áreas contaminadas, os resultados podem refletir as várias intervenções sofridas ao longo do tempo, que modificam suas características originais. Neste contexto, é importante salientar que o pH mais elevado da amostra B (7,6) representa um fator importante para a manutenção do cromo na forma hexavalente. A Figura 1 mostra que esse valor de pH associado a valores de Eh entre 0,5 e 0,6V pode viabilizar a ocorrência da forma hexavalente de cromo. Quanto ao solo C, a diferença de pH deve-se ao poder de neutralização da acidez que possui o resíduo de curtume. A Figura 1 indica que, em pH 6,3, todo o cromo estaria na forma trivalente, o que foi confirmado pela obtenção de valores de Cr(VI) abaixo do limite de detecção para essas amostras pelo método padrão 3060A.

Os resultados da extração sequencial de metais (mg kg^{-1}) para os elementos certificados junto ao *Community Bureau of Reference* são apresentados na Tabela 6. A análise de outros metais, além do cromo, é importante para avaliar o desempenho e as respostas fornecidas pelo esquema sequencial aplicado, considerando diferentes elementos e solos com características diversas.

Entre os elementos avaliados, a partição geoquímica de cromo apresentou as alterações mais importantes em relação às referências, para os solos A, B e C (Tabela 6), verificando-se um expressivo aumento percentual nas fases potencialmente móveis do metal. Comportamento semelhante, embora em menor intensidade, foi observado para o elemento cobre no Solo A. A seguir, discutem-se os resultados obtidos para esses dois metais que mostraram comportamento destacado nas análises.

Os percentuais de cromo e de cobre extraíveis das diferentes fases geoquímicas dos solos 1) trocável/extraível com ácido, 2) redutível, 3) oxidável e 4) residual, são apresentados na Figura 5. No solo A, o percentual de cobre potencialmente móvel foi maior na fase redutível, indicando uma associação preferencial do metal a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (Figura 5).

Tabela 6. Distribuição geoquímica de metais nos solos afetados pela aplicação de resíduos gerados por diferentes atividades industriais (A, B e C) e suas respectivas referências (A_{ref} , B_{ref} e C_{ref})

Amostra	Etapa	Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Níquel	Zinco
-----mg kg ⁻¹ -----							
Solo A_{ref}	1 ^a	<0,2	<2	<0,6	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,2	4,12	0,90	<0,4	<0,4	<2
	3 ^a	<0,2	2,18	0,38	2,77	<0,4	<2
	4 ^a	*	4,73	11,9	76,3	10,3	27,3
	Total	<1	11,0	13,3	78,9	10,3	27,3
	% lábil	<0,2	61,6	10,3	3,7	<0,4	<2
Solo A	1 ^a	<0,2	<2	2,21	1,44	<0,4	3,14
	2 ^a	<0,2	7,97	8,69	8,67	<0,4	3,24
	3 ^a	<0,2	2,36	4,38	66,4	<0,4	<2
	4 ^a	*	4,81	19,0	82,9	9,18	23,4
	Total	<1	15,1	34,3	159,4	9,18	29,8
	% lábil	<0,2	70,0	44,5	48,0	<0,4	21,4
Solo B_{ref}	1 ^a	<0,2	<2	<0,6	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,2	12,4	<0,6	<0,4	<0,4	<2
	3 ^a	<0,2	2,14	<0,6	3,9	<0,4	<2
	4 ^a	*	15,8	9,10	49,7	16,6	37,4
	Total	<1	30,3	9,10	53,6	16,6	37,4
	% lábil	<0,2	52,0	<0,6	7,6	<0,4	<2
Solo B	1 ^a	<0,2	<2	<0,6	257,9	<0,4	<2
	2 ^a	<0,2	7,21	<0,6	156,1	<0,4	<2
	3 ^a	<0,2	2,00	<0,6	1.056,9	<0,4	<2
	4 ^a	*	20,1	5,06	1.096,9	25,3	40,5
	Total	<1	29,4	5,06	2.567,8	25,3	40,5
	% lábil	<0,2	31,3	<0,6	57,3	<0,4	<2
Solo C_{ref}	1 ^a	<0,2	<2	<0,6	0,42	<0,4	<2
	2 ^a	<0,2	6,65	<0,6	1,09	<0,4	<2
	3 ^a	<0,2	2,19	0,94	19,6	<0,4	<2
	4 ^a	*	15,4	9,47	23,3	2,63	25,3
	Total	<1	24,3	10,4	44,5	2,63	25,3
	% lábil	<0,2	38,0	11,1	47,6	<0,4	<2
Solo C	1 ^a	<0,2	<2	<0,6	12,3	<0,4	3,72
	2 ^a	<0,2	8,24	<0,6	69,1	<0,4	2,28
	3 ^a	<0,2	<2	1,07	364,6	<0,4	<2
	4 ^a	*	15,1	9,47	169,0	2,74	28,4
	Total	<1	23,3	10,5	615,0	2,74	34,4
	% lábil	<0,2	43,0	10,2	72,5	<0,4	17,4

*Não foi possível calcular; % lábil = $[(\sum 1^a, 2^a, 3^a \times 100)/total]$

Muitos autores mencionam a afinidade de cobre à fração orgânica do solo, como McBride (1994) e Kabala e Singh (2001). Entretanto, ao estudar solos do Rio Grande do Sul sob cultivo de videiras e que receberam altas doses de cobre via tratamentos fúngicos, Mantovani (2009) verificou uma maior proporção do metal ligado a óxidos e hidróxidos, assim como foi verificado no presente estudo. Isso ocorreu, provavelmente, pelo baixo conteúdo de matéria orgânica deste solo e pela alta aplicação deste micronutriente.

Para o solo A verificou-se ainda um maior acréscimo de cromo na fase oxidável, o que sugere a predominância do metal na forma trivalente menos tóxica, provavelmente complexado com a matéria orgânica. Essa hipótese é corroborada pelo baixo teor de Cr(VI) presente no solo A (2mg kg^{-1}) (Tabela 5). A formação de complexos altamente estáveis com a matéria orgânica tende a reter o cromo nos solos, sendo a sua liberação condicionada por alterações nas condições redox do meio (Bacon e Davidson, 2008).

O solo B, afetado pela adição de compostos à base de cromo, igualmente apresenta um maior percentual do metal na fase oxidável. Neste solo, entretanto, se verificou uma expressiva ocorrência do cromo nas fases trocável e redutível. Essa associação diferenciada do cromo às fases mais lábeis poderia ser atribuída ao alto teor de Cr(VI) observado no solo B (450mg kg^{-1}) (Tabela 5, Figura 5). No entanto, deve-se tomar cuidado com essa afirmação, pois a aplicação do esquema sequencial não permite distinguir entre as formas de cromo presentes nas diferentes fases geoquímicas do solo. Segundo Bacon e Davidson (2008), o método avalia as frações solúveis de cromo, em condições operacionais rigorosamente definidas para cada fase geoquímica avaliada. Além disso, os resultados obtidos dependem das características específicas de cada solo estudado.

Na primeira etapa do esquema sequencial utiliza-se a solução de ácido acético $0,11\text{mol L}^{-1}$ (pH=2,86) que, nesta condição, pressupõe a retirada das formas de cromo extraíveis em ácido e trocáveis. Embora o Cr(VI) seja considerado geralmente mais móvel, não se pode afirmar que o cromo extraído nesta etapa esteja nesse estado de oxidação nas amostras de solo avaliadas. Além disso, durante a extração podem ocorrer processos de conversão entre as espécies de cromo. Na extração de Cr(VI) é necessário pH alcalino,

condição utilizada pelo método USEPA 3060A, que prevê a solubilização de todas as formas do Cr(VI).

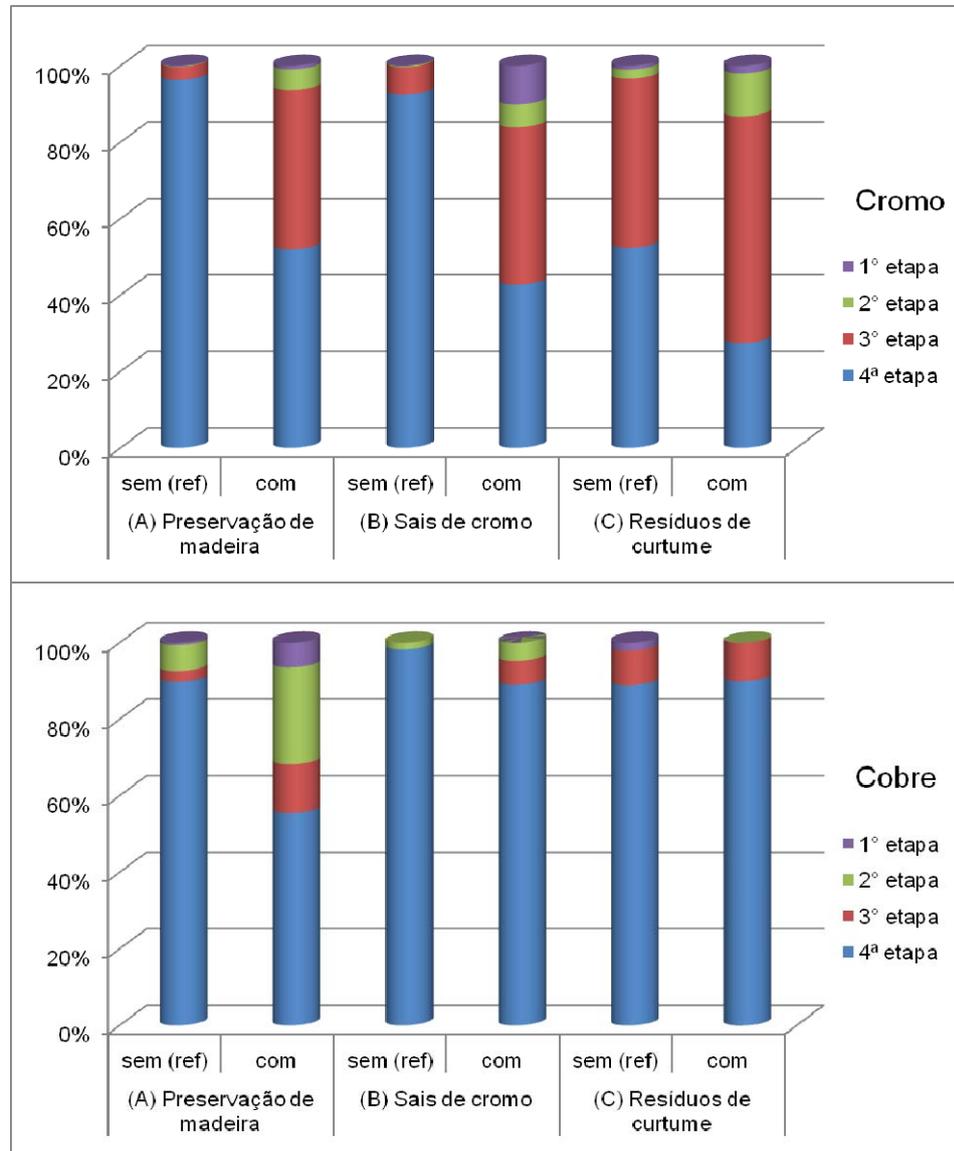


Figura 5. Distribuição geoquímica de cromo e de cobre em amostras de solos com e sem influência da adição de resíduos de diferentes atividades industriais: (A) tratamento de madeira (CCA), (B) fabricação de sais de cromo e (C) curtimento de couros e peles.

Os resultados de cromo total, pseudo-total e hexavalente na amostra de solo B, aliados aos da análise da partição geoquímica do metal, indicam um maior potencial de liberação desse agente tóxico para o ambiente em comparação aos demais solos estudados. É provável que, devido às altas

quantidades de Cr(VI) presentes no solo B, a capacidade redutora tenha atingido seu limite.

O solo C mostrou um comportamento semelhante ao do solo A, com a obtenção do maior percentual de cromo na terceira etapa da extração sequencial (Tabela 6). A ocorrência de um percentual relativamente expressivo de cromo na fase redutível, provavelmente, é devido à grande quantidade de cromo nele aplicado, assim, após o metal ter saturado os sítios dos compostos orgânicos, ele se ligou aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês.

Os resultados obtidos na primeira etapa do estudo, com a análise de materiais de referência, demonstrou um desempenho satisfatório dos métodos testados, que foi comprovado pela obtenção de exatidão, precisão e limites de detecção apropriados. No contexto de observações como as características das amostras e as limitações dos procedimentos operacionais inerentes a cada método, o emprego do esquema de extração sequencial associado a análises de especiação de Cr(VI) gerou informações bastante úteis e mostrou-se promissor para utilização na segunda etapa do estudo.

4.2 Etapa II – Avaliação dos efeitos da aplicação do hidrolisado de couro sobre a dinâmica do cromo em diferentes tipos de solo

A segunda etapa deste trabalho consistiu na avaliação dos efeitos sobre a dinâmica do cromo, resultantes da aplicação de doses crescentes de hidrolisado de couro, em três tipos de solos do Rio Grande do Sul. Os solos utilizados no estudo foram Argissolo Vermelho Distrófico arênico (PVd-1), Argissolo Vermelho Distrófico típico (PVd-2) e Gleissolo Háptico Ta distrófico (GXvd) (EMBRAPA, 2006).

4.2.1 Caracterização dos solos

Os solos foram caracterizados quanto à concentração total de elementos, expressos na forma de óxidos e em teor elementar. Os resultados obtidos por XRF nas amostras de solos utilizadas na Etapa II do estudo são apresentados na Tabela 7. Alguns parâmetros físico-químicos de solos, de interesse para este estudo, bem como o resultado da aplicação do teste de

médias (Tukey, $\alpha=0,05$), são apresentados na Tabela 8. A seguir, discutem-se os resultados obtidos, considerando as características do solo antes e após a aplicação das diferentes doses de hidrolisado de couro.

Tabela 7. Teores totais de óxidos e teores elementares determinados por XRF em solos com adição de diferentes doses de hidrolisado de couro

Amostra	PVd-1			PVd-2			GXvd		
	-----t ha ⁻¹ -----								
	0	1	8	0	1	8	0	1	8
	-----%-----								
SiO ₂	94	94	94	88	88	87	92	92	92
TiO ₂	0,50	0,50	0,46	0,45	0,44	0,48	0,71	0,74	0,70
Al ₂ O ₃	2,45	2,43	2,33	6,08	6,12	7,02	3,24	3,35	3,01
Fe ₂ O ₃	0,91	0,90	0,86	1,59	1,57	1,67	0,83	0,87	0,81
MnO	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,14	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13	0,14	0,13
CaO	0,04	0,05	0,04	0,05	0,06	0,06	0,15	0,15	0,15
Na ₂ O	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04
K ₂ O	0,18	0,18	0,17	0,35	0,34	0,38	0,10	0,10	0,09
P ₂ O ₅	0,05	0,07	0,06	0,02	0,05	0,06	0,06	0,06	0,04
	-----mg kg ⁻¹ -----								
As	<3	<3	<3	6,1	6,1	6,4	4,2	4,8	3,9
Ba	75,3	82,3	66,3	84,8	72,6	74,6	165	165	162
Cr	29,1	44,2	195	24,2	49,4	171	32,3	40,3	107
Cu	5,7	5,3	5,7	5,3	5,2	5,1	8,8	8,7	9,2
Ga	<3	<3	<3	4,9	4,3	5,6	3,0	3,0	3,3
Mo	<1	<1	<1	1,3	1,3	1,6	2,2	1,8	2,0
Nb	9,3	10,0	8,9	17,1	16,7	17,6	16,3	16,5	16,8
Ni	<2	<2	<2	2,8	<2	2,1	<2	2,5	2,0
Pb	7,7	8,5	8,1	14,0	12,5	12,4	17,4	15,9	17,7
Rb	11,5	11,4	10,4	35,3	34,3	36,3	7,3	7,8	7,2
*S	75,3	79,3	128	85,8	98,9	141	192	191	208
Sr	15,4	15,4	14,7	12,8	12,7	12,6	41,3	40,3	41,4
Th	6,5	6,6	6,4	8,3	8,0	8,3	7,3	7,2	7,0
V	36,1	37,1	36,2	42,4	43,4	49,4	49,4	49,4	52,4
Y	10,3	11,2	10,1	25,2	24,2	23,2	25,2	23,2	25,2
Zn	11,7	11,2	11,2	19,4	16,6	17,6	14,1	13,4	14,0
Zr	248	254	235	407	387	403	531	523	530

*Valor indicativo

a) Quanto às características originais

Todos os solos apresentaram baixos teores de matéria orgânica e de argila, além de valores de pH classificados como baixos (Tabela 8).

O solo PVd-1 revelou características ácidas e um teor de cromo

relativamente baixo. Em comparação aos demais solos, esse apresentou os menores teores de argila e de matéria orgânica, o que contribuiu para sua baixa CTC. Ainda que apresente o maior valor de Eh, suas características tendem a redutoras, ao ser plotado no diagrama de Pourbaix (Figura 1).

O solo PVd-2 também apresentou características ácidas, mas com a maior concentração de cromo entre os três solos avaliados (21mg kg^{-1}). O teor de argila é mais elevado em comparação aos demais solos e, embora significativamente maior do que no solo PVd-1, foi classificado como muito baixo. O valor de Eh foi inferior ao solo PVd-1, mas semelhante ao solo GXvd.

O solo GXvd apresentou um valor de pH na faixa ácida e um teor de cromo relativamente baixo, semelhante ao do solo PVd-1. Entre os solos avaliados tem a maior CTC.

A análise granulométrica mostrou que, dos três solos utilizados no estudo, o solo PVd-1 tem o menor poder de retenção de contaminantes metálicos, devido à predominância da fração areia em sua constituição (87,5%). Essa propriedade foi confirmada na caracterização físico-química (Tabela 8) e na análise elementar (Tabela 7), em que os menores teores de metais foram obtidos no solo PVd-1 (sem aplicação do hidrolisado de couro).

b) Quanto aos efeitos das doses aplicadas de hidrolisado de couro

No solo PVd-1, não foram constatadas diferenças significativas ($\alpha=0,05$) entre as doses aplicadas (0, 1 e 8t ha^{-1}) para pH, Eh, teor de argila e CTC. Entretanto, foram observadas diferenças significativas para matéria orgânica e cromo na dose 8, em relação às doses 0 e 1, devido às maiores quantidades de carbono e cromo aplicadas.

No solo PVd-2, observou-se uma tendência de aumento no teor de matéria orgânica proporcional à dose aplicada. A dose 8 apresentou diferença significativa ($\alpha=0,05$), em relação às demais, para os parâmetros Eh, CTC, cromo e pH. A tendência de diminuição do pH na dose 8 em relação às demais se deve ao caráter ácido do hidrolisado de couro (Tabela 1).

No solo GXvd, houve diferença significativa ($\alpha=0,05$) da dose 8 em relação às demais somente para o parâmetro cromo, considerando o seu valor mais elevado.

Tabela 8. Caracterização físico-química dos solos fertilizados com diferentes doses de hidrolisado de couro e resultados do teste de médias.

Amostra	Dose	pH	Eh	MO	CTC _{pH7}	Al _{troc.}	Argila	Cromo*	Classe textural
	t ha ⁻¹		V	g kg ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
	0	5,0 ns	0,50 ns	5 ab	3,2 ns	0,3 ns	80 ns	4,3 b	
PVd-1	1	4,9	0,50	4 b	3,1	0,3	67	24,0 ab	Areia franca
	8	5,0	0,48	7 a	3,1	0,1	52	78,7 a	
	0	5,2 a	0,45 b	11 ns	5,3 c	0,2 b	171 ns	21,0 b	
PVd-2	1	5,1 a	0,46 ab	14	6,3 b	0,2 b	179	37,0 b	Franco arenoso
	8	4,6 b	0,48 a	17	7,5 a	0,5 a	147	199,7 a	
	0	5,2 ns	0,45 ns	14 ns	5,9 ns	0,1 b	111 ns	8,0 b	
GXvd	1	5,1	0,45	15	6,2	0,1 b	117	19,0 b	Franco
	8	4,9	0,46	16	5,4	0,2 a	123	91,0 a	

Letras minúsculas comparam médias entre as doses de fertilizante para cada solo.

* Cromo pseudo-total, determinado pelo método 3050B com leitura por ICP/OES.

As concentrações de enxofre observadas na análise elementar (Tabela 7) mostraram valores crescentes, em função do aumento nas doses aplicadas de hidrolisado de couro. Esse fato decorre da composição da matéria prima que deu origem ao produto, rica em material proteico e, conseqüentemente, com altas quantidades de enxofre. Considerando que o sulfato é muito móvel no solo e que os teores de argila são muito baixos, é possível inferir ainda que o enxofre esteja ligado a compostos orgânicos do solo.

As associações entre os parâmetros físico-químicos do solo, determinadas por uma matriz de correlações de Pearson e apresentadas na Tabela 9, foram em geral fracas ou intermediárias. Verificaram-se correlações altas, positivas e significativas entre os parâmetros matéria orgânica e argila, matéria orgânica e CTC, matéria orgânica e S, argila e CTC. Essas relações, no entanto, são consideradas clássicas e não necessariamente resultantes dos tratamentos aplicados.

Os valores de pH diferem, entre os tratamentos, devido à alta quantidade de fertilizante hidrolisado de couro aplicada na dose 8. O fertilizante apresenta reação ácida no solo, semelhante à dos fertilizantes amoniacais e amídicos, quando em dose equivalente de nitrogênio. Assim, o uso desse fertilizante implica no monitoramento mais frequente de pH e na maior aplicação de corretivos de acidez.

A Tabela 10 apresenta a comparação dos teores pseudo-totais de metais nas amostras de solo com valores orientadores da Resolução CONAMA-420. Os teores observados de metais novamente destacaram o cromo como elemento de maior interesse, pois as concentrações de Cd, Ni e Pb situaram-se abaixo do limite de prevenção da legislação em todas as amostras analisadas. Além disso, esses constituem os valores basais; e devido ao baixo teor no hidrolisado de couro, o impacto no solo para o elemento em maior quantidade, se houvesse 100% de recuperação seria inferior a $0,04\text{mg kg}^{-1}$.

A aplicação da dose equivalente a 8t ha^{-1} de hidrolisado de couro aumentou o teor de Cr(III) no solo acima do valor limite de prevenção nos três tipos de solos. No caso do solo PVd-2, a condição é mais preocupante, pois nessa dose a concentração de cromo (200mg kg^{-1}) foi superior ao limite

máximo aceito para áreas agrícolas (CONAMA, 2009). Segundo Rodrigues et al. (1993), o teor máximo de cromo que pode ser acumulado no solo via deposição de resíduos sólidos de curtume é de 1000kg ha^{-1} . Verifica-se uma discrepância entre os dois critérios, pois enquanto a Resolução CONAMA-420 indica o valor de 150mg kg^{-1} , Rodrigues et al. (1993) indicam o valor de 500mg kg^{-1} . No presente trabalho, a dose recomendada de 1000kg ha^{-1} de hidrolisado de couro adicionaria ao solo aproximadamente 20kg ha^{-1} de cromo, valor inferior ao potencial máximo de acúmulo estimado por Rodrigues et al. (1993). Na prática, a recomendação agrônômica deste fertilizante hidrolisado de couro é de 400kg ha^{-1} , o que corresponde à aplicação de 8kg ha^{-1} de cromo ou 4mg kg^{-1} .

Tabela 9. Coeficientes de correlação e nível de significância entre parâmetros físico-químicos do solo

	pH	Eh	MO	Argila	CTC _{pH7}	Enxofre	Cr
pH	1						
Eh	-0,4782 <i>p</i> =0,1928	1					
MO	-0,1517 <i>p</i> =0,6968	-0,7624 <i>p</i> =0,0169	1				
Argila	-0,0181 <i>p</i> =0,9632	-0,6201 <i>p</i> =0,0748	0,7435 <i>p</i> =0,02171	1			
CTC	-0,1951 <i>p</i> =0,6150	-0,6760 <i>p</i> =0,0456	0,9332 <i>p</i> =0,0002	0,8770 <i>p</i> =0,0019	1		
S	-0,0475 <i>p</i> =0,9035	-0,5875 <i>p</i> =0,0962	0,7209 <i>p</i> =0,0284	0,1081 <i>p</i> =0,7819	0,4832 <i>p</i> =0,1876	1	
Cr	-0,6551 <i>p</i> =0,0555	0,2332 <i>p</i> =0,5459	0,1631 <i>p</i> =0,6749	-0,0702 <i>p</i> =0,8575	0,0444 <i>p</i> =0,9096	0,2044 <i>p</i> =0,5978	1

O uso contínuo do fertilizante poderia originar um possível problema ambiental, devido ao acúmulo de cromo ao longo do tempo. Bini et al. (2008) relatam que o tempo de permanência do cromo no solo é estimado em 10^3 a 10^4 anos. Isso reforça a necessidade de um bom planejamento na utilização do fertilizante para minimizar problemas ambientais. As medidas que poderiam ser tomadas para evitar um uso inadequado do produto são a limitação das quantidades de Cr(III) adicionadas aos solos e a proibição da aplicação de

Cr(VI). Ressalta-se, também, que os valores orientadores da Resolução CONAMA-420 referem-se ao teor pseudo-total de cromo, não contemplando a forma hexavalente, sabidamente de alta toxicidade tanto para animais quanto vegetais (Mantovani, 2011). É importante que haja conscientização dos órgãos responsáveis pela elaboração das normas no sentido de distinguir entre as duas formas de cromo nos solos e estabelecer parâmetros específicos para cada uma delas.

Tabela 10. Comparação dos teores pseudo-totais de metais nas amostras de solo com valores orientadores da Resolução CONAMA 420/2009

Amostra	Dose t ha ⁻¹	mg kg ⁻¹			
		Cd	Ni	Pb	Cr
PVd-1	0	<0,2	0,9	4,0	4,3
	1	<0,2	1,0	4,7	24,0
	8	<0,2	0,8	4,0	78,7
PVd-2	0	<0,2	4,3	8,0	21,0
	1	<0,2	5,0	8,0	37,0
	8	<0,2	3,0	6,7	200
GXvd	0	<0,2	2,7	10,3	8,0
	1	<0,2	1,7	10,3	19,0
	8	<0,2	2,0	10,7	91,0
CONAMA 420	Prevenção	1,3	30	72	75
	Agrícola	3,0	70	150	150
	Residencial	8,0	100	300	300
	Industrial	20	130	900	400

4.2.2 Especificação de Cr(VI) nas amostras de solo

Os valores de Cr(VI) obtidos nas análises foram sempre inferiores ao limite de detecção (<0,3mg kg⁻¹) para todos os solos e doses adicionadas. Outros autores (Ciavatta e Sequi, 1989; Martins, 2009 e Mantovani, 2011) obtiveram resultados semelhantes, em estudos com solos incubados com o mesmo tipo de fertilizante. Essa ausência de compostos de Cr(VI) poderia refletir a tendência de características redutoras nos solos avaliados, indicadas a partir do diagrama de Pourbaix (Figura 1). Outra hipótese é que, pelo fato de o cromo estar fortemente retido no material proteico, sua liberação ocorra a uma taxa menor que a taxa de precipitação na forma de óxidos e hidróxidos de

cromo. Assim, não haveria Cr(III) solúvel suficiente para a oxidação. Esse comportamento é o oposto ao sal de cromo, em que imediatamente após a aplicação ao solo ocorre a solubilização e a disponibilização total.

O kit analítico, desenvolvido para avaliação de áreas contaminadas e utilizado neste estudo para fins de comparação de resultados, forneceu uma resposta compatível com os dados obtidos pelo método USEPA 3060A e 7196A, considerado método padrão.

4.2.3 Análise de fracionamento dos solos

Os resultados com a aplicação do esquema de extração sequencial para os metais que apresentam certificação são mostrados na Tabela 11. Além disso, são apresentados os percentuais obtidos para o somatório das fases lábeis em relação ao teor total (XRF), considerando cada dose de fertilizante (0, 1 e 8t ha⁻¹) aplicada nos três tipos de solo. Esse percentual representa a fração dos metais com maior mobilidade potencial, a partir dos solos investigados.

A presença de Cd não foi detectada em nenhum dos solos estudados e em todas as doses aplicadas. Os teores de Zn e Ni praticamente não se alteraram nas três etapas do esquema sequencial, com predominância de valores abaixo do limite de detecção analítico. O teor de Cu, em geral, não foi detectado nas duas primeiras etapas do esquema sequencial, ocorrendo eventualmente na terceira etapa, mas sempre com valores abaixo do limite de quantificação do método analítico (2mg kg⁻¹). Bacon e Davidson (2008), em extensa revisão bibliográfica sobre extração sequencial, enumeram as limitações do procedimento, indicando que o mesmo não pode ser considerado estritamente quantitativo quando se analisam traços metálicos associados com fases minerais específicas. Quanto ao Pb, os valores ficaram abaixo do limite de detecção na primeira e na terceira etapa, verificando-se a ocorrência do metal na fase redutível. Além de relativamente baixas, as quantidades de Pb associadas às fases móveis provavelmente refletiram as condições naturais dos solos, pois não apresentaram variação com a adição de doses crescentes do fertilizante.

Tabela 11. Distribuição geoquímica de metais nos solos com adição de diferentes doses de hidrolisado de couro

Amostra	Etapa	Cobre	Zinco	Cadmio	Níquel	Cromo	Chumbo
-----mg kg ⁻¹ -----							
PVd-1 Dose 0	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	2,8
	3 ^a	1,3	<2	<0,2	<0,4	1,5	<2
	4 ^a	4,0	10,9	*	0,8	27,5	4,8
	Total	5,4	10,9	<1	0,8	29,0	7,6
	% lábil	24,5	*	<0,2	<0,4	5,0	36,9
PVd-1 Dose 1	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	0,42	3,2
	3 ^a	1,1	<2	<0,2	<0,4	13,3	<2
	4 ^a	4,1	10,4	*	0,8	30,3	5,3
	Total	5,2	10,4	<1	0,8	44,0	8,4
	% lábil	21,3	*	<0,2	<0,4	29,9	37,7
PVd-1 Dose 8	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	0,90	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	2,5	3,1
	3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	137,2	<2
	4 ^a	5,1	10,4	*	0,9	54,3	4,8
	Total	5,1	10,4	<1	0,9	194,8	7,9
	% lábil	<0,6	<2	<0,2	<0,4	72,1	39,2
PVd-2 Dose 0	1 ^a	<0,6	2,5	<0,2	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	3,2
	3 ^a	1,1	<2	<0,2	<0,4	2,6	<2
	4 ^a	3,8	14,8	*	2,7	21,5	9,6
	Total	4,9	17,3	<1	2,7	24,0	12,8
	% lábil	22,0	14,3	<0,2	<0,4	10,6	24,7
PVd-2 Dose 1	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	3,1
	3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	8,9	<2
	4 ^a	4,5	15,6	*	0,9	40,1	7,9
	Total	4,5	15,6	<1	0,9	49,0	24,4
	% lábil	<0,6	<2	<0,2	<0,4	18,2	12,7
PVd-2 Dose 8	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	1,1	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	2,0	3,4
	3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	99,8	<2
	4 ^a	4,4	16,1	*	2,0	68,6	7,6
	Total	4,4	16,1	<1	2,0	171,4	11,0
	% lábil	<0,6	<2	<0,2	<0,4	60,0	31,2

Tabela 11. Continuação...

GXvd Dose 0	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4	<2
	2 ^a	0,78	<2	<0,2	<0,4	<0,4	6,2
	3 ^a	1,2	<2	<0,2	<0,4	1,7	<2
	4 ^a	6,6	10,9	*	0,3	30,3	9,7
	Total	8,6	10,9	<1	0,3	32,0	15,8
	% lábil	22,6	<2	<0,2	<0,4	5,4	38,9
GXvd Dose 1	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	0,4	<0,4	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	0,59	6,2
	3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	9,6	<2
	4 ^a	7,4	11,4	*	1,8	30,0	8,3
	Total	7,4	11,4	<1	1,8	40,2	14,6
	% lábil	<0,6	<2	<0,2	<0,4	25,3	42,9
GXvd Dose 8	1 ^a	<0,6	<2	<0,2	0,4	0,87	<2
	2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	3,29	6,1
	3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	74,4	<2
	4 ^a	8,2	12,2	*	1,2	28,4	9,7
	Total	8,2	12,2	<1	1,6	107	15,7
	% lábil	<0,6	<2	<0,2	25,9	73,5	38,5

Por outro lado, o Cr distinguiu-se dos demais elementos, por apresentar um progressivo aumento no percentual das fases móveis, em função do aumento nas doses aplicadas. Esse acréscimo de cromo nas três fases do esquema sequencial foi acompanhado por um correspondente aumento dos teores totais nas amostras de solos.

O aumento da dose aplicada de hidrolisado de couro determinou uma alteração na distribuição do cromo entre as fases dos solos. Em todas as amostras, este aumento está predominantemente associado à fase oxidável, possivelmente na forma trivalente. Provavelmente, os equilíbrios envolvidos, neste caso, sejam de complexação, com a formação de ligações coordenadas, com forte caráter covalente (McBride, 1994).

Kennedy et al. (1997) referem que contaminantes metálicos associados com a fase oxidável podem permanecer nos solos por longos períodos, mas também podem ser mobilizados por processos de decomposição. Embora esta ocorra constantemente, a imobilização do metal por outros compostos orgânicos e sua adsorção a óxidos e hidróxidos ocorrem imediatamente na maioria dos solos o que o tornaria, para fins práticos, indisponível para efeito danoso ao ambiente. Neste contexto, Bacon e Davidson (2008) alertam que é necessária atenção quando os dados da

extração sequencial são interpretados. Mesmo que seja razoável supor que os metais extraídos nas primeiras etapas tenham potencial de impacto ambiental mais imediato, as relações entre os resultados da extração sequencial e mobilidade/biodisponibilidade dependem de vários fatores e devem ser melhor estudadas e comprovadas.

Na Figura 6, verifica-se que a soma das frações potencialmente móveis de cromo passou de aproximadamente 5-10%, sem a aplicação do hidrolisado de couro, para cerca de 60-70%, na dose mais alta. Ainda para a maior dose se observou uma pequena fração de cromo associado à fase redutível nos três tipos de solos (média de 2%). Isso por si só não indica mobilidade, pois para o elemento Pb, nessa mesma fase, o percentual é muito maior ($\approx 40\%$), o que pela mesma lógica indicaria maior mobilidade deste elemento no solo. Contudo este é o percentual relativo à concentração basal. Assim, os resultados devem ser interpretados com muita cautela.

O cromo na terceira etapa é considerado potencialmente móvel, podendo ser disponibilizado mediante a degradação da fração orgânica do solo. A matéria orgânica do solo é estável sempre que o manejo do solo for adequado. Deste modo, o cromo liberado de um composto orgânico ou solúvel em equilíbrio com os óxidos e hidróxidos será imediatamente incorporado a outro composto orgânico. Assim, o provável dano ao ambiente é potencial, pois para que efetivamente se materialize há a necessidade de se eliminar ou diminuir muito o teor de matéria orgânica do solo. Em tempos de conscientização sobre manejo sustentável da agricultura, isso é algo improvável de ocorrer.

Os resultados das três etapas da extração sequencial e do correspondente teste de médias são mostrados na Tabela 12. Independentemente do tipo de solo e da dose aplicada, o cromo sempre mostrou uma dissimilaridade significativa ($\alpha=0,05$), em relação aos demais metais, devido à sua expressiva concentração na terceira fase do esquema sequencial.

Tabela 12. Resultado da concentração de metais nas três etapas da extração sequencial e do teste de médias

Solo	Doses t ha ⁻¹	Etapa	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
PVD-1	0	1 ^a	<0,6 b	<2 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	<0,4 b	<2 b
		2 ^a	<0,6 b	<2	<0,2	<0,4	<0,4 b	2,81 a
		3 ^a	1,31 a	<2	<0,2	<0,4	1,46 a	<2 b
	1	1 ^a	<0,6 b	<2 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	<0,4 b	<2 b
		2 ^a	<0,6 b	<2	<0,2	<0,4	0,42 b	3,18 a
		3 ^a	1,11 a	<2	<0,2	<0,4	13,3 a	<2 b
	8	1 ^a	<0,6 ns	<2 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	0,90 b	<2 b
		2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	2,46 b	3,10 a
		3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	137 a	<2 b
PVD-2	0	1 ^a	<0,6 ns	2,46 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	<0,4 b	<2 b
		2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4 b	3,16 a
		3 ^a	1,07	<2	<0,2	<0,4	2,55 a	<2 b
	1	1 ^a	<0,6 ns	<2 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	<0,4 b	<2 b
		2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	<0,4 b	3,11 a
		3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	8,93 a	<2 b
	8	1 ^a	<0,6 ns	<2 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	1,07 b	<2 b
		2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	2,00 b	3,43 a
		3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	99,8 a	<2 b
GXvd	0	1 ^a	<0,6 b	<2 ns	<0,2 ns	<0,4 ns	<0,4 b	<2 b
		2 ^a	0,78 b	<2	<0,2	<0,4	<0,4 b	6,16 a
		3 ^a	1,15 a	<2	<0,2	<0,4	1,72 a	<2 b
	1	1 ^a	<0,6 ns	<2 ns	<0,2 ns	0,44 ns	<0,4b	<2 b
		2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	0,59 b	6,25 a
		3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	9,58 a	<2 b
	8	1 ^a	<0,6 ns	<2 ns	<0,2 ns	0,42 ns	0,87 b	<2 b
		2 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	3,29 b	6,06 a
		3 ^a	<0,6	<2	<0,2	<0,4	74,4 a	<2 b

Letras minúsculas comparam médias entre as etapas, para cada dose de fertilizante em cada solo.

As concentrações de metais foram avaliadas em triplicata, sendo apresentada a média dos três valores das três etapas da extração sequencial.

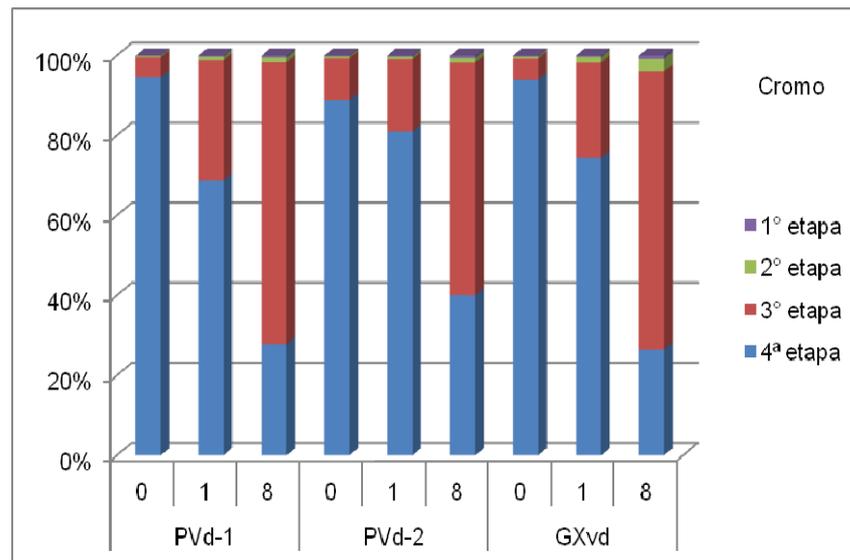


Figura 6. Distribuição percentual de cromo nas fases dos solos fertilizados com diferentes doses de hidrolisado de couro.

A maior parte do cromo adicionado via hidrolisado de couro foi encontrada na fase 3, indicando uma menor solubilidade e disponibilidade para o ambiente. Na literatura há informações de que mais de 70% do hidrolisado de couro é degradado em menos de seis meses (Ciavatta e Gessa, 1997). Como os resultados foram obtidos após mais de um ano da aplicação, esses indicam que mais de 95% do cromo adicionado passou do hidrolisado de couro para outros compostos orgânicos ou foi retido em óxidos e hidróxidos. Esse comportamento não é observado quando se adiciona ao solo quantidades semelhantes de cromo na forma de sal.

4.2.4 Análise da solução lixiviada

Os resultados dos teores de Zn, Fe, Mn, Cr, Ni, e Al na água percolada nos solos PVd-1, PVd-2 e GXvd para as respectivas doses de hidrolisado de couro são apresentados na Tabela 13. As concentrações de Cd, Cu e Pb situaram-se abaixo dos respectivos limites de detecção. Observou-se que para os elementos Zn, Fe e Ni não houve diferenças significativas ($\alpha=0,05$) entre as doses aplicadas e os respectivos teores no lixiviado, embora tenha ocorrido diferença, em alguns casos, nos teores desses elementos entre os solos avaliados.

Nas soluções lixiviadas foram observados valores de compostos de Cr(VI) sempre inferiores ao limite de detecção do método ($0,01\text{ mg L}^{-1}$). Estes resultados também foram obtidos em outros estudos (Ciavatta e Sequi, 1989; Martins, 2009 e Mantovani, 2011).

Tabela 13. Concentração de metais na solução lixiviada dos solos

Solo	Dose	Zn	Fe	Mn	Cr	Ni	Al
	t ha^{-1}	----- mg L^{-1} -----					
PVd-1	0	0,32 ns	<0,04	1,56 b	<0,004	0,012 ns	0,59 b
	1	0,27	<0,04	2,36 b	0,010 b	0,016	1,2 b
	8	0,32	<0,04	10,2 a	0,066 a	0,020	2,2 a
PVd-2	0	0,12 ab	0,16	0,08 b	<0,004	0,002 b	0,57 ab
	1	0,03 b	<0,04	0,10 b	0,007 b	<0,002	0,22 b
	8	0,22 a	<0,04	3,92 a	0,049 a	0,010 a	1,5 a
GXvd	0	0,18 ns	<0,04	0,38 ns	0,009 b	0,022 ns	0,36 ns
	1	0,17	0,11	0,39	0,012 b	0,024	0,71
	8	0,17	0,05	0,57	0,032 a	0,020	0,53

Letras minúsculas comparam médias entre as doses de fertilizante para cada solo. Os teores de Cd, Cu e Pb ficaram abaixo do limite de detecção.

Este tipo de estudo é importante, pois estabelece relações entre a adição, a adsorção e a lixiviação de metais no solo em situação natural.

Em geral, foi observado um aumento nos teores de Al em função da dose aplicada, sendo a diferença significativa para a dose mais alta ($\alpha=0,05$). A aplicação do fertilizante hidrolisado de couro, que além de ter pH 4,1 possui reação ácida, pode acidificar o solo e assim aumentar o Al em solução.

A liberação de nitrogênio pela mineralização do hidrolisado de couro e sua provável transformação a nitrato também contribuiu para a maior acidificação. Entre os elementos estudados, o teor de cromo no lixiviado mostrou o maior aumento entre as doses aplicadas. No solo PVd-1 obtiveram-se os valores mais altos, expressando o menor poder de retenção identificado para esse solo durante a avaliação de suas características físico-químicas. As concentrações de cromo no lixiviado obtidas para a dose 1 não diferiram significativamente ($\alpha=0,05$) da dose zero. Por outro lado, a dose 8 apresentou dissimilaridade em relação às doses zero e 1 para os três solos avaliados.

Apenas para ilustração, os teores de cromo nas soluções lixiviadas foram comparados com o valor máximo recomendado na Resolução CONAMA-

420 para águas subterrâneas. Os resultados indicaram que, na maior dose de fertilizante aplicada, os valores de cromo total aproximaram-se do limite máximo para água subterrânea ($0,05\text{mg L}^{-1}$). Embora estes valores, em geral, possam parecer reduzidos e o Cr(III) seja essencial aos seres vivos, a aplicação do fertilizante em extensas áreas agrícolas pode adicionar uma quantidade muito expressiva de cromo dissolvido (potencialmente mais disponível) no ambiente subsuperficial. No entanto, na Resolução CONAMA-420, não é feita a distinção entre os compostos de Cr(III) e Cr(VI). Provavelmente, se os valores fossem diferenciados, o limite máximo seria muito maior para a espécie Cr(III).

5 CONCLUSÕES

Os métodos analíticos de fracionamento e de determinação dos compostos de Cr(VI), testados com amostras de solos e materiais de referência certificados, demonstraram um desempenho satisfatório, comprovado pela obtenção de exatidão, precisão e limites de detecção apropriados.

Os resultados correspondentes à avaliação dos efeitos da aplicação do hidrolisado de couro sobre a dinâmica do cromo, em diferentes tipos de solo, permitiram as seguintes conclusões:

- Não foram detectados compostos de Cr(VI) nos três tipos de solos avaliados, para qualquer dos tratamentos com hidrolisado de couro, bem como nas soluções obtidas em ensaios de lixiviação.

- A aplicação do esquema de extração sequencial às amostras de solos revelou um aumento progressivo do teor de cromo nas fases potencialmente móveis, em função do aumento nas doses aplicadas. Verificou-se uma associação preferencial do cromo à fase oxidável dos solos, provavelmente na forma trivalente, menos tóxica e móvel. A disponibilidade do metal estaria condicionada a alterações nas condições redox do meio, devendo ocorrer mediante diminuição significativa ou eliminação da matéria orgânica do solo.

- O cromo originário do uso de fertilizante à base de hidrolisado de couro apresenta um impacto ambiental diferenciado, em função das características do solo e da quantidade aplicada.

6 LITERATURA CITADA

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004:2004. **Resíduos sólidos – classificação**. 2. ed. Brasília, 2004.

ABOLLINO, O. et al. Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 137, p. 315-338, 2006.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2nd ed. New York: Springer, 2001. 867 p.

ANDERSON, R. A. Essentiality of chromium in humans. **Science of Total Environmental**, Amsterdam, v. 86, p. 75-81, 1989.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, 2005.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for oxidation-reduction potential of water ASTM international**. West Conshohocken, 2007.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta: U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1998.

BACON, J. F.; DAVIDSON, C .M. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**, London, v. 133, p. 25-46, 2008.

BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P.; HENDERSON, C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, n. 2, p. 255-264, 2006.

BARCELOUX, D. G. Chromium. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, New York, v. 37, p.173-194, 1999.

BARTLETT, R. J. Oxidation – reduction status of aerobic soils. In: CHEMISTRY in the soil environment. New York: Wiley and Sons, 1991. p. 90-94.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III: oxidation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 8, n. 11, p. 31-35, 1979.

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.

BECQUER, T. et al. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 301, n. 11, p. 251-261, 2003.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo**. 2011. 130 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

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

BISSANI, C. A. et al. **Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. 344 p.

BITTENCOURT, L. Exportação de couro. **Revista do Couro**, Estância Velha, v. 195, 2008.

BLOMFIELD, C.; PRUDEN, G. The behavior of chrome VI in soil under aerobic conditions. **Environmental Pollution**, Barking, v. 23, n. 2A, p. 103-114, 1980.

CALDER, L. M. Chromium contamination of groundwater. In: NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. (Ed.). **Chromium in the natural and human environments**. New York: John Wiley and Sons, 1988. p. 215-231.

CETESB - Companhia ambiental do estado de São Paulo. Decisão de diretoria nº 145/2010/P, de 11 de maio de 2010. Dispõe sobre a aprovação do Procedimento de gerenciamento de resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo. **Diário Oficial Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 12 maio 2010. Seção 1, p. 50-51. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/proc_geren_res_aparas_couro.pdf>. Acesso em: 21 maio 2011.

CIAVATTA, C.; GESSA, C. Chromium-containing fertilizers and their production. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. E.; SEQUI, P. (Ed.). **Chromium environmental issues**. Milano: Franco Angeli, 1997. p. 61-82.

CIAVATTA, C.; SEQUI, P. Evaluation of chromium release during decomposition of leather meal fertilizers to the soil. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 19, p. 7-11, 1989.

CICB. **Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil**. Disponível em: <<http://www.brazilianleather.com.br>>. Acesso em: 26 jan. 2012.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, p. 81-84.

DOELSCH, E.; MOUSSARD, G.; MACARY, H. S. Fractionation of tropical soilborne heavy metals-comparison of two sequential extraction procedures. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, p. 168-179, 2008.

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**, Amsterdam, v. 183, p. 145-154, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212 p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA. 2006. 306 p.

ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição, em amostras do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 247-255, 2007.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul. **Determinação de cromo hexavalente em solos, sedimentos, lodos e resíduos sólidos**: método da difenilcarbazida com digestão alcalina. Porto Alegre, 2009. (Norma-FEPAM).

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 4, p. 823-857, 2002.

FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1981. 486 p.

FRANCO, D. V. et al. A screening method for detection of hexavalent chromium levels in soils. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1255-1259, 2011.

FRENTIU, T. et al. Study of partitioning and dynamics of metals in contaminated soil using modified four-step BCR sequential extraction procedure. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 63, n. 2, p. 239-248, 2009.

FROIS, S.R. **Utilização de fases minerais direcionadas para a concentração e especiação de íons Cr(III) e Cr(VI)**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

GARDOLINSKI, P. C. F. C. et al. Determination of Cd, Pb, Zn and Cu in sediment compartments by sequential extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS). **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 375-381, 2002.

ITALIA. **MINISTERO DELL'AMBIENTE**. Decreto ministeriale **25 ottobre 1999, n. 471**. **Gazzetta Ufficiale**, Roma, n. 293, 15 dez. 1999. Supplemento Ordinario, n. 293. Disponível em: <<http://gazzette.comune.jesi.an.it/293-99/supll218.htm>>. Acesso em: 23 set. 2011.

JAMES, B. R. et al. Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 29, p. 2377-2381, 1995.

JAMES, B. R.; BARTLETT, R. J. Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, n. 2, p. 173-176, 1983.

JARDINE, P. M. et al. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 33, p. 2939-2944, 1999.

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; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 550 p.

KENNEDY, V. H. A. et al. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, London, v. 122, p. 89-100, 1997.

KIMBROUGH, D. E. et al. A critical assessment of chromium in the environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. Boca Raton, v. 29, p. 1-46, 1999.

KIMBROUGH, D. E.; WAKAKUWA, J. R. Acid digestion for sediments, sludges, soil and solid wastes. A proposed alternative to EPA SW 846 Method 3050. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 23, p. 898-900, 1989.

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

KRAY, C. H. **Efeitos da aplicação e da reaplicações de resíduos carbonífero e de curtume no solo e nas plantas**. 2001. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

LEITA, L. et al. Soil humic acids may favor the persistence of hexavalent chromium in soil. **Environmental Pollution**, Barking, v. 157, n. 6, p. 1862-1866, 2009.

LIU, J. et al. Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil. **Environmental Geology**, Berlin, v. 52, p. 1601-1606, 2007.

LUO, Y. M.; CHRISTIE, P. Choice of extraction for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable metal fraction in sequential extraction schemes. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 72, p. 59-75, 1998.

MANTOVANI, A. **Disponibilidade de micronutrientes em solos do Rio Grande do Sul**. 2009. 165 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MANTOVANI, A. **Utilização de fertilizante orgânico hidrolisado de couro para fins agrícolas**. Porto Alegre: Departamento de Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. Relatório de Pós-Doutorado.

MARTINS, V. **Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento**. 2009. 123 f. 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. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas**. 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. Especificação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2094-2097, 2009.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford Press, 1994. 406 p.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.

NEW JERSEY. Department of Environmental Protection. **Soil cleanup criteria from 1993 to september 3, 1998**. Disponível em: <<http://www.state.nj.us/dep/srp/siteinfo/chrome/crcriteria.htm>>. Acesso em: 27 out. 2008.

OTTESEN, R. T. et al. Soil pollution in daycare centers and playgrounds in Norway: national action plan for mapping and remediation. **Environmental Geochemistry and Health**, Amsterdam, v. 30, p. 623-637, 2008.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p.

PAIS, I.; BENTON JONES, J. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 2000. 223 p.

PALMER, C. D.; WITTBRODT, P. R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. **Environmental Health Perspectives**, North Carolina, 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**, Amstredam, v. 491, n. 1, p. 81-89, 2003

PUEYO, M. et al. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, p. 2054-2066, 2003.

QUADRO, M. S. **Crescimento de plantas e modificações de propriedades do solo após várias aplicações de resíduos de curtume e carbonífero**. 2008. 178 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

QUEVAUVILLER, Ph. et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material CRM 601 following a three-step sequential extraction procedure. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 205, p. 223-234, 1997.

QUEVAUVILLER, Ph. et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 349, p. 808-814, 1994.

QUEVAUVILLER, Ph. **Methodologies in soil and sediment fractionation studies**: single and sequential extraction procedures. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2002. 178 p.

RAURET, G. et al. **The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701**. Brussels: BCR Information Reference Material, 2001.

REZENDE, P. S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, New York, v. 25, n. 7, p. 808-816, 1991.

RODRIGUES, A. L. M. et al. Critérios técnicos para a 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. 14 p.

RODRIGUES, M. L. K. **Cromo e meio ambiente**. Porto Alegre: Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. 93 p. Exame de Qualificação.

RODRIGUES, M. L. K. et al. Aplicação de um método de rastreamento de cromo hexavalente [Cr(VI)] em solos de uma área contaminada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 13., 2011, Gramado. **Anais...** Gramado: CBGq, 2011.

RODRIGUES, M. L. K. et al. Especificação de metais em sedimentos. In: POLETO, C. (Ed.). **Ambiente e sedimentos**. ABRH, 2008. 404 p.

RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes**. 2007. 255 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RODRIGUES, M. L. K.; FORMOSO, M. L. L. Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 169, p. 167-184, 2006.

ROGER, B. Comparison study of two selective extraction procedures: Readsorption phenomenon during mineralization. **Environmental Technology Letters**, London, v. 7, p. 539-546, 1986.

SALVADOR-BLANES, S. et al. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. **Geoderma**, Amsterdam, v. 132, p. 143-157, 2006.

SCHROEDER, D. C.; LEE, G. F. Potential transformation of chromium in natural waters. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 4, p. 355-365, 1975.

SCHULTE, E. E.; HOPKINS, B. G. Estimation of soil organic matter by weight loss-ignition. In: MAGDOFF, F. R.; TABATABAI, M. A.; HANLON, E. A. Jr. (Ed.). **Soil organic matter: analysis and Interpretation**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 21-31.

SEQUI, P.; ARINGHIERI, R. Destruction of organic matter by hydrogen peroxide in the presence of pyrophosphate and its effect on soil specific surface area. **Soil Science Society of America Proceedings**, Idaho, v. 41 p. 340-342, 1977.

SHEN, T.T. **Industrial pollution prevention**. New York: Springer, 1995. 371 p.

SILVA, S.; BAFFI, C.; BEONE, G. M. Agronomical trials with the use of chromium-containing fertilizers. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P. (Ed.). **Chromium environmental issues**. Milano: Franco Angeli, 1997. p. 83-100.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic Press, 1995. 352 p.

STANIN, F. T. The transport and fate of chromium(VI) in the environment. In: GUERTIN, J.; JACOBS, J. A.; AVAKIAN, C. P. (Ed). **Cr(VI) handbook**. New York: CRC Press, 2005. p. 156- 214.

TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 59, p. 225-238, 1995.

TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 64, p. 171-177, 1996.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos. Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim técnico, 5).

TEMPLETON, D. M. et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure and 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 metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 844-850, 1979.

TREBIEN, D. O. P. et al. Environmental factors affecting chromium-manganese oxidation-reduction reactions in soil. **Pedosphere**, Beijing, v. 21, p. 84-89, 2011.

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. Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

UNIVERSITY OF WISCONSIN/MADISON. **Soil & plant analysis lab. procedures for soil testing, plant analysis and feed & forage analysis**. 2007. Disponível em: <<http://datcp.wi.gov/uploads/Farms/pdf/WIProcSoilTestingAnaysis.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2011.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils. In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington: US EPA, 1996a.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 3060A: alkaline digestion of hexavalent chromium. In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington: US EPA, 1996b.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 6800: elemental and speciated isotope dilution mass spectrometry. In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington: US EPA, 2007.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 7196A: chromium, hexavalent (colorimetric). In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington: US EPA, 1992.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 9045B: soil and waste pH. In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington: US EPA, 2004.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Hazardous Materials and Waste management Division (303) 692-3300**. 2nd ed. [S.I.]: Colorado Department of Public Health and Environment, 2009. (CDPHE hazardous waste exclusions guidance document). Disponível em: <<http://www.cdphe.state.co.us/hm/hwexcl.pdf>>. Acesso em: 21 maio 2011.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium**. Washington, 2000. (Technical Resource Guide). Disponível em: <<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r00005/625r00005.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2008.

VIEIRA, S. M. **Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria calçadista visando obtenção de cromato de sódio VI**. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

VITALE, R. J. et al. Hexavalent chromium extraction from soils: evaluation of an alkaline extraction method. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 1249-1256, 1994.

VITALE, R. J.; MUSSOLINE, G. R.; RINEHIMER, K. A. Environmental monitoring of chromium in air, soil, and water. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 26, p. 80-85, 1997.