

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
*Campus de Rio Claro*

**EFEITOS DA DISPOSIÇÃO DE LODOS DE CURTUME  
NO SOLO E NA PLANTA**

CÉLIO BERTELLI

Orientador: Prof Dr. Juércio Tavares de Mattos

Tese de Doutorado elaborada junto ao curso de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Área de Concentração em Geociências e Meio Ambiente – para obtenção do Título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro (SP)  
2007

**Comissão Examinadora**

---

Prof. Dr. Juércio Tavares de Mattos  
(orientador)

---

Prof. Dr. Jairo Roberto Jiménez-Rueda

---

Prof. Dr. Daniel M. Bonotto

---

Profa. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis

---

Prof. Dr. Tomoyuki Ohara

---

Célio Bertelli  
Aluno

Rio Claro, 05 de Dezembro de 2007

Resultado: \_\_\_\_\_

## **Dedicatória**

*À minha esposa e filhos,  
Márcia, Adriana  
e Pedro*

## **Agradecimentos**

*Agradeço a todos os que colaboraram comigo para a execução deste trabalho, principalmente à Prefeitura Municipal de Franca, à Prefeitura Municipal de Patrocínio Paulista, à 2ª. Cia. da Polícia Ambiental de Fernandópolis, à 3ª. Cia. da Polícia Ambiental de Franca, aos proprietários dos curtumes Finipelli, Tropical e Della Torre, aos meus professores e de forma especial ao meu caro mestre e amigo Dr. Jairo Roberto Jimenéz-Rueda, à Professora Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis e ao meu orientador Professor Dr. Juércio Tavares de Mattos.*

## **RESUMO**

A produção do couro tem, entre outras conseqüências, a produção de resíduos que resultam em proporções relativamente elevadas de cromo associado a outros elementos químicos na contaminação do solo e das plantas, o que pode repercutir na cadeia alimentar dos seres vivos, principalmente no homem. O presente trabalho apresenta pesquisa realizada em campo sobre os efeitos da disposição de lodos de curtume no solo e em plantas (*Sida* sp., *Brachiaria* sp., *Paspalum* sp., *Ricinus* sp.). Foram analisadas áreas nos municípios de Fernandópolis e Patrocínio Paulista, onde ocorreu a disposição aleatória de lodo de curtume por várias décadas. Tais áreas foram, posteriormente, utilizadas para plantio de pastagem ou vegetação arbustiva. Vários pesquisadores realizaram estudos em laboratório, onde avaliaram a presença elementos pesados, principalmente o cromo fixado em plantas de folhas largas. Este trabalho apresenta análises de solo, análises de plantas e suas raízes, e os resultados das análises das áreas tratamento de 30 anos demonstraram os impactos no ambiente provocado pelo lodo no solo e na planta. Este trabalho pretende determinar a densidade de patógenos do lodo de curtume, avaliando a concentração do cromo no solo e na planta, além de sua transferência para as recomendações mitigadoras para a prática de disposição do lodo de curtume no solo.

**Palavras-chave:** lodo de curtume, contaminação por cromo, *Sida* sp., *Brachiaria* sp., *Paspalum* sp., *Ricinus* sp.

**ABSTRACT**

The industrialization of the leather has as the one of its consequences production of residues that result relatively high ratios of chromium associated with other chemical elements in the contamination of the soil and the plants, what it can reverberate in the alimentary chain of the beings livings creature, mainly in the man. The present work presents research carried through in field on the effect of the disposal of muds of tannery in the soil and the plant (*Sida* sp., *Brachiaria* sp., *Paspalum* sp., *Ricinus* sp.). Areas in the cities of Fernandópolis and Patrocínio Paulista had been analyzed, where the random disposal of mud of tannery per some decades occurred. Such areas had been, later, used for plantation of pasture or bush vegetation. Some researchers had carried through research in laboratory, where they evaluated elements weighed mainly the chromium fixed in wide leaf plants. This work presents soil analyses, analyses of plants and its roots, e the results of the analyses of the contaminated areas has 30 years had more than demonstrated the ambient effects provoked by the mud in the soil and the plant. In specific the work it intends to determine the density of patógenos of the tannery mud, evaluating the concentration of the chromium in the soil and the plant and to recommend mitigate actions for the practical one of disposal of the mud of tannery in the soil.

**Key words:** mud of tannery, contamination by chromium, *Sida* sp., *Brachiaria* sp., *Paspalum* sp., *Ricinus* sp

**ÍNDICE**

<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>83</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>87</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>115</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1 O Cromo .....	16
3.1.1 A determinação do cromo.....	18
3.1.2 Determinação Quantitativa de Cr (III) e Cr (VI) .....	20
3.1.3 O Cromo e a saúde humana .....	22
3.1.4 O Cromo nas plantas .....	25
3.1.5 O cromo no solo .....	37
3.1.5.1 O Cromo (III) no solo .....	39
3.1.5.2 O Cromo (VI) no solo .....	42
3.1.6 Redução e Remoção do cromo.....	45
3.2 Argilas .....	49
3.2.1 Classificação das Bentonitas .....	50
3.2.2 Retenção de Cromo nos Carbonos Ativados.....	52
3.3 Biossorção .....	54
3.3.1 Biossorventes.....	55
3.3.2 Microrganismos e patógenos .....	56
3.4 O Sódio .....	59
3.4.1 Condutividade Elétrica e Salinidade .....	63
3.4.2 O sódio e a matéria orgânica do solo .....	64
3.5 Processos para a produção do couro.....	65
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>83</b>
4.1 Área de Estudo .....	83
4.2 Material .....	84
4.3 Métodos.....	84
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
5.1. Resultados de Fernandópolis.....	87
5.1.1 Análises do Solo.....	87
5.1.2 Análises das Plantas ( <i>Sida cordifolia</i> ) .....	91
5.2 Resultados de Patrocínio Paulista – Sítio Bonilha .....	94



5.2.1 Análises do Solo.....	94
5.2.2. Análises das Plantas ( <i>Brachiaria decumbens</i> ).....	98
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>115</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> Exemplos de sólidos que contêm cromo (RICHARD & BOURG, 1991). .....	17
<b>Quadro 2</b> Limite de concentrações permitidas para descarte de efluentes contendo cromo <sup>1</sup> .....	22
<b>Quadro 3</b> Valores correspondentes a uma ingestão diária (µg), National Academy of Sciences.....	24
<b>Quadro 4</b> Valores estimados de risco de câncer e concentração de cromo (VI), IRIS. ....	25
<b>Quadro 5</b> Efeitos do estado de oxidação, níveis de cromo e substrato no desenvolvimento das plantas (ADRIANO, 1986). ....	30
<b>Quadro 6</b> Exemplos de acumulação de metais por microrganismos; adaptado de Pinto et al., 2004.....	58
<b>Quadro 7</b> Relação Na:K, Rankama e Sahama (1950). ....	60
<b>Quadro 8</b> Quantidades de alguns resíduos gerados no processamento de peles, adaptado de CLASS e MAIA, 1994.....	77

## LISTA DE FIGURAS

<b>Fig. 1</b> Rebaixamento do couro, Curtume Tropical, Franca/SP.....	70
<b>Fig. 2</b> Recurtimento no fulão, Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP. ....	71
<b>Fig. 3</b> Secagem, Curtume Tropical, Franca/SP.....	72
<b>Fig. 4</b> Acabamento final, Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP. ...	73
<b>Fig. 5</b> Tanque de secagem do lodo, Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP. ....	79
<b>Fig. 6</b> Local da retirada da amostra de solo - tratamento sob vegetação de <i>Sida cordifolia</i> . ....	90

<b>Fig. 7</b> Local da retirada da amostra de solo - <i>Brachiaria</i> sp. (tratamento) .....	97
--	----

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esq. 1</b> Diagrama do processo de curtimento de peles e geração de resíduos (Aquino Neto, 1998). .....	74
<b>Esq. 2</b> Fluxograma do Tratamento de Águas residuárias do Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP.....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tab. 1</b> Resultados das análises dos elementos químicos do solo – Fernandópolis/SP. ....	88
<b>Tab. 2</b> Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica.....	91
<b>Tab. 3</b> Resultados das análises dos elementos químicos das plantas ( <i>Sida cordifolia</i> ) – Fernandópolis/SP. ....	92
<b>Tab. 4</b> Resultados das análises dos elementos químicos do solo - Patrocínio Paulista – Sítio Bonilha.....	95
<b>Tab. 5</b> Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica das amostras de solo do Sítio Bonilha, em Patrocínio Paulista/SP. ....	98
<b>Tab. 6</b> Resultados das análises dos elementos químicos das plantas – <i>Brachiaria decumbens</i> – Sítio Bonilha - Patrocínio Paulista/SP. ....	99
<b>Tab. 7</b> Resultados das análises dos elementos químicos do solo com cobertura vegetal de <i>Paspalum notatum</i> – Curtume (1970) - Patrocínio Paulista/SP;.....	102
<b>Tab. 8</b> Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica das amostras de solo da Curtidora 1970.....	104
<b>Tab. 9</b> Resultados das análises dos elementos químicos de <i>Paspalum notatum</i> – Curtume (1970) - Patrocínio Paulista/SP.....	105

<b>Tab. 10</b> Resultados das análises dos elementos químicos do solo com cobertura vegetal de <i>Ricinus communis</i> - bairro Assucena - Patrocínio Paulista/SP. ....	107
<b>Tab. 11</b> Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica das amostras de solo do Bairro Assucena. ....	109
<b>Tab. 12</b> Resultados das análises dos elementos químicos das plantas ( <i>Ricinus communis</i> ) – bairro Assucena, Patrocínio Paulista/SP. ....	110
<b>Tab. 13</b> Tabela de comparação entre os resultados das análises das plantas. ....	112

## 1. INTRODUÇÃO

O couro é o resultado da preservação da pele de animal mediante processos denominados curtimento. O objetivo do curtimento é tornar a pele flexível, macia e com aspecto agradável, para aproveitamento em diversos setores industriais e artesanais. Os principais aspectos do processamento das peles serão abordados a neste trabalho, considerando-se a fabricação de couros a partir de agentes curtidores à base de cromo até a fase de “wet-blue” e operações de acabamento, além de alguns aspectos ambientais relativos às indústrias de curtimento.

Sabendo-se que o atual processo industrial de preparação do couro para fins comerciais tem elevado potencial poluidor. Um dos elementos mais utilizado na indústria de curtume é o cromo, o qual ocorre naturalmente em diversos estados de oxidação, variando entre -2 até +6, entretanto, no solo, as formas mais estáveis são a trivalente e a hexavalente, que possuem propriedades químicas muito distintas neste meio. Assim, tem-se que o cromo, em sua forma iônica trivalente é o estado de oxidação mais estável no solo e de certa forma, essencial na nutrição humana. Apresenta efeitos tóxicos às plantas somente em concentrações elevadas, quando em ambiente que

possibilite a sua permanência em solução. Uma das principais características deste metal que possibilita a sua utilização em diversas atividades industriais é a tendência muito forte em formar compostos coordenados, complexos e quelatos, com uma taxa de troca de ligantes muito baixa, conferindo-lhe elevada estabilidade.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), em seus estudos sobre curtumes do Estado de São Paulo e sobre o processamento de peles, concluiu que são gerados resíduos líquidos com grande quantidade de contaminantes químicos, os quais, após seu tratamento geram resíduos sólidos ou semi-sólidos (lodos), a uma taxa estimada de 5 a 20 toneladas por tonelada de pele processada. As características desse lodo variam em função do tipo de pele a ser processada, da tecnologia empregada no curtimento e do sistema de tratamento adotado. De maneira geral, estes resíduos são constituídos principalmente de material orgânico de origem animal misturados com sais inorgânicos utilizados no processo de curtimento.

A destinação final destes lodos é feita, predominantemente, pela sua disposição no solo de forma não controlada, geralmente em locais inadequados para recebê-los, seja em solos agrícolas ou em áreas de sacrifício.

Constitui exigência na legislação ambiental, que os resíduos provenientes dos diferentes processos industriais devam sofrer tratamentos que proporcionem a degradação, transformação e/ou imobilização dos constituintes que os compõe, sendo que tais resíduos após o tratamento devam atender padrões qualidade que não comprometam o ambiente ou coloquem em risco a saúde e o conforto da população. A utilização do solo com esta finalidade de tratamento tem sido recomendada em alguns casos específicos, considerando-se os mecanismos intrínsecos à sua organização, baseados em uma perfeita interação da atividade biológica e propriedades físico-químicas.

Os lodos de curtumes contendo alto teor de diferentes nutrientes essenciais tem sido recomendados para o desenvolvimento vegetal, por vários pesquisadores no Brasil e no exterior (AQUINO NETO, 1998;

FIGLIOLIA et al., 1992; SELBACH et al., 1991; HEMPHILL Jr. et al., 1985; STOMBERG et al., 1984 a).

Muitas das espécies iônicas presentes nos lodos de curtumes podem ser tóxicas para os microrganismos, vegetais e animais, particularmente as concentrações de sódio e cromo, e devem ser alvo de estudos detalhados.

O lodo de curtume apresenta características favoráveis no aproveitamento agrícola em função do elevado potencial de neutralização da acidez do solo conferido pelos teores de cálcio-carbonato encontrados. Contudo, elevados teores de sódio e cromo presentes no resíduo podem constituir-se em fatores limitantes para a sua aplicação no solo. O sódio em altas concentrações no solo pode alterar seus atributos físicos, causando dispersão de argilas, alterando a estrutura do mesmo, o que vai dificultar a penetração da água e aumenta os riscos de degradação física, além de diminuir, pode causar, ainda, distúrbios nutricionais em microrganismos e plantas, pelo aumento da pressão osmótica. A inadequação da disposição associada ao descontrole das quantidades pode causar elevação da condutividade elétrica e da razão de absorção de sódio, conduzindo à sanilização do solo (desertificação), tornando-o impróprio para a agricultura. O cromo, elemento essencial para a nutrição animal por sua participação no metabolismo da glicose e colesterol, se utilizado em excesso pode ser carcinogênico e causar mutações cromossômicas, segunda a World Health Organization – WHO (1988).

O presente trabalho tem por objetivo estudar a transferência do cromo quando da disposição inadequada dos lodos de curtumes no solo e para as plantas em condições de campo, caracterizados mediante análises químicas, físicas e biológicas dos lodos, solos e plantas, além da contribuição para ampliação do conhecimento técnico e científico, almejando sua utilização na extensão dos usos dos recursos naturais para propiciar o desenvolvimento sustentável.

## 2. OBJETIVOS

- . Quantificar o cromo no solo e nas plantas (*Sida* sp., *Brachiaria* sp., *Paspalum* sp., *Ricinus* sp.);
- . Avaliação do impacto ambiental na disposição do lodo de curtume no solo;
- . Determinar a proporção e a frequência da aplicação de lodo de curtume em Latossolos Vermelhos, em Argissolos Vermelhos e em Argissolos Vermelho-Amarelos da região de Fernandópolis/SP; e em Latossolos Vermelho-Amarelos da região de Patrocínio Paulista/SP.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O Cromo

O cromo foi descoberto pelo francês Nicolas-Louis Vauquelin, que obteve sucesso ao isolar o metal em 1797 (NRIAGU, 1988). Este metal aparece de forma onipresente na natureza, figurando como o décimo sétimo elemento mais abundante na Terra, décimo elemento no manto terrestre e vigésimo primeiro elemento em maior quantidade na crosta terrestre (FENDORF, 1995, MACGRATH & SMITH, 1990). Trata-se de um metal branco, duro e brilhante (ponto de fusão  $1903 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ). É extremamente resistente aos agentes corrosivos normais. O metal dissolve fácil e prontamente em ácidos minerais oxidantes, como por exemplo, ácidos clorídrico e sulfúrico, mas não em água régia fria ou ácido nítrico, mesmo diluído ou concentrado. Em temperaturas elevadas o cromo se une prontamente aos halogênios, enxofre, silício, boro, nitrogênio, carbono e oxigênio. A temperaturas baixas é bastante resistente. Não é oxidado pelo ar mesmo em presença de umidade. Os estados de oxidação variam de  $-2$  a  $+6$ , mas apenas o  $+3$  e o  $+6$  são os mais estáveis no ambiente. O estado trivalente é a forma mais estável sob condições de redução e está presente como espécies catiônicas -



produtos de primeira e segunda hidrólises [ $\text{Cr}(\text{OH})_{2+}$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ] na faixa de pH de 4 a 8. O cromo ocorre naturalmente como mistura de diversos isótopos,  $^{50}\text{Cr}$  (4,31%),  $^{52}\text{Cr}$  (83,76%),  $^{53}\text{Cr}$  (9,55%) e  $^{54}\text{Cr}$  (2,38%). A concentração deste elemento varia grandemente com a natureza da rocha ou sedimentos (quadro 1). As maiores concentrações de cromo são encontradas geralmente associadas a grãos bastante pequenos (RICHARD & BOURG, 1991).

**Quadro 1** Exemplos de sólidos que contêm cromo (RICHARD & BOURG, 1991).

Tipo de sólido	Concentração típica ( $\mu\text{mol/g}$ )	Faixa encontrada ( $\mu\text{mol/g}$ )
<b>Litosfera</b>	<b>2,4</b>	<b>1,5 – 3,8</b>
<b>Granito</b>	<b>0,4</b>	<b>0,02 – 0,5</b>
<b>Carbonato</b>	<b>0,2</b>	<b>0,02 – 0,3</b>
<b>Sedimentos em águas marinhas profundas</b>	<b>1,8</b>	<b>1,10 – 2,1</b>
<b>Matéria fluvial suspensa</b>	<b>3,6</b>	<b>-</b>
<b>Argila</b>	<b>2,3</b>	<b>0,6 – 11,3</b>
<b>Solo</b>	<b>1,9</b>	<b>0</b>

O  $\text{Cr}^{3+}$  forma dois diferentes tipos de íons em solução aquosa. Um deles é o íon hidratado  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ , em geral, simplesmente escrito como  $\text{Cr}^{3+}$ . Segundo [Nightingale \(1959\)](#), o raio iônico é bastante pequeno,  $0,64\text{Å}$ , porém, atinge uma dimensão apreciável,  $4,61\text{Å}$ , quando na forma hidratada. O  $\text{Cr}^{3+}$  forma também íons verdes, como por exemplo, o  $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , ou simplesmente  $\text{CrCl}_2^+$ , estável em soluções de cloreto. Na natureza se pode observar a adsorção de Cr (III) por minerais do solo. A montmorilonita, por exemplo, consegue adsorver de forma quase irreversível estes íons. A caulinita também possui comportamento semelhante. Os sais de  $\text{Cr}^{3+}$ , ordinariamente hidratados, se assemelham muito aos do alumínio. Este íon forma sulfatos duplos com caráter de alúmens. Os sais de cromo hidrolisam em solução aquosa da mesma forma que os de alumínio (o composto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é isomorfo do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O  $\text{Cr}^{3+}$  se caracteriza por sua forte tendência de formar complexos, quase sempre com número de coordenação +6. Os mais numerosos e mais estáveis dos complexos

são aqueles em que o cromo se liga ao nitrogênio, enxofre e carbono como doadores. O cromo metálico é principalmente usado na fabricação de aços especiais e na produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas. O mais importante minério é a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). O cromo pode ser obtido em forma de sua liga com ferro contendo cromo, o ferrocromo, via redução direta de cromita com carbono:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} \leftrightarrow 4\text{CO} + \text{Fe}_2 + \text{Cr}$ .

Este metal tem um amplo aproveitamento em diversos processos industriais. Sua maior utilização está concentrada na indústria metalúrgica, na produção de ligas de ferrocromo e outros produtos como o aço inoxidável. Em menor escala também é utilizado na indústria química, na fabricação de ácido crômico e cromatos, que serão utilizados na oxidação de diversos materiais orgânicos, produção de pigmentos e como inibidor de corrosão de metais. O ácido crômico, por sua vez, tem seu maior consumo nas galvanoplastias. Outro grande consumidor deste produto é a indústria de defensivos agrícolas e preservativos de madeiras que segundo a WHO (1988), consumia aproximadamente 1,3 milhões de quilograma de cromo anualmente. Grande parte do cromo consumido nos processos anteriormente descritos é liberado ao meio-ambiente e recebido em estações de tratamento de efluentes, de origem doméstica e/ou industrial. As indústrias que empregam o cromo em seus processos, como uma de suas matérias-primas, apresentam efluentes com concentrações elevadas deste elemento, variando de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  para as curtidoras, até valores extremos de  $50.000 \text{ mg.L}^{-1}$  nas galvanoplastias (WHO, 1988). O tratamento destes efluentes gera grande quantidade de resíduos sólidos, com concentração muito superior às dos efluentes.

### **3.1.1 A determinação do cromo**

A determinação de baixas concentrações de cromo em nível de pesquisas nos distintos tipos de matrizes ambientais é complexa e são muitos os problemas analíticos que devem ser superados para obter resultados confiáveis. A maioria das concentrações de cromo nas águas, alimentos, amostras biológicas e outros, estão muito perto dos

limites de detecção dos métodos analíticos convencionais de absorção atômica (ENVIRONMENTAL HEALTH, 1988, STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1992), por essa razão deve-se otimizar tais metodologias com o objetivo de aumentar a sensibilidade das técnicas analíticas tradicionais (BERNDT & SCHALDACH, 1988; SPERLING et al., 1992; BRUHN et al. 1995).

Sem dúvida, um aumento de sensibilidade leva a um incremento de dificuldades analíticas para alcançar resultados ótimos. Entre as fontes de erro mais comuns nas análises de elementos pesquisados se considera, a contaminação da amostra na etapa de coleta e tratamento químico, como também as perdas de analito em alguma das fases do processo analítico; erros sistemáticos incontrolados na medida final (p.e. interferências espectrais ou de matriz), a evolução inadequada do "banco" de amostra e, a mais comum, o uso de materiais de referência certificados que validem a metodologia analítica utilizada (DE GREGORI et al., 1992).

Um dos métodos mais utilizados na atualidade para determinar o conteúdo de cromo total nos distintos tipos de matrizes ambientais (águas, sedimentos e organismos) em nível de altas e baixas concentrações é a espectroscopia de absorção atômica utilizando as técnicas de chama e forno de grafite, respectivamente (PERKIN, 1990). Certamente, considerando os efeitos opostos sobre a saúde humana que tem o cromo trivalente e o cromo hexavalente em nível de trazas ( $\mu\text{g/L}$ ), é fundamental dispor de uma metodologia analítica que permita quantificar suas concentrações de forma independente. Atualmente, existe um método baseado na espectrofiguração molecular (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *op. cit.*), que utiliza a difenilcarbazida para determinar a concentração de Cr (VI) porém só a níveis de mg/L e onde ademais, haja um rol fundamental o tratamento químico da amostra, devido à adição de algum oxidante (geralmente ácidos), pode transformar o Cr (III) a Cr (VI) gerando resultados que podem ser errôneos. Atualmente, as investigações relacionadas com a determinação de cromo nas águas, tem-se orientado pelas especiações de Cr (III) e Cr (VI) em nível de pesquisa

(SPERLING et al. 1992, BRUHN et. al., 1997; TAPIA,1997), métodos embasados na espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA) e injeção em fluxo (IF) que permite a separação, pré concentração e quantificação na forma independente dos Cr (VI) e Cr (III) presentes nas águas. A pré concentração é fundamental porque a sensibilidade na determinação de cromo por EAA com chama (0.08 µg/ml para 1% de absorção, PERKIN, 1990) é insuficiente para medir de forma confiável as concentrações presente nas águas naturais. A técnica consiste basicamente em aproveitar as propriedades absorventes de alumínio ativado ( $Al_2O_3$ ) tratado com distintos pH, relacionando-os com o comportamento químico dos equilíbrios do Cr (VI) e Cr (III).

A solubilidade das espécies de Cr (VI) e sua incorporação ao meio intracelular dos organismos aquáticos, facilitam sua persistência ambiental, permitindo que possam ser acumulados por certos organismos. Por tal razão, como uma forma de avaliar os níveis que apresenta este contaminante no ambiente, se estuda a capacidade bioacumuladora que possuem as microalgas (fitobentos) que habitam o ecossistema aquático, utilizando-as como indicador biológico para detectar a presença deste contaminante, definindo como "indicador biológico" os organismos vivos sensíveis à substância que se queira observar e que possam experimentar trocas em seu habitat em função do aumento da concentração do contaminante. Os bioindicadores são organismos capazes de acumular substâncias contaminantes que se encontram no meio circundante, que ao serem analisados, proporcionam uma estimação indireta de sua concentração no meio imediato. (HELLAWELL, 1989, FOCARDI et al., 1993, TAPIA et al., 1996, BASUALTO & TAPIA, 1997).

### **3.1.2 Determinação Quantitativa de Cr (III) e Cr (VI)**

Devido às grandes diferenças entre as propriedades tóxicas que podem ocorrer nas espécies de um elemento, a especiação torna-se extremamente importante. O termo especiação consiste em se definir quantitativamente as formas iônicas e moleculares (compostos organometálicos) do elemento presente na amostra. As amostras

podem ser classificadas em quatro grandes grupos: águas e efluentes, materiais biológicos, solos, rochas e sedimentos e materiais particulados (DAS et al., 1997).

A especiação do cromo é importante devido à toxicidade do Cr (VI) e a suposta essencialidade biológica do Cr (III) (DAS et al., 1997). Enquanto que o Cr (III) é considerado essencial aos metabolismos da glicose (BEINROHR et al. 1996), lipídio e proteína (SPERLING et al., 1992), o Cr (VI) é tóxico devido principalmente ao seu comportamento oxidante (YÁÑEZ, 1999). As espécies Cr (III) e Cr (VI) entram no ambiente devido aos efluentes descartados nas indústrias químicas, de curtimento, aço, eletroplatação, tintas oxidantes, das torres de resfriamento de água e de lixiviação de aterros sanitários. O metal também pode entrar no sistema de água potável, oriundo de inibidores de corrosão usados nos tanques de água ou por contaminação da água subterrânea (SPERLING et al., 1992). Várias técnicas têm sido utilizadas para a separação das espécies Cr (III) e Cr (VI) em águas e efluentes, buscando melhorar a eficiência no resultado das análises. A concentração de cromo (III) e (VI) presente em efluentes está bastante acima dos limites impostos pelos órgãos governamentais que regulamentam a emissão de cromo. No caso do Estado de São Paulo, por exemplo, a CETESB<sup>1</sup> estabeleceu em decreto aprovado ainda em 1997, os limites de concentração para descarte de efluentes industriais contendo cromo, quadro 2, que é necessário o emprego de técnicas para o tratamento do cromo objetivando evitar prejuízos à saúde pública e ao meio ambiente.

**Quadro 2** Limite de concentrações permitidas para descarte de efluentes contendo cromo<sup>1</sup>.

	Descarte	
	mananciais e corpos d'água	redes de esgoto
<b>pH</b>	<b>5,0 e 9,0</b>	<b>6,0 e 10,0</b>
<b>Cromo (VI)/ mg/l</b>	<b>0,1</b>	<b>1,5</b>
<b>Cromo (III) /mg/l</b>	<b>2</b>	<b>5,0</b>

### 3.1.3 O Cromo e a saúde humana

Determinado elemento químico é considerado um nutriente essencial quando uma redução na ingestão diária abaixo de determinado nível leva a sintomas de deficiência. A administração de doses acima deste nível deverá reverter ou prevenir estes sintomas. Segundo esta definição, o cromo foi identificado como sendo um elemento essencial à nutrição humana, estudando-se ratos que receberam dieta deficiente deste elemento e reposição dos níveis ideais via oral. Nestes estudos o cromo foi identificado como o responsável pelo fator de tolerância à glicose ou seja, a capacidade do organismo em metabolizar níveis excessivos de glicose retornando aos níveis normais (MERTZ, 1969). O mesmo autor relata que ratos ao crescerem em ambiente controlado e com dieta onde o cromo era ausente, desenvolveram diabetes na forma de síndrome. Os principais efeitos relacionados a dietas deficientes em cromo, estão relacionados ao metabolismo da glicose, onde ele age como potencializador da insulina, entretanto outros problemas podem ser citados. Diversos estudos apresentados por World Health Organization (1988), relacionam a deficiência de cromo na dieta de animais (ratos e coelhos) à incidência de arteriosclerose e lesões na aorta. Em coelhos que receberam dietas ricas em colesterol, a administração diária de cromo reverteu o acúmulo de placas na aorta, reduzindo a área ocupada por estas de 95% para 63% e o nível de colesterol de 729 mg para 458 mg.

Mertz (1969), comenta que ratos submetidos a alimentação pobre em cromo apresentaram distúrbios na utilização de aminoácidos para a síntese protéica. Em estudos com cobaias mantidas em ambientes controlados, observou-se que a suplementação de cromo nas dietas resultou em uma longevidade maior e um desenvolvimento superior em relação à população controle. (MERTZ, 1969 e WHO, 1988). No homem foram verificados distúrbios semelhantes quanto a deficiência de cromo, ou seja, diminuição no metabolismo da glicose em crianças mal-nutridas e em pessoas de meia-idade. Estudos epidemiológicos realizados, apontam para uma provável ligação entre a deficiência deste elemento e o aumento dos fatores que levam a um risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares. Quanto aos efeitos tóxicos, devem ser consideradas além da dose de exposição, o estado de oxidação, pois as formas trivalente e hexavalente do elemento, as mais estáveis no ambiente, provocam efeitos à saúde fundamentalmente diferentes.

O estabelecimento de limites ambientais gerais está de acordo com as concentrações que se tem verificado nas várias partes do mundo e com as quais não se tem detectado efeitos na saúde da população exposta. Diferente dos limites ocupacionais, que tem sido objeto de freqüentes estudos de diferente natureza e de constantes avaliações, os limites ambientais gerais necessitam de maiores avaliações. Com o tempo, estes limites poderão sofrer modificações importantes devido a novas descobertas ou mudanças nas condições em que hoje se apresenta o cromo, assim tem-se para ar urbano,  $50\text{ng}/\text{m}^3$ ; água de rios,  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; água de oceanos,  $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; água potável,  $0,05\text{mg}/\text{L}$ ; solo,  $125\text{mg}/\text{kg}$  em média, podendo aumentar até  $250\text{mg}/\text{kg}$  (não existe um limite preciso), e alimentos, a ingestão diária não deve exceder de  $0,03 - 0,1\text{mg}/\text{dia}$ .

Uma idéia da diferença de toxicidade existente entre o Cr (VI) e Cr (III) é dada pela comparação entre os valores de dose referencial de exposição oral crônica (RfD - Reference Dose for Chronic Oral Exposure), apresentados pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) em seu Sistema Integrado de Informação de Risco

(IRIS), onde se encontra-se cromo Hexavalente, com  $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ , e cromo Trivalente, com  $1,000 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ .

O RFD é uma estimativa da dose diária de exposição para a população humana, a partir da qual efeitos tóxicos, como a necrose celular, começarão a ocorrer. Esta diferença de toxicidade encontrada tem sido justificada pelo fato de o cromo hexavalente penetrar através da membrana celular com muita facilidade e ser um agente oxidante muito forte, e/ou por interagir com os constituintes da célula, dentre eles com o material genético. O Ministério da Saúde Brasileiro divulga em sua tabela de DDRs (Doses Diárias Recomendadas) o valor de  $200\mu\text{g}$  de cromo por dia. Nos Estados Unidos ainda não se estabeleceu uma RDA (*Recommended Daily Allowance*) para o cromo. No entanto, a National Academy of Sciences – quadro 3, no mesmo documento de divulgação de RDAs divulga valores correspondentes a uma ingestão diária de microgramas ( $\mu\text{g}$ ) segura e adequada.

**Quadro 3** Valores correspondentes a uma ingestão diária ( $\mu\text{g}$ ), National Academy of Sciences.

CRIANÇAS (até 1 ano)	20-60
CRIANÇAS (até 6 anos)	30-120
CRIANÇAS (7 a 10 anos)	50 a 200
ADULTOS	50 a 200

Estas doses diárias correspondem ao total de ingestão, somando-se aquela proveniente da alimentação à uma possível suplementação. O ÍRIS - Sistema Integrado de Informação de Risco classifica o cromo hexavalente como uma substância comprovadamente carcinogênica para homens e animais. Diversos estudos epidemiológicos apresentados encontraram uma associação entre trabalhadores submetidos a uma exposição ocupacional ao cromo e o desenvolvimento de câncer no pulmão. Ainda que estes trabalhadores, em algumas circunstâncias, estejam expostos tanto ao cromo trivalente como hexavalente, estudos realizados com animais permitem concluir que apenas a segunda forma é carcinogênica ao homem. Os valores



estimados que relacionam o risco de desenvolvimento de câncer e a concentração de cromo hexavalente no ar encontram-se no quadro 4.

**Quadro 4** Valores estimados de risco de câncer e concentração de cromo (VI), IRIS.

<b>Nível de risco</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g.m}^{-3}</math>)</b>
E-4 (1 em 10.000)	0,00800
E-5 (1 em 100.000)	0,00080
E-6 (1 em 1.000.000)	0,00008

O cromo trivalente, por sua vez, é considerado como sendo um nutriente essencial e relativamente não tóxico para humanos e mamíferos (WHO, 1988).

### 3.1.4 O Cromo nas plantas

Quanto às plantas, diversos fatores devem ser considerados (espécie de planta e estágio de desenvolvimento), e relacionados ao meio onde elas se desenvolvem (pH, material de origem, aeração, potencial redox, entre outros.) e ao elemento (concentração e especiação do metal na solução do solo, formação de complexos e quelatos, etc.), (ALLOWAY, 1990, PENDIAS & PENDIAS, 1984). As descobertas da participação do cromo presente no tecido vegetal e responsáveis por alguns processos metabólicos importantes, são motivadas pelo fato das plantas serem a principal fonte para a nutrição animal e humana. Os trabalhos com águas residuárias industriais de curtumes possuindo concentrações de cromo e sódio tiveram papel negativo na indução da divisão celular de plantas de ciclo rápido como a *Allium fistulosum* (cebolinha), ocorrendo mutação na divisão celular em células somáticas e reprodutivas. Adriano (1986) cita vários trabalhos onde se observaram efeitos benéficos do cromo para as plantas, entretanto, estes efeitos geralmente mostraram-se reduzidos e inconsistentes, ao contrário da sua não essencialidade, demonstrada de forma conclusiva. Alloway (1990) relata que plantas cultivadas em condições controladas, onde induziu-se uma deficiência de cromo, apresentaram teores deste elemento nas folhas semelhantes àqueles

encontrados nas cultivadas como controle. A concentração de cromo na planta está associada, principalmente, à presença de formas solúveis do elemento no solo. Seu estado de oxidação exerce importante papel neste sentido.

Na forma hexavalente, o cromo aparece como um ânion solúvel, que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma ação tóxica aguda, por ser um forte agente oxidante. O cromo trivalente por sua vez, somente se apresenta na forma solúvel, a valores de pH menores daqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através das membranas celular (BARTLETT & JAMES, 1988). Sabe-se que a absorção de Cr (III) e Cr (VI) pelas plantas acontece por meio de mecanismos diferenciados. A aplicação de inibidores metabólicos à solução nutritiva reduziu a absorção de Cr (VI), demonstrando que este processo ocorre de forma “ativa”, enquanto que a adsorção de Cr (III) não foi afetada, indicando que neste caso, o metal penetra nas raízes por um simples mecanismo de osmose, sendo classificada como uma absorção passiva (SKELFFINGTON et al., 1976). Acrescenta Adrian (1991) que, uma vez absorvido, o cromo penetra dentro dos vacúolos das células da raiz, provavelmente associado a hidratos de ferro, que dificulta a difusão do elemento dentro do organismo vegetal. Outra possibilidade é de que o metal esteja imobilizado por meio de adsorção não específica nas paredes celulares, precipitado na superfície ou no interior das raízes. O mais provável é que a primeira situação prevaleça para o cromo hexavalente e as demais para o cromo trivalente (HUFFMAN & ALLOWAY, 1973). Observou-se que a aplicação de doses elevadas de cromo ao solo, torna ineficiente o mecanismo que regula a absorção do cromo, permitindo que este elemento se transloque por toda a planta (ADRIAN, 1991). Os estudos desenvolvidos em solução nutritiva revelaram não haver diferença entre a absorção de Cr (VI) e Cr (III), por plantas cultivadas nestas condições (CARY et al., 1977a; HUFFMAN & ALLOWAY, 1973; MACGRATH, 1982; RAMACHANDRAN et

al., 1980). Esta constatação pode ser explicada pela presença de ambos os elementos em formas solúveis.

O Cr (VI) é considerado a forma mais tóxica para as plantas, independentemente das condições do meio, conforme observado em trabalhos realizados por Skelffington et al. (1976), onde brotos de cevada cultivados em solução nutritiva tiveram o desenvolvimento radicular e da parte aérea inibidos em maior extensão por Cr (VI), em relação Cr (III), ainda que a planta tenha absorvido uma quantidade ligeiramente maior deste último. MacGrath e Smith (1990), afirmam que o Cr (III) apenas apresenta efeitos tóxicos para as plantas em meios muito ácidos, pois a sua biodisponibilidade é muito reduzida a pH superior a 5,0.

O pesquisador MacGrath (1982), conduzindo experimento em solução nutritiva, concluiu que o cromo trivalente presente como sal dissolvido, pode ser tão tóxico quanto o cromo hexavalente. Com a finalidade de estudar este comportamento no solo, montou ensaio onde foram aplicados  $750 \mu\text{g.g}^{-1}$  de cromo na forma trivalente ou hexavalente, a dois solos com pH distintos (3,9 e 7,6). A concentração de cromo no solo foi determinada no extrato após a lixiviação de amostra coletada. Os teores de cromo trivalente na solução do solo foram baixos, sendo maiores no solo com pH menor, embora tenham sido suficientes para diminuir em aproximadamente 80% a produção de matéria seca da parte aérea e raízes. A possibilidade de ter-se formado Cr (VI) não foi investigada nestas amostras. A aplicação de Cr (VI) nas mesmas condições foi letal para as plantas, tendo sido detectada uma menor concentração deste elemento no solo com pH menor. É conveniente observar-se que a dose aplicada neste estudo pode ser considerada elevada, ao contrário do realizado por Sheppard et al. (1984), que cultivaram alfafa e acelga em lisímetros, onde se colocaram nos solos 0, 20 e  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , doses consideravelmente menores que as aplicadas no experimento apresentado anteriormente. As plantas absorveram uma quantidade de cromo proporcional à quantidade aplicada e a concentração na sua parte aérea, foi considerada relativamente alta, sendo mais elevada no

solo com textura arenosa (18 e 57 mg.kg<sup>-1</sup> para as doses aplicadas no solo de 20 e 50 mg.kg<sup>-1</sup>), mesmo assim, nenhuma redução no crescimento das culturas foi observada.

Também [Cary et al. \(1977b\)](#), fizeram a mesma observação quando aplicaram pequenas doses (0,5 e 2,0 mg.kg<sup>-1</sup>) de Cr (III) ou Cr (VI) na forma de CrCl<sub>3</sub> ou K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, a um solo onde foram plantadas duas variedades de aveia. Nenhum destes tratamentos causou efeito na produtividade da aveia e somente na dosagem maior de Cr (VI) na fase de emborrachamento, observou-se um incremento significativo de cromo na parte aérea. Em uma outra etapa deste experimento, doses elevadas de Cr (III), até 10 g.kg<sup>-1</sup>, foram aplicadas ao solo e cultivou-se alfafa e aveia. Somente nos tratamentos onde foram aplicadas as maiores doses foi observado um incremento significativo na concentração de cromo no tecido vegetal, de ambas as culturas.

Em estudo realizado em vasos, [Bartlett e James \(1979\)](#), observaram sintomas severos de toxicidade em alfafa, feijão e mostarda, cultivados em solo que recebeu 30 mmol.kg<sup>-1</sup> de cloreto de cromo (CrCl<sub>3</sub>). O solo utilizado foi coletado e mantido úmido, não alterando a capacidade de oxidação do Cr (III). Quando o solo foi seco, e reumidificado somente após a montagem dos vasos, os sintomas de toxicidade existiram, mas de forma mais amena. Os autores atribuíram a ação tóxica observada aos teores de Cr (VI) formados no solo pela oxidação do Cr (III). Na primeira situação, encontrou-se um valor médio de 260 µmol.kg<sup>-1</sup> contra 20 µmol.kg<sup>-1</sup> na segunda. Os autores não reportaram, em nenhum dos dois experimentos, a concentração do cromo trivalente presente na forma solúvel. Também observaram que, a cultura de feijão apresentou uma concentração de cromo na parte aérea em níveis superiores ao controle, apenas no solo que recebeu a dose mais elevada (10 mmol de Cr (OH)<sub>3</sub> por quilograma de solo). Esta absorção maior foi devida ao Cr (VI) formado no solo, que atingiu uma concentração máxima três dias após a aplicação do hidróxido de cromo.

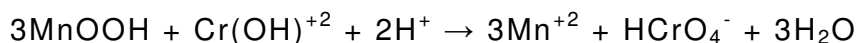
Após aplicar 50 mg.kg<sup>-1</sup> de cromo na forma hexavalente (CrO<sub>3</sub>) em dois solos, acrescidos ou não de aplicação de 25 mg.kg<sup>-1</sup> de Si(OH)<sub>4</sub>, e

cultivar cevada, Otabbong (1990) encontrou decréscimos no peso seco da cultura, sendo moderado nos solos que receberam somente Cr (VI) e severo naqueles onde também foi aplicado o  $\text{Si(OH)}_4$ . Estes efeitos foram mais pronunciados no solo com pH mais elevado e com menor teor de matéria orgânica. O efeito tóxico do cromo aplicado, segundo o autor, foi mais severo nos solos com características mais propícias a manter o estado de oxidação hexavalente. A concentração de Cr (VI) ao longo do experimento não foi monitorada.

Mortvedt e Giordano (1975), compararam a absorção de cromo por milho, após a aplicação no solo de doses crescentes (0, 5, 20, 80, 320  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) do metal na forma trivalente ou hexavalente. O cromo trivalente foi absorvido em menor escala, acarretando redução no desenvolvimento da cultura apenas na taxa mais elevada. Neste tratamento encontrou-se uma concentração, na parte aérea da planta, de 2,8  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Cr e produção de matéria seca de 25 g por pote. No controle, observou-se uma concentração de 1,6  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Cr e uma produção de matéria seca de 55 g por pote. As plantas que se desenvolveram nos tratamentos onde foi aplicado o cromo hexavalente apresentaram uma diminuição severa na produção de matéria seca, tendo seu desenvolvimento impedido na dosagem mais elevada.

Os sintomas de toxicidade visualmente detectáveis, causados às plantas por níveis excessivos de cromo, são: a diminuição do crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e em algumas culturas, folhas com manchas vermelho-escuras contendo pequenas áreas necróticas ou tecido basal púrpura (ADRIANO, 1986). Segundo o autor, o solo utilizado foi coletado e mantido úmido, não alterando a capacidade de oxidação do elemento. Concluiu portanto que houve a formação do Cr (VI), sendo este o responsável pela intoxicação da cultura em estudo. A oxidação de Cr (III) para Cr (VI) foi favorecida em solos com pH menores do que 5. A presença de óxidos de manganês facilmente redutíveis acelerou este processo. Estes óxidos atuam como receptores de elétrons funcionando como uma ponte entre o Cr (III) e o oxigênio da atmosfera. Como resultado da oxidação do cromo, pode ser observado um

aumento de  $Mn^{+2}$  trocável, resultante da redução de óxidos deste elemento. De forma geral, pode-se representar a reação pela equação:



Desta forma, conclui-se que procede a preocupação sobre o tratamento de efluentes ricos em Cr (III). A reação de oxidação ocorre e pode contaminar não só as plantas mas todos os níveis tróficos já que estes são a base da cadeia alimentar. Pode-se afirmar que quantidade muito pequena do cromo absorvido pelas raízes translocasse para a parte aérea das plantas. Este fato tem sido observado, independentemente do estado de oxidação em que este elemento foi adicionado ao solo ou à solução nutritiva. Lahouti e Peterson (1979), cultivando diversas culturas em solução nutritiva, que apresentava uma concentração de cromo de  $25 \cdot 10^{-3} \mu M$  na forma de  $^{51}Cr$  (III) ou  $^{51}Cr$  (VI), encontraram que aproximadamente 98% do elemento absorvido permaneceu retido nas raízes.

Comportamento semelhante foi observado por Shewry e Peterson (1974), após aplicarem  $^{51}CrO_4^{2-}$ . Apenas 1% do isótopo absorvido foi translocado para a parte aérea. Nas raízes de cevada cultivada em solução nutritiva, os teores de cromo foram quarenta vezes maiores do que os encontrados na parte aérea, em experimento realizado por Barcelo et al. (1985). Esta acumulação de cromo nas raízes também foi observada por Cary et al. (1977), Huffman e Alloway (1973), Mortvedt e Giordano (1975), Ramachandran et al. (1980) e Selbach et al. (1991). Adriano (1986) apresenta uma correlação de diversos trabalhos a respeito de efeitos tóxicos do cromo às plantas que são reproduzidas na quadro 5.

**Quadro 5** Efeitos do estado de oxidação, níveis de cromo e substrato no desenvolvimento das plantas (ADRIANO, 1986).

Espécie	Estado de oxidação	Concentração de Cromo - $mg \cdot kg^{-1}$	Substrato	Efeitos	Fonte
Milho	Cr (III)	0,5	Solução	estimulou	NRCC

			nutritiva	o crescimento	(1976)
Milho	Cr (III)	5,0	solução nutritiva	Toxicidade moderada	NRCC (1976)
Milho	Cr (III)	50	solução nutritiva	Inibição severa do crescimento	NRCC (1976)
Azevém	Cr (III)	10	solução nutritiva	Aumento da mortalidade das plantas	NRCC (1976)
Azevém	Cr (VI)	10	solução nutritiva	Aumento da mortalidade das plantas	NRCC (1976)
Cevada	Cr (VI)	50	Solo	Inibição severa do crescimento	NRCC (1976)
Cevada	Cr (VI)	500	Solo	Morte	NRCC (1976)
Aveia	Cr (VI)	5	Areia	Clorose	NRCC (1976)
Beterraba	Cr (VI)	8	Areia	Clorose	NRCC (1976)
Tabaco	Cr (VI)	5	Areia	Retardamento do desenvolvimento da haste	NRCC (1976)
Milho	Cr (VI)	10	Areia	Inibição do crescimento	NRCC (1976)
Brotos de laranja	Cr (VI)	75	Solo	Nenhuma sintoma	NRCC (1976)
Brotos de laranja	Cr (VI)	150	Solo	Observada toxicidade	NRCC (1976)
Soja	Cr (VI)	5	Solo	Inibição da absorção de Ca, K, P, B e Cu	NRCC (1976)
cevada	Cr (III)	8	Solução Nutritiva	Clorose nas folhas	Davis et al. (1978)
Feijão	Cr (III)	0,5	Solução	Diminuiçã	Wallace et

			Nutritiva	o da produtividade	al. (1976b)
Milho	Cr (III)	100	Solo	Inibição do crescimento	Schueneman (1974)
Tomate	Cr (III)	100	Solo	Inibição do crescimento	Schueneman (1974)
Feijão	Cr (III)	100	Solo	Inibição do crescimento	Schueneman (1974)

James e Bartlett (1984b) assumem que, no solo, o Cr (VI) é preferencialmente absorvido por apresentar maior biodisponibilidade. Após esta absorção, torna-se trivalente e fica retido nas raízes, em formas insolúveis, como complexo orgânico solúvel ou fortemente adsorvido, não se translocando à parte aérea. Entretanto, quando adicionaram ácido cítrico ao solo ( $2 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ), que recebeu uma aplicação de  $10 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , encontraram um aumento na concentração do metal absorvido no tecido da parte aérea da planta de 25 para  $42 \text{ mg de cromo.kg}^{-1}$  (peso seco). Isto foi motivado pelo aumento da concentração de Cr (III) em solução e de Cr (VI) formado, resultantes da adição de ácido cítrico ao solo. Os autores também observaram, nos tratamentos onde não foi aplicado ácido cítrico, um aumento na concentração de Cr (III) em solução do solo da rizosfera. Concluíram que os ácidos orgânicos exudados pelas raízes, agem de maneira semelhante ao citrato, formando complexos orgânicos com o cromo e aumentando sua solubilidade.

A aplicação de EDTA e NTA nas doses de 0 e  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  o solo que recebeu 0, 50 e  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cromo trivalente [ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ], aumentou a toxicidade do cromo para a cultura do feijão. Este efeito foi maior nos tratamentos que receberam EDTA, e foi crescente com as doses de cromo aplicadas.

Experimento semelhante em solução nutritiva não apresentou efeito tão diferenciado, uma vez que, o sal de cromo encontrava-se em



grande parte na forma solúvel (WALLACE et al., 1976a). Também Cary et al. (1977 a, b), observaram que o complexo Cr-EDTA, presente em solução nutritiva onde foram cultivadas diversas culturas (trigo, milho, batata, tomate, ervilha e feijão), foi absorvido pelas raízes em menor quantidade do que as demais fontes de cromo estudadas ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , Cr-oxalato, Cr-metionina e Cr-citrato). Entretanto, foi facilmente translocado das raízes para as partes aéreas das plantas, apresentando a menor relação Cr-raiz/Cr-parte aérea. Assim, pode ser possível que áreas que tenham sido cultivadas ou ocupadas com laranja, concentraram mais ácido cítrico no solo, não só pela exudação natural, como também pela aplicação por vezes quando perto das usinas de beneficiamento de suco a irrigação com águas do lavado da indústria.

Gericke (1943) observou que pequenas quantidades de cromo na forma de escória de Thomas, cromito, óxido ou fosfato, aumentaram a produção de todas as plantas tratadas. Formas mais solúveis foram benéficas nas baixas concentrações e tóxicas nas altas. Pfeiffer et al., (1918), realizaram experimentos com aveia e cevada, observando alguns efeitos favoráveis e alguns desfavoráveis pela aplicação de cromo aos solos. Reinhold e Hausrath (1940) verificaram que a aplicação de 30 a 100 g de bicromato de potássio por metro cúbico de solo, aumentou a produção de pepinos 112%, quando comparada com a testemunha. Dobrolyubskii e Slavvo (1958), verificaram que a adição de sulfato crômico ao solo na quantidade de 0,2 g/pé aumentou a colheita e o teor de açúcar nas uvas. Leroux (1941 a, b) relata que em um ensaio realizado em vasos, a aplicação de cromo aumentou o conteúdo de nitrogênio de sementes de ervilha e a fixação de nitrogênio por planta inoculada. Entretanto, Gaw e Soong (1942) verificaram que o peso da matéria seca bem como a nodulação em ervilhas, foram reduzidos quando se aplicou 100 a 500 ppm de sulfato crômico. Não obstante sulfato de cálcio e sulfato ferroso aumentaram o peso da matéria seca e a nodulação. Leroux (1941a) relata que cromo adicionado aos solos na proporção de 5 ppm aumenta a combustão da matéria orgânica, bem como a taxa de nitrificação dos mesmos. Alguns

dos efeitos aparentemente benéficos do cromo poderiam ser resultantes da influencia de outros elementos adicionados conjuntamente ou de efeitos indiretos, como o controle de causas patogênicas.

Enquanto novas evidências não sejam obtidas, o cromo deve ser considerado como elemento não essencial e devido ao seu efeito tóxico mesmo em baixa concentração, deve ter seu uso evitado do mesmo nos meios de cultivo (PRATT, 1996). O efeito tóxico do cromo para as plantas. Coupin, (1900) observou que sais de cromato e bicromato de sódio, potássio e amônio eram tóxicos e que o bicromato era mais tóxico que o cromato. Voelcker (1921) verificou que a aplicação no solo de 0,05 e 0,10 % de cromo como bicromato de potássio, matava plantas de cevada e que a aplicação de 0,005% produzia plantas pequenas. No segundo ano, os níveis acima de 0,025% continuaram a causar efeitos prejudiciais. Bicromato foi mais tóxico que o cromato. Von Scharrer e Schropp (1935) determinaram estímulos de teores superiores a 0,5 ppm de cromo como sulfato crômico no crescimento de plântula de milho em solução nutritiva. Houve sintomas de toxidez a 5 ppm e muito pouco crescimento quando a concentração era de 50 ppm.

Hunter e Vergnano (1952) e Hewitt (1953) verificaram que 5 a 16 ppm de cromo como íon crômico ou cromato, produziam cloroses de deficiências de ferro em beterraba cultivada em solução nutritiva, assim como em cultivos de aveia. Quando as folhas eram pulverizadas com sulfato ferroso, a clorose desaparecia; também se verificou que o íon cromato era mais tóxico que o crômico. Hewitt (1953) verificou reduções de 10%, 50 a 70%, 50 a 70% e 70 a 90% em relação à testemunha para o tomateiro, aveia e repolho, pela aplicação de 16 ppm de cromo como íon cromato. Vanselow (1951) determinou que a aplicação de 75 ppm de cromo adicionado ao solo para produzir um solo saturado no elemento não foi tóxica para as plantas de laranja doce, enquanto que a adição de 150 ppm provocou toxidez. Verificou ainda, que as plantas submetidas a toxidez não tinham mais cromo nas folhas do que as plantas saudas. Classificou o cromo como elemento possível de ser pouco absorvido por plântulas de laranja doce.

Soane e Saunder (1959) verificaram que 5 ppm de cromo como íon cromato foi tóxico para plantas de fumo cultivadas em areia e que 10 ppm de cromo provocou toxidez em planta de milho. As plantas ficaram atrofiadas e as folhas com tendência de enrolar sobre o colmo. As folhas eram estreitas e de coloração púrpura-esverdeada e com tonalidades púrpura intensa na parte de baixo das lâminas inferiores. Em fumo não houve sintomas específicos, embora o desenvolvimento do caule e a inflorescência ficassem retardadas. Hunter e Vergnano (1953) relataram que plantas de aveia afetadas pôr toxidez de cromo ficaram atrofiadas com folhas estreitas e coloração vermelho pardo, contendo áreas necróticas e com pequeno desenvolvimento radicular. Vários autores observaram acumulação de cromo pelas plantas. Há alguma evidência no sentido de que o cromo se acumula nas raízes e que seu efeito se exerce nas mesmas.

Entretanto, Vanselow (1951) encontrou mais cromo na parte aérea de plântulas de laranja afetadas por toxidez do que em plântulas sadias. Hunter e Vergnano (1953) citam que a acumulação e o efeito tóxico de cromo em plantas de aveia se faz através das raízes. Soane e Saunder (1959) verificaram que o conteúdo de cromo em raízes de plantas de fumo era vinte vezes maior do que nas folhas em condições de toxidez do elemento. Para milho, as folhas de plantas em condições de toxidez apresentam concentrações de cromo ligeiramente superiores em relação às folhas de plantas sadias (Malavolta, 1976). O cromo presente em resíduos sólidos (lodos) encontra-se, via de regra, no estado de oxidação trivalente.

Uma grande parte deste elemento no resíduo, encontra-se complexado pela matéria orgânica ou precipitado na forma de Cr (III), formas de difícil assimilação pela planta. Dudka e Chlopecka (1990) encontraram uma associação entre o cromo e a fração orgânica de lodos de esgoto, muito significativa, após realizarem uma extração seqüencial em solo tratado com lodo contendo elevada concentração do metal. As frações analisadas do cromo trocável, ligado a carbonatos, a óxidos de ferro e manganês e à matéria orgânica e

residual, sendo a sua concentração destas frações, respectivamente, 1, 20, 560, 340 e 160  $\text{g.kg}^{-1}$ .

Smilde (1981) realizou aplicação de lodo de esgoto enriquecido com metais ao solo, o que resultou em um aporte de cromo (1000, 2000 e 3000  $\text{mg.kg}^{-1}$  de cromo) muito acima dos valores especificados na Holanda. Nesta situação, a alface foi a única das culturas plantadas, onde se observou um acúmulo crescente do metal na parte aérea. De acordo com as doses aplicadas, a concentração no tecido vegetal foi de: 6,7; 8,3 e 13,4  $\text{mg.kg}^{-1}$  de cromo enquanto que no controle foi de 3,0  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Wickliff et al. (1982), estudando alterações provocadas pela aplicação de resíduos de curtume ao solo, observaram decréscimo na produção de matéria seca de “erva carneira”, somente no tratamento que proporcionou a máxima aplicação de cromo (1300  $\text{kg.ha}^{-1}$  de cromo), quando as plantas apresentaram produção de matéria seca inferior a 6% e o acúmulo de cromo na parte aérea foi três vezes maior em relação ao tratamento controle. A elevada concentração de sais no solo causada por esta aplicação, impediu a atribuição destes resultados à concentração do metal no solo.

Sykes et al. (1981), realizaram observações semelhantes após aplicarem lodo de curtume (decantação primária), fertilizante orgânico fabricado com resíduos de curtume e lodo de esgoto oriundo de estação de tratamento com grande contribuição de efluentes de curtumes. O solo, recebeu uma aplicação destes resíduos que resultou numa dosagem de cromo de 0, 100, 500 e 1000  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Sendo cultivados rabanete, forragem, alface e feijão, as doses de 500 e 1000  $\text{mg.kg}^{-1}$  de cromo no solo, causaram uma diminuição na produtividade da alface que, segundo os autores, não foi devido à aplicação do metal, mas pela ação ou interação de outros componentes presentes nos resíduos como a acumulação excessiva de sais no solo, resultantes das elevadas taxas aplicadas. Não foi observado aumento significativo da concentração de cromo na parte aérea de nenhuma das culturas, com exceção feita ao feijão para a dose mais elevada. A alface e o feijão apresentaram uma elevação da concentração de cromo nas raízes. A alface é freqüentemente utilizada para realização de ensaios de

biodisponibilidade destes elementos devido à sua capacidade de absorver metais pesados e acumulá-los na parte comestível da planta. Em estudo desta natureza Figliolia et al.(1992) cultivou alface em solo onde foi aplicado resíduo de curtume. A alface teve seu peso seco final afetado em todos os tratamentos realizados, que variou inversamente com a dose de cromo aplicada. Entretanto, apenas no tratamento onde foram aplicados  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cromo, é que se observou um aumento significativo na concentração do metal na parte aérea da planta. Nesta taxa as folhas apresentavam uma concentração de  $11,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (base seca) para o solo de textura arenosa e  $4,4 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o solo de textura média. Grunbinger et al.(1994), investigaram a absorção de cromo por acelga, cultivada em solo tratado com fertilizante orgânico fabricado a partir de resíduos de curtume. A concentração de cromo no fertilizante era de  $5900 \text{ mg.kg}^{-1}$ . As doses aplicadas ao solo resultaram em uma concentração de 0, 5, 10 e 15% do fertilizante, correspondendo a uma aplicação de 0, 295, 590 e  $885 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cromo, respectivamente. Observaram-se diferenças significativas na concentração de cromo da parte aérea das plantas em relação ao controle ( $3,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), para os tratamentos onde foram aplicados  $590 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $4,90 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e  $885 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $6,90 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Estas doses diminuíram o desenvolvimento da planta. Os autores alertam para os fatos de as doses aplicadas terem sido exageradas e o experimento ter sido realizado em vasos onde, devido ao confinamento das raízes, espera-se uma absorção maior.

Experimentos realizados em campo por Stomberg et al.(1984), não apresentou diferenças significativas para a absorção de cromo entre o tratamento testemunha e o que recebeu doses elevadas de resíduos de curtume (até  $192 \text{ Mg.ha}^{-1}$ , base seca), ainda que a concentração de cromo no solo tenha aumentado muito com as aplicações.

### **3.1.5 O cromo no solo**

No solo, o cromo pode ser encontrado com traços de concentrações até maiores que  $4.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ , de acordo com os materiais que deram origem ao solo. A US Academy of Science (1974),

citada por World Health Organization (1988), encontrou uma concentração média de cromo nas rochas graníticas de  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  (variação de 2 a  $60 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e em rochas ultrabásicas e serpentinitas,  $1800 \text{ mg.kg}^{-1}$  (variação de 1100 a  $3400 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). O cromo é largamente distribuído nos solos, água e materiais biológicos. Turikian e Kleinkopf (1956) encontraram 0,02ppb de cromo nas águas superficiais de Maine. A concentração de cromo nos solos varia de 5 a 1000 ppm. Enquanto a maioria dos solos tem menos que 1000 ppm de cromo, os solos derivados de rochas ultra básicas ou serpentinas poderão ter mais de um por cento do elemento. Esses solos têm usualmente alto teor de níquel e uma alta relação magnésio/cálcio no complexo de troca. A falta de fertilidade desses solos resulta de vários fatores e a toxidez de cromo se enquadra como uma das partes do problema (Malavolta, 1976).

Robinson et al., (1935), observaram altos teores de cromo e níquel em solos derivados de rochas ricas em magnésio e a baixa fertilidade desses solos, segundo eles, seria devido ao alto nível de níquel e cromo. Minguzzi e Vergnano (1953), estudando solos oriundos de serpentina na Itália, observaram que a baixa fertilidade dos mesmos se devia a ocorrência associada de altos teores de níquel, cobalto e cromo. Soane e Saunder (1959), concluíram que a baixa fertilidade de solos serpentinos da Rodésia do Sul se devia a toxidez conjunta de cromo e de níquel. Hamence e Taylor (1948), observaram que cromo era fator limitantes de alguns solos, mas não estabeleceram que o elemento era o único fator envolvido. Determinaram que calagem reduzia a toxidez de cromo em solos que tinham sido tratados com resíduos contendo o elemento. Vlamis e Jenny (1948), verificaram que os teores de cromo em alface cultivadas em solos serpentinos não eram maiores do que os encontrados em alfaves cultivadas em outros tipos de solo; isso entretanto, não elimina a possibilidade de toxidez, devido á prováveis efeitos nas raízes sem translocação para a parte aérea. Não se tem conseguido sucesso na medida de disponibilidade de cromo para as plantas, quer em solos serpentinos quer em outros tipos (PRATT, 1996).

### 3.1.5.1 O Cromo (III) no solo

Bartlett e James (1988), fazem uma analogia entre o comportamento do Cr (III) e o do Al(III). Estes dois elementos são encontrados no solo em estreita associação, possuindo raios atômicos e potenciais iônicos muito próximos. Desta forma, a substituição de um pelo outro em minerais e estruturas orgânicas é muito comum. São considerados ácidos fortes e aparecem em meio aquoso, como íons hexahidratados  $[M(H_2O)_6]^{3+}$ , possuem facilidade em formar complexos hexacoordenados com o oxigênio e complexos polinucleados solúveis por um processo chamado “olation”, quando as ligações são realizadas por meio dos grupos hidroxilas, precipitando como compostos insolúveis acima de um pH levemente abaixo de 7,0. A valores elevados de pH, tornam-se ânions e formam complexos muito fortes com o fosfato e substâncias orgânicas. A grande diferença entre estes elementos está na capacidade do Cr (III) em doar elétrons e sofrer oxidação, fato que não ocorre com o Al(III).

Aquino Neto (1998), apresenta que o cromo trivalente está presente como cátion, entre os pH 4,0 e 8,0, como produto de primeira ou segunda hidrólise. Esta hidrólise está diretamente correlacionada com a reatividade do íon, uma vez que, a ruptura da esfera de coordenação simétrica que o metal forma com a água, diminui progressivamente a sua reatividade. O autor esclarece que a elevação do pH intensifica a hidrólise do metal, diminuindo a sua solubilidade pela formação de macro-moléculas, resultantes da união dos íons de Cr (III), por meio dos grupos de hidroxilas. Em seus estudos Bartlett e Kimble (1976a) observaram uma completa precipitação do cromo trivalente a partir de pH 5,5, diminuindo até 4,5 para o solo. Esta adsorção é mais eficiente em valores baixos de pH. A montmorilonita e a caulinita adsorveram fortemente o Cr (III) quando o pH era menor do que 4,0. Acima deste valor, a precipitação passa a ser o fator mais importante de imobilização do metal, predominando a valores de pH acima de 5,0 (GRIFFIN et al., 1977).

### **3.1.5.1.1 A complexação do Cromo (III) no solo**

A complexação do Cr(III) por compostos orgânicos afeta a sua solubilidade, fazendo com que o metal continue solúvel com a elevação do pH acima de 5,5, quando as formas não complexadas precipitam.

Bartlett e Kimble (1976a) após o tratamento do solo com diversos compostos orgânicos, verificaram que 18% do cromo trivalente aplicado ao solo continuou solúvel a um pH 5,5, onde foi aplicado restos vegetais de alfafa. Este tratamento foi até dez vezes mais eficiente que os demais (esterco de vaca, galinha, cavalo e ovelha). Neste mesmo estudo, a adição de citrato manteve 86,0% do Cr(III) em solução, indicando que, o grau de decomposição do composto orgânico está relacionada com a quantidade de grupos ativos em complexar o metal.

Em estudo semelhante, James e Bartlett (1983a) demonstraram que o Cr(III) forma complexos solúveis com compostos orgânicos, presentes na solução do solo. O complexo formado entre o ácido cítrico (Citrato/Cr = 1/1) e o cromo, permaneceu solúvel até um pH 7,5 ou maior, quando a proporção entre os dois foi elevada a 10/1.

### **3.1.5.1.2 A oxidação do Cromo (III) no solo**

A oxidação do Cr(III) adicionado ao solo foi detectada por Bartlett & James em 1979. Em seu primeiro estudo, Bartlett e Kimble (1976a) não detectaram a formação de Cr(VI) em solos tratados com Cr(III), previamente secos ao ar e armazenados. Em seguida, observou-se que este procedimento muda, consideravelmente, o potencial redox dos constituintes orgânicos e minerais do solo, que não são restabelecidos imediatamente com o reumedecimento (Bartlett e James, 1980).

Bartlett e James (1979) observaram que parte do Cr(III) aplicado a solos, recém-coletados e mantidos à umidade de campo, sofreu oxidação rápida no solo, em uma reação que foi favorecida em pH menores do que 5. Neste estudo, foi demonstrada que a reação de oxidação do Cr(III) é resultado de uma interação deste metal com óxidos de Mn facilmente redutíveis presentes no solo. Estes óxidos atuam como receptores de elétrons, funcionando como uma ponte entre o Cr(III) e o oxigênio da atmosfera. Como resultado da oxidação do



cromo trivalente, observou-se um aumento na quantidade de Mn(II) trocável, ocasionada pela redução dos óxidos deste elemento durante a reação. Os autores encontraram uma correlação alta, entre a quantidade de Mn reduzido e removido por hidroquinona 0,02M e a quantidade de Cr(III) oxidado. Eary e Rai (1991) estudando a reação de oxidação do Cr(III) por pirolusita [ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>(s)], constataram uma relação direta entre a quantidade de Cr(VI) formada e a concentração de óxidos de Mn em solução.

A reação de oxidação tende a ocorrer com maior intensidade para outros óxidos de manganês, e ser muito rápida inicialmente, seguida de uma fase lenta e gradualmente decrescente. Fendorf et al (1992) verificaram que até 100% do Cr(III) aplicado foi oxidado à forma hexavalente, ao reagir com a birnessita [ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>(s)], forma mais comum de óxido de Mn encontrada no solo. Observação semelhante foi realizada por Johnson e Xyla (1991), para a oxidação do Cr(III) na superfície da manganita ( $\gamma$ -MnOOH), onde 80% do metal aplicado oxidou-se após 180 segundos de reação.

A formação de Cr(VI) no solo, após a aplicação de resíduo de curtume, foi verificada por James e Bartlett (1983b), mesmo ante a presença de altos níveis de redutores orgânicos presentes nestes resíduos. As quantidades de Cr(III) oxidado foram maiores nos tratamentos que receberam citrato, indicando que ele aumentou a solubilidade do metal, que nestes resíduos, está presente em formas insolúveis ou complexado com as proteínas do tecido cutâneo, formando complexos de alto peso molecular.

Para Bartlett e James (1979) a formação de Cr(VI), pela aplicação destes resíduos ao solo, pode ocorrer em condições ótimas de oxidação. Entretanto, em virtude da natureza dos constituintes presentes, esta formação ocorrerá de forma lenta e em pequenas quantidades, impedindo que a água subterrânea seja impactada. Desta forma os níveis de Cr(VI) liberados no ambiente, proporcionariam uma fonte controlada de liberação deste elemento para as plantas,

aumentando a disponibilidade de Cr(III) para as necessidades nutricionais de homens e animais.

A aplicação de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cr(III) na forma de  $\text{CrCl}_3$ , em conjunto com níveis crescentes de lodo de curtume, resultou em uma formação decrescente de Cr(VI), de forma inversa à variação da dose de lodo aplicada. Esta foi a constatação feita por Trebien (1994), demonstrando existir uma relação inversa entre a velocidade de reação de oxidação do Cr(III) e o teor de matéria orgânica do solo ou a adição de compostos orgânicos. Conclui que, a dissolução redutiva de óxidos de Mn ou a complexação do Cr(III) pelos compostos orgânicos são os mecanismos que atuam na inibição observada. O autor não realizou tratamento onde se aplicou como fonte de cromo, apenas o resíduo de curtume.

#### **3.1.5.2 O Cromo (VI) no solo**

O cromo hexavalente é a forma do metal mais estável em equilíbrio com o oxigênio atmosférico, em ambientes predominantemente oxidantes. Está presente no solo como ânion, possuindo uma maior mobilidade e biodisponibilidade quando comparado ao Cr (III), penetrando facilmente através das membranas celulares de plantas e animais e sendo muito tóxico às suas células por sua natureza oxidante muito forte. As espécies de Cr (VI) encontradas no ambiente são as formas de monohidrogeno cromato,  $\text{HCrO}_4^-$  e cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . A primeira forma predomina entre um pH de 0,9 e 6,5 e a segunda, acima de pH 6,5. Em ambiente ácido e concentrações maiores do que  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , o  $\text{HCrO}_4^-$  pode ser polimerizado e formar dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (PALMER E WITTBRODT, 1991). Ainda no ambiente, o Cr (VI) adicionado ou formado no solo poderá ser adsorvido, lixiviado, precipitado, reduzido ou consumido por organismos vivos (BARTLETT E JAMES, 1979).

Estando presente no meio-ambiente sempre na forma de ânion, a adsorção do Cr (VI) estará condicionada à presença de uma rede de cargas positivas nos colóides desenvolvida, principalmente, pelos óxidos de Fe ou Al, minerais muito comuns em nossos solos. O pH é

um fator determinante na adsorção do Cr (VI) no solo, estabelecendo a forma de Cr (VI) presente na solução e a carga predominante na superfície dos colóides. A forma hexavalente  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , pode ser adsorvida de forma semelhante ao ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o  $\text{HPO}_4^{2-}$ , formando um complexo bidentado com os minerais que apresentam cargas positivas em sua superfície. O  $\text{HCrO}_4^-$ , de acordo com os colóides presentes, pode estar ligado fortemente ao solo, de forma similar ao  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou mesmo levemente retido, como o  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  (BARTLETT & JAMES, 1979). A adsorção do Cr (VI) aumenta, conforme diminui o pH do solo (JAMES & BARTLETT 1983c, MESUERE & FISH 1992a, b, ZACHARA et al. 1989).

A complexação do Cr (III) por compostos orgânicos afeta a sua solubilidade, fazendo com que o metal continue solúvel com a elevação do pH acima de 5,5, quando as formas não complexadas precipitam. Bartlett e Kimble (1976a), após o tratamento do solo com diversos compostos orgânicos, verificaram que 18% do cromo trivalente aplicado ao solo continuou solúvel a um pH 5,5, onde foi aplicado restos vegetais de alfafa. Este tratamento foi até dez vezes mais eficiente que os demais (estercos de vaca, galinha, cavalo e ovelha). Neste mesmo estudo, a adição de citrato manteve 86,0% do Cr (III) em solução, indicando que, o grau de decomposição do composto orgânico está relacionado com a quantidade de grupos ativos em complexar o metal. Em estudo semelhante, James e Bartlett (1983a), demonstraram que o Cr (III) forma complexos solúveis com compostos orgânicos, presentes na solução do solo. O complexo formado entre o ácido cítrico (Citrato/Cr = 1/1) e o cromo, permaneceu solúvel até um pH 7,5 ou maior, quando a proporção entre os dois foi elevada a 10/1.

Em seu primeiro estudo, Bartlett e Kimble (1976a), não detectaram a formação de Cr (VI) em solos tratados com Cr (III), previamente secos ao ar e armazenados. Mais tarde, em 1979, a oxidação do Cr (III) adicionado ao solo foi detectada por Bartlett & James. Em seguida, observou-se que este procedimento muda, consideravelmente, o potencial redox dos constituintes orgânicos e minerais do solo, que não são restabelecidos imediatamente com o reumedecimento (Bartlett e

James, 1980). No mesmo trabalho Bartlett e James (1979) observaram que parte do Cr (III) aplicado a solos, recém-coletados e mantidos à umidade de campo, sofreu oxidação rápida no solo, em uma reação que foi favorecida em pH menores do que 5. Neste estudo, foi demonstrada que a reação de oxidação do Cr (III) é resultado de uma interação deste metal com óxidos de Mn facilmente redutíveis presentes no solo. Estes óxidos atuam como receptores de elétrons, funcionando como uma ponte entre o Cr (III) e o oxigênio da atmosfera. Como resultado da oxidação do cromo trivalente, observou-se um aumento na quantidade de Mn(II) trocável, ocasionada pela redução dos óxidos deste elemento durante a reação. Os autores encontraram uma correlação alta, entre a quantidade de Mn reduzido e removido por hidroquinona 0,02M e a quantidade de Cr (III) oxidado.

Eary e Rai (1987) estudando a reação de oxidação do Cr (III) por pirolusita [ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>(s)], constataram uma relação direta entre a quantidade de Cr (VI) formada e a concentração de óxidos de Mn em solução. A reação de oxidação tende a ocorrer com maior intensidade para outros óxidos de manganês, e ser muito rápida inicialmente, seguida de uma fase lenta e gradualmente decrescente. Fendorf e Zasoski (1992) verificaram que até 100% do Cr (III) aplicado foi oxidado à forma hexavalente, ao reagir com a birnessita [ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>(s)], forma mais comum de óxido de Mn encontrada no solo. Observação semelhante foi realizada por Johnson e Xyla (1991), para a oxidação do Cr (III) na superfície da manganita ( $\gamma$ -MnOOH), onde 80% do metal aplicado oxidou-se após 180 segundos de reação. A formação de Cr (VI) no solo, após a aplicação de resíduo de curtume, foi verificada por James e Bartlett (1983b), mesmo ante a presença de altos níveis de redutores orgânicos presentes nestes resíduos. As quantidades de Cr (III) oxidado foram maiores nos tratamentos que receberam citrato, indicando que ele aumentou a solubilidade do metal, que nestes resíduos, está presente em formas insolúveis ou complexado com as proteínas do tecido cutâneo, formando complexos de alto peso molecular.

Para Bartlett e James (1988), a formação de Cr (VI), pela aplicação destes resíduos ao solo, pode ocorrer em condições ótimas de oxidação. Entretanto, em virtude da natureza dos constituintes presentes, esta formação ocorrerá de forma lenta e em pequenas quantidades, impedindo que a água subterrânea seja impactada. Desta forma os níveis de Cr (VI) liberados no ambiente, proporcionariam uma fonte controlada de liberação deste elemento para as plantas, aumentando a disponibilidade de Cr (III) para as necessidades nutricionais de homens e animais. A aplicação de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cr (III) na forma de  $\text{CrCl}_3$ , em conjunto com níveis crescentes de lodo de curtume, resultou em uma formação decrescente de Cr (VI), de forma inversa à variação da dose de lodo aplicada. Esta foi a constatação feita por Trebien (1994), demonstrando existir uma relação inversa entre a velocidade de reação de oxidação do Cr (III) e o teor de matéria orgânica do solo ou a adição de compostos orgânicos. Conclui que, a dissolução redutiva de óxidos de Mn ou a complexação do Cr (III) pelos compostos orgânicos são os mecanismos que atuam na inibição observada. O autor não realizou tratamento onde se aplicou como fonte de cromo, apenas o resíduo de curtume.

### **3.1.6 Redução e Remoção do cromo**

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ ), unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A fórmula química por célula unitária pode ser escrita como:  $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , onde: M é o cátion que pode ser trocado, geralmente, íons dos grupos IA ou IIA. Porém, outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos podem também ser usados para balancear a carga da estrutura; n é a valência do cátion; (x+y) é o número total de tetraedros por célula unitária; w representa o número de moléculas de água. A célula unitária de uma zeólita pode ser definida como a menor estrutura capaz de representar a zeólita, ou seja, é a estrutura básica que se repete num cristal. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades, que são atingidos através de aberturas ou poros

que variam de uma zeólita para outra. Estas aberturas, canais e cavidades são de dimensão molecular (3-13Å). Dentro destes canais e cavidades se encontram os cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. Alguns dos cátions típicos encontrados são: cátions de metais alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) e alcalino-terrosos ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ ),  $\text{TMA}^+$  (tetra-metil-amônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres.

Seus canais e cavidades dão às zeólitas uma estrutura microporosa, que faz com que estes materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Porém, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, já que somente poderão entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita. Atualmente, são conhecidas aproximadamente quarenta zeólitas naturais e umas duzentas ou mais sintéticas. Deve-se ressaltar que o tipo de estrutura é independente da composição, da distribuição dos átomos T (Si ou Al), da célula unitária e da simetria. A capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions por outros íons é uma das propriedades mais importantes das zeólitas. Porém tal fenômeno acarreta importantes modificações em estabilidade, capacidade de adsorção, e outras propriedades físico-químicas importantes (BRECK, 1974). Sendo que a capacidade de troca iônica dependerá do tamanho, da carga e da natureza do cátion; da concentração das espécies catiônicas em solução; das espécies aniônicas associadas com o cátion em solução; da temperatura do sistema; das características estruturais da zeólita e, principalmente, da composição química da zeólita.

Devido a estas influências, durante uma reação de troca pode-se ter a Seleção do íon, dependendo do tamanho dos íons, estes conseguem ou não entrar nos canais; a exclusão devido ao volume, o tamanho dos cátions pode ser tal que um cátion em particular pode

neutralizar a carga negativa da estrutura bloqueando o canal e impedindo o acesso de outros cátions para a troca. Quando isso ocorre, se observa uma troca parcial de cátions; os sítios de troca diferentes: devido à própria geometria da zeólita; alteração de fase: depois da troca, os cátions podem sofrer recristalização, formando uma nova fase dentro da fase anterior. Este processo resulta em uma zeólita diferente.

Analisando estes fenômenos conclui-se que a capacidade real de troca de um determinado cátion é menor que aquela determinada pela razão Si/Al da zeólita (GIANNETTO, 1990). As isotermas de troca iônica para o cromo podem originar formas distintas de acordo com a estrutura zeolítica em questão. Particularmente no caso do cátion trivalente as formas das isotermas variam de “b” ou até mesmo “c” para “a”. Na verdade a troca por estes cátions é favorecida devido à carga  $3+$ . Por outro lado, o íon é muito hidratado, o que dificulta a sua acomodação nos sítios de troca. Em alguns casos se observa nitidamente a exclusão de cátions cromo devido ao seu volume. Para a reação de troca, o cátion deve desfazer-se, ao menos em parte, desta esfera de hidratação. A energia necessária para que este fenômeno ocorra deve ser suprida pelo meio. Assim sendo, o aumento da temperatura costuma favorecer a perda desta esfera e as isotermas tornam-se mais favoráveis. As isotermas de cromo para a NaY, por exemplo, apresentam-se como sendo do tipo “a” ou “d” e com concavidade de aceitação mais acentuada quando se opera o sistema a  $60^{\circ}\text{C}$  ao invés de  $45$  ou  $30^{\circ}\text{C}$ . Neste caso, a própria estrutura desta zeólita favorece, também, a troca. A presença de supercavidades, cavidades de grandes diâmetros ( $13\text{Å}$ ) logo após a abertura dos canais, promovem a acomodação de muitos cátions. Por outro lado, apesar do aumento da temperatura ser favorável à troca dos cátions de compensação por cromo, estruturas zeolíticas que não possuem supercavidades apresentam isotermas menos favoráveis. A clinoptilolita, por exemplo, zeólita de ocorrência natural, é uma das que apresenta isotermas muito menos favoráveis. Barros (1996) concluiu que, neste caso, as trocas com íons cromo trivalentes ocorrem apenas na abertura dos canais. Após a etapa inicial de troca, os cátions cromo

já localizados nestes sítios impedem a entrada de outros para o interior da estrutura. Assim, como o aumento da temperatura não consegue influenciar significativamente o processo de troca como no caso das zeólitas Y, as isotermas apresentam um comportamento do tipo “b”. A troca dinâmica em zeólitas segue a seletividade das isotermas. Zeólitas cuja composição e estrutura sejam favoráveis à troca comumente conseguem reter mais cromo do que aquelas que além de alta razão Si/Al, não possuem supercavidades. Curvas de ruptura mais próximas a um degrau são características de isotermas do tipo “a” ou “d” enquanto que curvas de ruptura com saturação lenta indicam uma troca pouco favorável, ou seja, isotermas do tipo “b” ou “c”. Quando as isotermas são favoráveis porém as curvas de ruptura apresentam lenta saturação, o sistema dinâmico é que está mal dimensionado e as resistências difusionais são significativas. Retomando o exemplo da NaY, observou-se, através das isotermas, que esta zeólita é muito favorável à troca por cromo. Porém, a curva de ruptura para uma vazão fixa de 9 mL/min de solução 18 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$  e diâmetro de partícula ( $d_p$ ) de 0,995mm apresenta-se com uma lenta saturação. Quando a curva é obtida para um  $d_p$  de 0,180mm e mesma massa de NaY de 3,0g, em uma coluna de leito fixo de fluxo ascendente, esta se apresenta quase como um degrau perfeito. Isto indica que as resistências difusionais neste último caso foram diminuídas significativamente com a utilização de um diâmetro de partícula menor. Deste modo, pode-se verificar que as resistências impostas pelas condições de operação (vazão e  $d_p$ ) podem interferir de maneira significativa na retenção de um cátion cuja troca, em princípio, seja preferencial, determinando o sucesso de aplicação do processo. Desta forma, para a utilização de colunas de troca iônica com zeólitas, torna-se necessário, além da verificação da seletividade pelo cátion cromo, otimizar os parâmetros de operação a fim de diminuir as resistências difusionais, melhorando a capacidade de utilização do leito. Como conseqüência, aumenta-se o tempo de operação do processo, além de aumentar capacidade de retenção da coluna.



### 3.2 Argilas

As argilas são produtos secundários da crosta terrestre, originados pelo efeito do intemperismo (descomposição e alteração) de minerais primários tais como ferromagnesianos, feldspatos, e micas, os quais através de subseqüentes etapas de meteorização formam a maioria das argilas minerais estáveis, como caolín, talco e mica (KIRK & OTHMER, 1992). A bentonita designa um tipo de argila do grupo das esmectitas. Os depósitos de bentonita se encontram na forma de camadas ou corpos lenticulares intercalados com lutitas e areniscas lacustres e marinhas, cujas camadas variam desde centímetros até metros. São poucos os que podem alcançar camadas de 15 metros. As bentonitas podem ser de diversas cores, desde o branco até o cinza, amarelo, verde, azul e negro; entretanto, nos afloramentos a cor amarela ou verde amarelado é o mais freqüente, e se deve à ação do intemperismo. Freqüentemente têm características de aparência cerosa e jabonosa. A bentonita é composta principalmente de montmorilonita (não menor do que 85%) a qual procede de cinzas vulcânicas, em forma de lâminas muito finas com um diâmetro raras vezes maior do que 0,05 microns; além de outros minerais argilosos como a beidellita, illita e caolinita (estes últimos entre 5 e 10 % do total), cristobalita em menor proporção, às vezes zeolitas, micas, feldspatos, quartzo, piroxenos, zircônio, atapulgita, sepiolita, calcita, e em geral minerais pertencentes a rochas ígneas e minerais detríticos (DELGADO,1990). A montmorilonita é uma argila do grupo das esmectitas, do tipo 2:1, é conformada por camadas tetraédricas de silício entre uma camada octaédrica de alumínio. Os tetraedros estão unidos uns aos outros compartilhando os oxígenos situados em seus vértices e suas bases estão no mesmo plano para formar uma rede hexagonal. É freqüente encontrar substituições isomórficas de magnésio e de ferro pelo alumínio na camada octaédrica, e de alumínio pelo silício na camada tetraédrica, ministrando deste modo uma carga cheia negativa. Esta carga é compensada pela atração de cátions de troca e a água de hidratação, que se transmitem entre as lâminas. Os cátions de troca mais comuns são :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  entre outros.

### 3.2.1 Classificação das Bentonitas

Entre os tipos de bentonitas, as mais comercializadas são:

1) Bentonita Tipo WYOMING (Bentonita Sódica).

O íon sódio é permutável, cuja característica mais destacada é sua excepcional afinidade pela água, caracterizada por sua alta capacidade de absorção em sua estrutura (Swelling), podendo aumentar até 15-25 vezes seu volume e 30-50 vezes seu peso, formando uma massa plástica, gelatinosa e deslizante. Tem a propriedade de formar suspensões coloidais na água.

2) Bentonita Tipo MISSISSIPPI (bentonita cálcica).

O íon permutável neste caso é o Ca(II), e é chamado também sub-bentonitas, apresenta uma baixa absorção, porém adquirem a propriedade de descolorar muitos tipos de azeites, graxas, ou outros líquidos no estado natural competindo com as terras Fuller. As argilas bentoníticas tem sido denominadas:

- MONT A, a bentonita de aparência granular e de coloração branco humo, procedente de jazidas situadas em Piura;

- MONT B, a bentonita de aparência pulverenta e coloração ocre claro, produzida pela Companhia Agregados Calcários e procedente de jazidas situadas na cidade de Huancayo.

Nos últimos anos, a preocupação pelo meio ambiente logrou gerar investigações para remover os contaminantes de resíduos industriais através do emprego de materiais econômicos, entre os que figuram as argilas, base deste último, são os estudos seguintes:

1) Griffin et al. (1977), descobriram que a remoção de mercúrio por caolinita e montmorillonita é dependente do pH e se incrementa com a elevação de pH de 2,0 a 8,0. A fração de remoção mais alta de mercúrio foi atribuída à volatilização e precipitação. A remoção de mercúrio na montmorillonita foi cinco vezes maior que na caolinita.

2) Slavec & Pickering (1981), referenciado em Environmental Systems (1994), estudaram os efeitos do pH na retenção de cobre, chumbo, cádmio, cromo e zinco nas mesclas argilosas em meio ácido. As suspensões argilosas usadas foram: caolinita, illitas e

montmorillonitas (bentonita). A adição de ácidos deu ao resultado um incremento na adsorção de metais pesados na mistura de pH entre 3,0 – 6,0; e este foi atribuído ao limite de solubilidade da espécie metálica formada. Quando o pH da solução foi incrementado por enzima de 6,0, os íons metálicos residuais permaneceram em solução em vez de precipitar-se como seus respectivos hidróxidos.

3) **Helios & Rybicka (1983)**, referenciado por Fair & Gaiyer (1996), estudaram a adsorção de zinco, cádmio e magnésio em argilas minerais tais como montmorillonita (bentonita), beidelita, caolinitas e illitas. Baseado em seus estudos, eles sugeriram o uso de mesclas de minerais contendo argilas caolinitas, illitas e montmorillonitas para uso como adsorventes para a remoção de metais pesados. Os experimentos do tipo batch mostraram que a baixas concentrações de metal (1 a 40 mg/l ), usando argilas da série das esmectitas (illita y montmorillonita ) se conseguia de 80 a 90 % da remoção de ditos metais e só 50% da velocidade de remoção usando caolinita.

4) **Mohamed et al (1984)**, referenciado por Barnes et al. (1990), estudaram a remoção de cromo através de areia e argila. Eles notaram que a máxima adsorção de cromo hexavalente foi obtida em amostras puras de argila sem presença de areia. 96% da velocidade de remoção foi logrado pelo íon cromato e 99% da velocidade de remoção pelo Cr (IV). Estas altas velocidades de remoção foram atribuídas à forte capacidade de intercambio catiônico da argila.

5) **Srivastava et al. (1989)**, referenciado por Barnes et al. (1990), descobriram que a montmorillonita (bentonita) era melhor adsorvente para p Pb(II) e Cd (II), comparado com a caolinita. O cádmio exibiu maiores adsorções que o plomo em ambos os minerais. Eles descobriram que a adsorção dos metais aumenta com o incremento do pH e diminui com o aumento da temperatura. Além disso, descobriram que nem a isoterma de Freundlich, nem a isoterma de Langmuir poderiam descrever a adsorção dos metais na caolinita. Entretanto, o modelo de Langmuir deu uma melhor representação dos dados de adsorção de metais na montmorillonita. O adsorbato requerido para a formação de uma monocamada completa foi de 0,41

meq/g para o Pb (II) e 0,52 meq/g para o Cd (II). A difusão intrapartícula foi encontrada como o mecanismo limitante da velocidade de adsorção do Pb (II) e Cd (II) na montmorillonita.

6) Barnes et al. (1990), utilizaram caolinitas e bentonitas para a remoção do cromo nos dejetos do Estado de New Jersey, e descobriram que o cromo trivalente precipita em um pH por enzima de 5.5, onde o cromo hexavalente não precipita. Além disso, de mostraram que as bentonitas eram melhores adsorventes que as caolinitas para dita adsorção.

7) Os estudos de adsorção batch que se vem realizando na Universidad Nacional de Ingeniería.- Lima Peru, por M.R. Sun Kou e H. Fayad San Nieto, utilizando bentonitas peruanas termo ativadas para remover cromo dos efluentes provenientes do deságüe do processo de curtimento de um curtume, mostraram que:

- O tratamento termo ácido aplicado nas bentonitas afeta o grau de adsorção do cromo. Dita adsorção é favorecida em uma temperatura de 100°C em tratamento ácido.

- Concentrações de ácido moderadas (1 N) favorecem a adsorção do cromo sobre as argilas.

- A adsorção do cromo hexavalente é afetada pelo pH, sendo maior na mistura de 2,5 a 3,5. A espécie predominante na adsorção é o íon bicromato.

- A capacidade de adsorção da argila aumenta a temperaturas menores de 30°C.

- O processo de adsorção do cromo (III) sobre a argila é muito lento, requerendo-se umas 12 horas.

### **3.2.2 Retenção de Cromo nos Carbonos Ativados**

Os carbonos ativados são materiais utilizados em variadas aplicações, entre as quais se destacam os processos de purificação e tratamento de águas residuais, para reter em sua superfície tanto compostos orgânicos como inorgânicos (BANSAL et al., 1988, CORAPCIOGLU & HUANG, 1987, ARRIAGADA & GARCIA, 1997, BELLO et al., 1999, ARRIAGADA & GARCIA, 1999). O tratamento de

águas residuais utilizando colunas de carbono ativado para diminuir a concentração de determinados contaminantes, não só se sustenta na grande capacidade de retenção que apresentam estes materiais, como na possibilidade, mediante processos de eluição e reativação, recuperar as substâncias contaminantes e o adsorvente. Antes, deve somar-se a grande disponibilidade e o baixo custo destes adsorventes, e que na Região Ibero-americana se produz carbono ativado a partir de diferentes precursores e de qualidades também muito diferentes. A grande superfície específica destes materiais que pode flutuar normalmente entre 700 a 1200 m<sup>2</sup>/g nos carbonos ativados granulares e a existência de uma importante rede de poros de transporte (meso e macroporos), somado a sua grande estabilidade química, fazem com que os processos de tratamento de águas residuais neste tipo de sólidos, sejam no geral muito eficientes.

A presença e quantidade de grupos funcionais oxigenados superficiais, que atuam como locais ativos, também pode influenciar de forma importante no processo de retenção de solutos deste meio aquoso. Os estudos efetuados referentes a retenção de sais de cromo em solução aquosa por carbonos ativados mostram que o cromo (VI) se retém em maior grau que o cromo (III), e que a retenção depende das variáveis do processo (pH do meio, temperatura, concentração da espécie, presença de íons espectantes, etc.), além da textura e características químicas do carbono ativado (HUANG & WU, 1977). A influência do pH do meio tem sido amplamente estudada, posto que esta variável afeta tanto a especiação existente na solução, é dizer sobre os equilíbrios entre as diferentes espécies de cromo na solução, como igualmente a funcionalidade química e o ponto de carga zero do carbono ativado. Trocas na funcionalidade química e apropriadas condições do processo podem melhorar a capacidade de retenção de Cr (III) em carbonos ativados. Especificamente, a oxidação de grupos funcionais que gera ou incrementa os grupos carboxílicos livres aumenta a capacidade de intercambio catiônico. Gierak (1996) entende que carbonos ativados de uso de produtos tratados a alta temperatura com vapor de água e hidrógeno diminuem sua capacidade de

intercambio catiônico e se incrementa sua capacidade de intercambio aniônico, ainda que mediante oxidação se observa o efeito contrário.

### **3.3 Biossorção**

A biossorção compreende a ligação de metais à biomassa por um processo que não envolva energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando a biomassa viva for usada, pois a biossorção pode ocorrer com biomassa viva ou morta (TOBIN et al., 1994).

Embora altamente promissor, o mecanismo da biossorção não está ainda bem entendido. O termo “biossorção” não é específico com respeito ao mecanismo de retenção. A biossorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. A biossorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (VOLESKY & HOLAN, 1995). Há vários grupos químicos que poderiam atrair e reter metais na biomassa: grupos acetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato em ácidos nucléicos, grupos amino, amido, sulfidril e carboxil em proteínas, grupos hidroxil em polissacarídeos, e principalmente carboxil e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a sorção (VOLESKY & HOLAN, 1995). Embora células vivas e mortas sejam capazes de acumular metais, pode haver diferenças nos mecanismos envolvidos em cada caso, dependendo da extensão da dependência metabólica (GADD, 1990). O entendimento dos mecanismos pelos quais microrganismos acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas

ou fisiológicas durante a biossorção metálica poderia possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação metálica. Uma grande variedade de microrganismos pode se ligar a metais. Entretanto, há grandes diferenças nas respostas das espécies microbianas quando expostas a soluções metálicas.

### **3.3.1 Biossorventes**

As características mais procuradas num adsorvente são, capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos. O conhecimento da estrutura química dos biossorventes é essencial para modelar e prever seus desempenhos em ligar metais em sistemas de purificação de água. A efetividade global de um biossorvente em remover metais depende também da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação, equipamento de sorção, e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em biossorventes eficientes seria útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes através de processos químicos ou biológicos (FOUREST & VOLESKY, 1996).

Embora muitos materiais biológicos possam se ligar a metais, somente aqueles com capacidade de ligação e seletividade suficientemente altas para metais pesados são viáveis para o uso em processos biossortivos em grande escala.

A acumulação seletiva de metais pesados por microrganismos é determinada pela competição interiônica, e a quantidade total de íons adsorvidos por diferentes células microbianas difere muito de espécie para espécie (NAKAJIMA & SAKAGUCHI, 1986). A biossorção de metais por microrganismos vivos não é fácil por causa da toxicidade do metal, que geralmente inibe o crescimento microbiano. A separação dos estágios de propagação da biomassa e biossorção do metal é uma solução para este problema, e tem levado ao desenvolvimento de materiais biossorventes inativos. A concentração de metais pode

também ser feita utilizando resíduos de biomassa, bem como células imobilizadas. A forma do cromo encontrada no resíduo de curtume originado da estação primária de tratamento (lodo), se apresenta no estado  $\text{Cr}^{3+}$ . Quando esta forma de cromo é encontrada no solo em pH menores que 3,6, é fortemente adsorvida por caulinitas e montmorilonitas. Acima de pH 5,5, forma óxidos e hidróxidos estáveis e de baixíssima solubilidade (RAI et al., 1989; RUTLAND, 1991). Os compostos orgânicos podem reter o  $\text{Cr}^{3+}$  em pH acima de 5,5 fazendo com que o metal continue estável, mas solúvel, até que encontre condições de precipitação (RAI et al., 1989). O  $\text{Cr}^{3+}$  na forma de complexos orgânicos solúveis tem efeito relativamente pequeno sobre a microbiota, sendo que não foi verificado por Gaughhofer (1985) nenhum efeito em concentrações de até  $200 \text{ mg Cr}^{3+} \text{ kg}^{-1}$  sendo que, com  $500 \text{ mg Cr}^{3+} \text{ kg}^{-1}$  de lodo observou-se decréscimo da atividade respiratória em apenas 15%. Castilhos (1998) verificou que a atividade microbiana foi significativamente aumentada na presença do lodo de curtume. A dosagem de  $\text{Cr}^{3+}$  aplicada ( $500 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), além de não afetar as populações de bactérias, actinomicetos e fungos, não causou inibição da atividade microbiana. Em trabalho semelhante, Jahnel (1997) observou um acréscimo na produção de  $\text{CO}_2$  conforme as doses de lodo de curtume eram aumentadas, alcançando até  $1.142 \text{ mg.Crkg}^{-1}$  de solo, não constatando inibição do processo respiratório. André et al. (1997) verificaram que o percentual de degradação do lodo de curtume foi maior quando a dose aplicada foi de  $350 \text{ mg.Crkg}^{-1}$  comparado à dose de  $700 \text{ mg.Crkg}^{-1}$ .

### **3.3.2 Microrganismos e patógenos**

É conhecida a capacidade de alguns microrganismos concentrarem grandes quantidades de metais pesados de efluentes líquidos. Esta propriedade tem sido explorada com o intuito de se desenvolver sistemas para o tratamento de efluentes com metais pesados.

A maioria dos microrganismos (protozoários, fungos, algas, bactérias) é capaz de absorver cromo (SILVA, 2001). A possibilidade de diminuição da biodegradação dos lodos de curtume no solo e em



efluentes líquidos está intimamente relacionada com a atividade microbiana, que pode ser inibida pelas altas concentrações de sais, elevados valores de pH e toxicidade do cromo (MARTINES, 2005).

Como os metais têm um efeito letal sobre os microrganismos, estes devem ser capazes de pôr em prática algum mecanismo que desative o efeito tóxico daqueles elementos (NOVAIS, 1992). Esses mecanismos permitem diferentes tipos de acumulação metálica, dentro das células e outro nas camadas superficiais das células. São necessários conhecimentos mais profundos para a avaliação do desempenho de um determinado bioissorvente. Esse desempenho inclui a acumulação do metal pelo sistema e a dessorção a partir do mesmo. Outras propriedades têm de ser consideradas nesta avaliação qual seja a qualidade da biomassa sob o efeito nocivo dos metais, a bioquímica das células em termos da sua interação com os íons metálicos e a seleção natural dos microrganismos em contato com a solução metálica. Por outro lado, além do seqüestro, os metais podem sofrer transformações em contato com a biomassa, tais como redução, oxidação, metilação ou alquilação. Todos estes aspectos devem ser considerados em termos de aplicações práticas da bioissorção (TOBIN et al,1994).

A bioissorção de cromo (VI) ou sua redução para cromo (III), por microrganismos são processos úteis na remediação de sólidos e águas tratamentos. Um grande número de bactérias, tanto aeróbias como anaeróbias, removem cromo (VI) de soluções reduzindo-o a cromo (III). Uma fração do cromo (VI) reduzido pode também ser retido pelas células (TAVARES, 1995).

Depois de muitos estudos laboratoriais e após um elaborado processo de seleção, Tavares e Silva (2003), com o intuito de avaliar a eficiência do processo e as reais possibilidades de aplicação, assim como de se desenvolver um sistema de bioissorção de baixo custo e de fácil implementação e manutenção, optaram por um biofilme de *Arthrobacter viscosus*, pois tinha maior produção de exopolissacarídeos permitindo maior retenção dos íons metálicos e, por outro lado, uma melhor fixação ao suporte. Estudou-se a remoção de cromo avaliando

distintos parâmetros como, o pH original da solução, a presença de compostos como a lactose, o ácido acético ou EDTA e a granulometria do suporte. Verificou-se, que o cromo (VI) pode acumular no biossorvente até valores da ordem dos 58.8 mg/g carvão, acumulação máxima atingida a um pH de 2.6. Em função dos resultados obtidos, os autores não consideraram as cianobactérias avaliadas, como boas candidatas para processo de remediação de águas tratamentos por íons cromato, uma vez que, embora capazes de reduzir o íon cromato numa espécie menos tóxica cromo (III), o faz numa velocidade muito menor (cerca de 200 vezes) que outras bactérias (COSSICH, 2000).

Em seu trabalho, com *Pseudomonas aeruginosa*, observou que estas demonstraram ser relativamente dominante nos ambientes poluídos, sugerindo também sua potencialidade na detoxificação do cromo em efluentes industriais ricos em nutrientes, fornecendo energia necessária para sua multiplicação e redução do cromo nestes locais.

Na quadro 6, Pinto *et al.*, 2004 mostram alguns exemplos de microrganismos estudados no acumulo de metais como prata, cádmio, ouro, manganês, zinco e outros.

**Quadro 6** Exemplos de acumulação de metais por microrganismos; adaptado de Pinto et al., 2004.

<b>Microrganismo</b>	<b>Espécie</b>	<b>Metal</b>
Bactéria	<i>Streptomyces</i> sp.	Prata
	<i>Bacillus subtilis</i>	Cádmio/Manganês/Ouro
	<i>Zooglea</i> sp.	Cobalto/Cobre/Urânio
	<i>Citrobacter</i> sp	Chumbo/Cádmio/Urânio
	<i>Bacillus</i> sp.	Cádmio/Cobre/Chumbo
	<i>Micrococcus luteus</i>	Cádmio
Alga	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cádmio/Zinco
	<i>Chlorella thomosphaera</i>	Cádmio/Zinco
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Cádmio/Zinco
Fungo	<i>Aspergillus niger</i>	Cádmio/Cobre/Ouro/Lantânio
	<i>Aspergillus oryzae</i>	Cádmio/Cobre/Zinco

	<i>Penicillium</i> sp.	Alumínio/Chumbo/Estanho
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Chumbo/Tório/Urânio
	<i>Rhizopus avyseus</i>	Cromo/Manganês/Mercúrio
Leveduras	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cádmio/Cobre/Uranio

Alguns microrganismos podem crescer com algumas poucas substâncias inorgânicas como sua única exigência nutricional, enquanto outros microrganismos assemelham-se aos organismos superiores na sua necessidade de compostos orgânicos complexos. Mas todos os organismos vivos compartilham algumas necessidades de carbono, nitrogênio e água. A água é particularmente importante para os microrganismos, porque a maioria deles pode absorver nutrientes somente quando substâncias químicas estão dissolvidas na água (PELCZAR et al.,1996).

Os organismos heterotróficos requerem certos compostos orgânicos para seu crescimento, esses compostos podem ser fonte de carbono, nitrogênio, vitaminas e outros fatores de crescimento. Os organismos autotróficos, por outro lado, podem sintetizar todos os componentes orgânicos, essenciais ao seu crescimento, a partir de compostos inorgânicos tais como o dióxido de carbono. Tanto os heterotróficos como os autotróficos são organismos de vida livre e podem ser cultivados em meios de cultura apropriados. Os hipotróficos são parasitas intracelulares obrigatórios, ou seja, eles crescem, apenas, dentro de uma célula hospedeira. Neste grupo estão incluídos os vírus de animais, plantas e bactérias (BROCK e MADIGAN, 1991).

### 3.4 O Sódio

O sódio é um elemento metálico branco-prateado, mole, muito leve e reativo, pertencente ao grupo de metais alcalinos. Este elemento é utilizado no processo de conservação da pele, antes e durante o

curtimento. Assim, os efluentes gerados no referido processo apresentarão presentes quantidades significativas de sódio.

Tem-se que o conteúdo médio de sódio nas rochas é da ordem de 2,85%, entretanto, com o intemperismo há perdas e o conteúdo do elemento nos solos será muito menor (quadro 7). Já calores de 1,52% para algumas argilas e 0,05% em solos podzólicos amarelos. A concentração média de sódio nos solos orgânicos em geral varia de 0,02% a 0,3%. São exceções, solos salinos, em que os teores de sódio são bastante elevados e constituem 15% ou mais dos cátions trocáveis (WIRKLANDER, 1958).

O sódio não trocável está presente no feldspato sódico, albita (4-8% de Na) e outros membros dos plagioclásios isomórficos série albita-anortita. Ocorre ainda no feldspato potássico (3-7% de Na), hornblenda (1-2%) e muscovita (0-2%). Pode haver depósitos de carbonato de sódio em áreas desérticas, bem como de cloreto de sódio ou outras formas solúveis ao redor de lagos salgados. Os sais solúveis de sódio são formados durante o processo de intemperismo. O elemento é mais fracamente adsorvido pelos colóides de solo de que o K, Mg e Ca e não toma parte da formação de argilas minerais como o K e o Mg. O sódio é, portanto, sujeito a grandes perdas por lixiviação e se acumula nas águas do mar, enquanto os materiais de decomposição do solo tornam-se pobres no elemento.

**Quadro 7** Relação Na:K, Rankama e Sahama (1950).

<b>Material</b>	<b>Na:K</b>
Rochas ígneas	1,09.
Sólidos dissolvidos (lagos e rios)	2,73
Sólidos dissolvidos (mares)	27,08
Sedimentos argilosos	0,36
Fração argila (<2 $\mu$ )	0,19

O sódio é geralmente constituinte principal dos solos salinos, e como tal tem efeito adverso no crescimento de muitas espécies vegetais. A correção do conteúdo de sódio, embora conceitualmente

simples, pode na prática ser muito difícil. A maneira mais efetiva de remover excessos de sais solúveis é através da lixiviação. Em solos permeáveis o processo é permissível, mas o problema se agrava à medida que os solos se tornam mais impermeáveis. A quantidade da água e o manejo são muito importantes no processo de dessalinização. As águas sempre apresentam sais solúveis, e um solo normal pode mudar para solo salino pela irrigação. De acordo com um resumo de tabelas para projetos de irrigação no oeste dos Estados Unidos, a composição de águas utilizadas mostra que 21% da área era irrigada com água tendo condutividade de 0,25 – 0,75 milimoh; 32% com água de 0,75 – 2,25 milimohs e 1% com águas de 2,25 a 5,0 milimohs / cm<sup>3</sup> a 25°C. A água mais salina é suficiente para tornar um solo salino com uma única aplicação (BLACK, 1968). Uma área relativamente pura, com condutividade de 0,5 milimoh / cm<sup>3</sup> pode causar salinização rápida se não houver drenagem suficiente.

Richards (1954) apresenta uma relação para cálculo de fração de água de irrigação que deve passar pela zona das raízes para o controle de salinidade a um determinado nível.

$$LR = \frac{D_{dw}}{D_{iw}} = \frac{E_{ciw}}{E_{cdw}}$$

Onde:

$D_{iw}$ , água de irrigação aplicada

$D_{dw}$ , água de drenagem

$E_{ciw}$ , condutividade elétrica da água aplicada

$E_{cdw}$ , condutividade elétrica da água drenada

Allison et. al (1954) adotaram a equação que praticamente independe da concentração da solução. Relação de absorção de sódio RAS.

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{Ca^{++} \cdot Mg^{++}}} / 2$$

Onde:

$\text{Na}^+$  ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  correspondem às concentrações de sódio, cálcio e magnésio, respectivamente, em equivalentes miligramas por litro de solução.

Entretanto, a porcentagem do sódio adsorvido varia com o tipo de solo e uma maneira melhor de expressá-la foi desenvolvida por Allison et. al (1954) através de uma equação empírica:

$$\text{ESP} = \frac{1,47 \cdot (\text{SAR}) - 1,26}{0,0147 \cdot (\text{SAR}) - 0,99}$$

Onde as medidas de RAS são feitas em extratos saturados de solos.

De acordo com a equação,  $\text{ESP} = 15$  corresponde ao  $\text{RAS} = 13$ . Solos salinos sódicos apresentam  $\text{RAS} > 13$ , e solos salinos não sódicos,  $\text{SAR} < 13$ .

A recuperação de um solo salino requer que se faça com antecedência a substituição do sódio adsorvido pelo cálcio ou magnésio ou pela adição de gesso ou agentes acidulantes se o solo for calcário. Em casos extremos, poderá ser aplicado cloreto de cálcio (LUNT, 1966).

Quanto às plantas, a salinidade pode causar condição adversa para o desenvolvimento. Plantas que conseguem crescer em areias salgadas de desertos ou à beira-mar são chamadas “halófitas”, e desenvolveram mecanismos de adaptação à salinidade. As plantas necessitam normalmente de níveis baixos (alguns ppm) de sódio no solo. Quando o teor de cloreto de sódio é aumentado, elas desenvolvem, rapidamente, sintomas de intoxicação. Isso acontece nas plantas chamadas “glicófitas”, como o tomate, a ervilha e o feijão. Um sintoma do excesso de sal no feijão é a acumulação da amina putrescina, devido à baixa absorção de potássio pela célula, causada pelo excesso de sódio (EDGARD et al, 1983). As plantas halófitas, pelo contrário, têm seu crescimento estimulado em condições de salinidade,

como acontece com plantas costeiras tropicais como a *Thalassia* e as plantas de mangue, como a *Avicennia* (no Brasil, uma delas é a *Rhizophora mangle*). A resistência à salinidade pode ocorrer por acumulação de cloreto de sódio dentro do vacúolo, por resistência à entrada de cloreto de sódio na célula e por diluição de cloreto de sódio após sua entrada na planta. Uma das características bioquímicas da adaptação à salinidade nas plantas “halófitas” é a acumulação de duas substâncias nitrogenadas: a prolina e a glicinobetaína (ECHEVARRIA et al., 2001). Muitas plantas possuem células mesofílicas e apresentam adaptação a condições adversas através de modificações anatômicas conhecidas como Síndrome de Kranz, comum a muitas gramíneas (EDWARDS & WALKER, 1983).

#### **3.4.1 Condutividade Elétrica e Salinidade**

Cabe lembrar que, quanto maior a concentração de sais na solução do solo, maior a corrente elétrica que poderá ser transmitida através dela. Por isso, a condutividade elétrica do extrato de saturação ( $CE_e$ ) é utilizada como indicadora da salinidade do solo.

Solos com problemas de excesso de sais, geralmente ocorrem em regiões áridas ou semi-áridas e nas regiões costeiras (manguezais). Atualmente, com o aumento do número de produtores que realizam cultivos em estufas, com irrigação por gotejamento ou microaspersão, utilizando pequeno volume de água, além do uso de fertilizantes dissolvidos na água de irrigação (fertirrigação), há a necessidade do monitoramento do grau de salinização do solo da estufa para verificar a necessidade de aplicação de irrigação, visando a lixiviação do excesso de sais.

A condutividade elétrica deve ser determinada no extrato de saturação. Os índices de classificação dos solos quanto à salinidade e os níveis críticos considerados para avaliar a tolerância da culturas ao excesso de sais são baseados na condutividade elétrica do extrato de saturação ( $CE_e$ ) a 25°C. Medições da CE diretamente no solo ou substrato de plantio, com aparelhos portáteis, ou a CE de extratos obtidos em maiores diluições (relações solo: água de 1:1 ou 1:5) não

podem ser usados como parâmetros para avaliar a salinização, a não ser em casos particulares em que se obteve a correlação matemática entre esses valores e a  $CE_e$  (ALLISON. et al, 1969). A unidade anteriormente utilizada para a  $CE_e$  era mmho/cm. Pelo SI a unidade correta é S/m (siemens por metro). Se for utilizado o submúltiplo dS/m (deciSiemens por metro), os valores são numericamente equivalentes à unidade usada anteriormente ( $1dS/m = 1mmho/cm$ ).

### **3.4.2 O sódio e a matéria orgânica do solo**

Mesmo quando nas regiões áridas os solos virgens são muito pobres em matéria orgânica, esta aumenta paulatinamente na medida em que se intensifica a irrigação e os cultivos, especialmente se o manejo dos solos e plantas for eficiente. A matéria orgânica, além de melhorar as propriedades físicas do solo é uma fonte de elementos nutritivos para as plantas.

Existem bases bem fundadas que evidenciam que a matéria orgânica combate os efeitos nocivos do sódio intercambiável nos solos. Campbell e Richards (1950) e Fireman (1944), descobriram que os solos orgânico-humíferos e turvosos com quantidades apreciáveis de sódio intercambiável teriam boas condições físicas, razão pela qual vários investigadores têm demonstrado o efeito benéfico da matéria orgânica quando esta é aplicada em solos sódicos. Por exemplo: Bower e seus colaboradores descobriram que a aplicação de esterco na razão de 123.5 ton/ha em um solo sódico com manchões azeitosos, aumenta o grau de agregação do solo superficial e que a velocidade de infiltração quase triplica. Os dados disponíveis indicam que a matéria orgânica melhora e impede a deteriorização da condição física do solo por sua interação com os materiais de intercâmbio catiônicos devido a sua utilização como material energético para os microorganismos, os quais induzem a agregação estável das partículas do solo e diminuem indiretamente a densidade aparente dos solos.



### **3.5 Processos para a produção do couro**

No processo de curtimento de peles animais e sua transformação em couro, emprega-se várias técnicas, divididas em etapas, que podem ser químicas e/ou mecânicas. No curtimento da pele, as suas camadas distinguem-se em grupão, culatra e crop, divididas respectivamente em:

- . epiderme, que é a camada externa da pele, composta por camadas superpostas, e constituída glândulas sebáceas e sudoríparas e pelos, que são destruídos durante o processo de depilação, através das operações de remoção que antecedem o curtimento (operações de ribeira);

- . derme, trata-se de um tecido elástico, considerada a parte de maior interesse para o curtidor, pois ela que será transformada em couro;

- . hipoderme, que é constituída por tecidos adiposo, conectivo amarelo, vasos sangüíneos, nervos e músculos é removida na operação de descarne, anterior ao curtimento.

Dos tipos de pele que podem ser curtidas, tem-se que a pele bovina é a mais utilizada, especialmente na produção de couros pesados. É de se notar que a espessura da flor varia de acordo com o tipo de pele e a idade do animal. Em peles de pouca espessura e ainda em animais novos, a flor se constitui como a maior porção da espessura total da derme, como se observa nas peles de bezerros. Na pele de ovelha a flor pode representar metade da espessura total da pele. A pele de porco apresenta duas camadas distintas: a flor (camada superior) e a camada reticular (inferior) rica em tecido adiposo, o qual é eliminado nas operações que antecedem o curtimento, resultando em um couro mais fino e poroso. A pele de cavalo é a mais semelhante à pele bovina, tanto no curtimento quanto no resultado. Quanto à pele de peixe, esta difere muito da pele de mamíferos, pois a epiderme é delgada e há a presença de escamas ao invés de pelos, além de não apresentar glândulas sebáceas.

Para a conservação da pele é necessário evitar a sua degradação causada pela autólise produzida pelas enzimas contidas nas células da própria pele ou pela putrefação causada pelo crescimento bacteriano.

Para isso, é necessário aplicar-se um método de conservação que, em muitas circunstâncias, é realizado fora do curtume. Tal procedimento influenciará na composição do efluente e conseqüentemente nas características do resíduo gerado. Nas operações de ribeira ocorre a preparação e limpeza das peles para o curtimento constituindo-se das seguintes fases:

. remolho, a operação onde procede-se a remoção de sangue, sal e impurezas aderidas à pele, reidratando-as até aos níveis de umidade que possuíam antes dos processos de conservação. Esta etapa deve ser realizada no menor espaço de tempo possível. E como é a etapa que apresenta o maior consumo de água (aproximadamente 5000 litros) para cada tonelada de pele, utilizam-se tensoativos e bactericidas e em alguns processos, agentes remolhantes (complexo organo-fosfato alcalino) e enzimas proteolíticas, com a finalidade de aumentar-se a eficiência deste processo. Assim, tem-se hidróxido de sódio, sulfato e hipoclorito de sódio e/ou umectantes, emulsificantes e preparados de enzimas, Os produtos químicos utilizados;

. Depilação e caleiro, onde há a ruptura, por hidrólise, da estrutura das proteínas; reação dos produtos resultantes desta hidrólise com os agentes depilantes; abertura e intumescimento da estrutura fibrosa e gorduras, e ação sobre proteínas e colágeno. Durante a encalagem, a temperatura deve ser mantida abaixo de 30°C, pois a hidrólise da substância dérmica é significativa. Normalmente se trabalha na faixa de 18 a 25°C. E são utilizados nesta etapa os seguintes produtos químicos: hidróxido de cálcio (2-10%), sulfato de sódio (1-4%) e soda cáustica. Durante todo o processo de curtimento a etapa de depilação e encalagem figura como a mais poluidora, pois libera a maior carga de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Pode-se afirmar que 70% da DBO<sub>5</sub> e 55% da DQO dos efluentes são originárias deste processo, quando se procede à destruição total dos pêlos;

. descarne, no momento da eliminação da carnaça, ou seja, restos do tecido adiposo, subcutâneo e muscular. O descarne é realizado em uma máquina de descarnar que tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao carnal. Sua finalidade é facilitar a penetração dos produtos

químicos aplicados em etapas posteriores. A pele assim obtida sofre recortes visando aparar e remover apêndices. Após o descarte ocorre a divisão do couro em duas camadas, a camada superficial (flor) e a inferior (crosta ou raspa). A máquina de divisão divide a pele nestas duas partes. A flor irá ser processada até sua transformação em couro. Deve-se observar que há uma perda da espessura das camadas obtidas. Por esta razão a espessura deve ser 25% maior que a desejada no material pronto. Estas operações não apresentam contribuição significativa para o efluente final;

. nas descalcinação faz-se a remoção total ou parcial da cal depositadas ou quimicamente absorvida pela pele. Neste processo as peles são tratadas com sais amoniacais tais como cloreto de amônio e sulfato de amônio e sais ácidos, que por reação química neutralizam a alcalinidade das peles formando produtos de grande solubilidade como sais neutros. Consegue-se assim a eliminação do intumescimento da pele desprovida de pelo. Em conjunto com a descalcinação é realizada a “purga” que visa uma limpeza da estrutura fibrosa pela eliminação de componentes indesejáveis que prejudiquem a textura do material. O objetivo da purga é o desentumescimento das peles através de enzimas proteolíticas ao mesmo tempo em que ocorre a limpeza dos restos de epiderme, pelo e gordura, originando uma flor mais fina e sedosa, sendo que nestas etapas são utilizadas soluções de: ácidos (sulfúrico, hidrocloreto, láctico, fórmico, bórico e misturas), sais de ácidos, cloreto ou sulfato de amônio, bissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio; serragem ou outro carreador, agente descalcificante (cloreto de amônio) e enzimas proteolíticas;

. na piquelagem, as peles são tratadas com soluções salinas acidificadas, que preparam as fibras de colágeno para uma fácil penetração dos sais de cromo, evitando a sua precipitação durante o curtimento. O banho de píquel utiliza os seguintes produtos cloreto de sódio, ácido sulfúrico, de água. Em alguns casos também são adicionados de ácido fórmico. Também podem ser utilizados sais de alumínio com o objetivo de obter flor mais fechada.

O curtimento promove-se uma reticulação das cadeias de colágeno, aumentando a estabilidade desta estrutura que não sofre dilatação ou retração com a absorção ou eliminação de água, tornando-a resistente à degradação biológica (putrefação). Os agentes curtidores que promovem esta reticulação podem ser de origem orgânica (taninos vegetais, sintéticos e aldeídos) ou inorgânica (sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro). Os sais de cromo são os agentes mais utilizados na indústria de curtimento de peles, sendo o sulfato monobásico de cromo a forma mais comumente empregada.

O curtimento com produtos orgânicos naturais é o tipo de curtimento mais antigo que se tem notícia. São utilizados produtos orgânicos como extratos vegetais, diversos aldeídos e quinonas, parafinas sulfocloradas e inúmeras resinas. Como resultado dessa forma de curtimento, a pele curtida se caracteriza por sua dureza e pouca solidez à luz. A desvantagem de sua utilização está na grande quantidade de curtentes que se necessita. A vantagem é que a pele curtida com produtos orgânicos não produz alergias. Sua principal utilidade é como couro de sola de sapato.

Já os curtentes sintéticos foram desenvolvidos para suprir a carência de extratos taninos vegetais de determinados países.

E o curtimento com produtos inorgânicos para a pele curtida com cromo se caracteriza pela elasticidade, fácil polimento e grande permeabilidade ao ar e ao vapor. Os couros secos podem agüentar temperaturas de até 300°C.

O processo de curtimento pelo cromo é realizado de forma a que se inicie sua penetração rápida dos sais de cromo entre as fibras de colágeno, provocando, inicialmente, uma reatividade baixa. Esta condição, após determinado momento é modificada pelo aumento da alcalinidade do banho quando adiciona-se bicarbonato de sódio, que aumenta a basicidade do sal de cromo, permitindo que eles reajam com as fibras e que ocorram mudanças estruturais nos sais ligados, conseguindo-se a reticulação. Existem diversos tipos de curtimento ao cromo, utilizados de acordo com o grau de tecnologia, controle de qualidade da empresa e matéria-prima disponível. Esta diversidade

certamente irá refletir-se também sobre a concentração de cromo no efluente final e, conseqüentemente, nas concentrações deste elemento no lodo gerado. Os agentes de cromo empregados são: o alúmen de cromo, os dicromatos, o sulfato básico de cromo e o sulfato de cromo comercial (SOUZA et al. 1991).

As operações de acabamento como Enxugamento e rebaixamento são executadas após as etapas de curtimento acima descritas, o couro encontra-se com uma umidade variando entre 70 e 75%, sendo necessária a realização de desidratação para possibilitar as operações de rebaixamento. A secagem mecanizada reduz a umidade das peles até 50 a 55%. O enxugamento do couro é fácil caso previamente o couro já tenha sido dividido. Este procedimento é realizado fazendo-se passar o couro por dois cilindros recobertos por mangas de feltro. A pressão dos cilindros se comunica às fibras do couro e as obriga a expulsar a água contida nos espaços interfibrilares.

O rebaixamento é efetuado com o emprego de máquinas rebaixadeiras, gerando um resíduo sólido denominado pó de rebaixadeira (figura 1). A operação de rebaixamento tem por finalidade diminuir e uniformizar a espessura do couro de acordo com as necessidades requeridas. Este procedimento também facilita as operações de acabamento, que se seguirão, por meio de uma abertura das fibras, facilitando a ação dos produtos empregados.



**Fig. 1** Rebaixamento do couro, Curtume Tropical, Franca/SP.

Para secar o couro é necessário que este tenha sido previamente neutralizado a fim de se evitar problemas de corrosão de metais e irritações cutâneas dos operadores. A neutralização elimina parte da acidez inicial da pele e promove aumento do pH do couro, que passa de 3,8-4,0 para 4,6-5,2, eliminando o excesso de acidez e permitindo a ação uniforme dos produtos utilizados no recurtimento. Normalmente utilizam-se sais de ácidos fracos, agentes complexantes, sais de taninos sintéticos e neutralizantes especiais.

A operação de recurtimento é realizada para proporcionar características diferenciadas aos couros, necessárias em função da sua utilização (figura 2). É um curtimento complementar feito com diversas substâncias curtentes, normalmente com uma combinação deles como por exemplo: sais metálicos (sais de cromo, alumínio, zircônio, organocromo e organo-alumínio), extratos vegetais (mimosa, quebracho, castanheiro, etc.), resinas (aniônicas, catiônicas, anfóteras, prepolimerizadas, monoméricas, de base uréia, melanina e acrílicas), silicatos, aldeídos, polifosfatos, enxofre e óleos curtentes.



**Fig. 2** Recurtimento no fulão, Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP.

Nos processos de pós-curtimento realizados em fulões (Figura nº10), quantidades consideráveis de substâncias orgânicas (DQO) e cromo podem ser emitidas. As emissões de cromo podem alcançar os 1600 mg de Cr/L em águas residuais.

Posteriormente, é efetuado o tingimento, tintura do couro compreende o conjunto de operações cujo objetivo é o de conferir à pele uma coloração determinada, seja superficial, parcial ou total. Tal tingimento dos couros é realizado pela sua imersão em soluções com substâncias corantes. Normalmente são utilizadas substâncias orgânicas solúveis não saturadas, como as anilinas.

No engraxe faz-se a impregnação dos couros com substâncias lubrificantes para evitar que ocorra a cimentação das fibras de colágeno após o processo de secagem, tornando-o mais macio e flexível. Para isto, utilizam-se óleos naturais, óleos naturais sulfatados, sulfitados ou sulfonados, álcoois graxos sulfatados, parafinas cloradas ou sulfocloradas e óleos minerais.

No processo de secagem do couro obtém-se a completa reticulação entre as fibras de colágeno e o agente empregado na curtição e a fixação de óleos e outros produtos. A umidade final fica entre 14 e

15%. Esta secagem pode ser realizada ao ar ou em estufas. O sistema mais antigo e econômico é o das câmaras de secagem. Consiste na secagem natural ao ar livre, dentro de uma câmara geralmente situada na parte alta das fábricas (figura 3).



**Fig. 3** Secagem, Curtume Tropical, Franca/SP.

Algumas indústrias utilizam túnel de secagem, que consiste em um túnel por onde circulam lentamente as peles unidas por um mecanismo transportador enquanto o ar quente circula perpendicularmente ao percurso das peles. A secagem *pasting* consiste em colar (com uma pasta de batata ou amido de farinha) o lado da flor de uma pele sobre uma placa de vidro. As placas de cristal com as peles coladas circulam lentamente e em posição vertical pelo interior de um túnel de secagem. Ao final do percurso as peles estão secas e são despregadas do cristal. No método *secoterm*, as peles são coladas pelo lado da flor, sobre uma placa metálica por cujo interior circula um líquido quente. A umidade da pele se evapora no lado da flor e deve atravessar toda a pele para poder sair para o exterior. Finalmente, na secagem a vácuo a pele é estendida sobre uma placa horizontal calefada, se abaixa a parte superior da máquina que fecha hermeticamente com a placa, e se realiza um forte vácuo para eliminar rapidamente a água da pele.



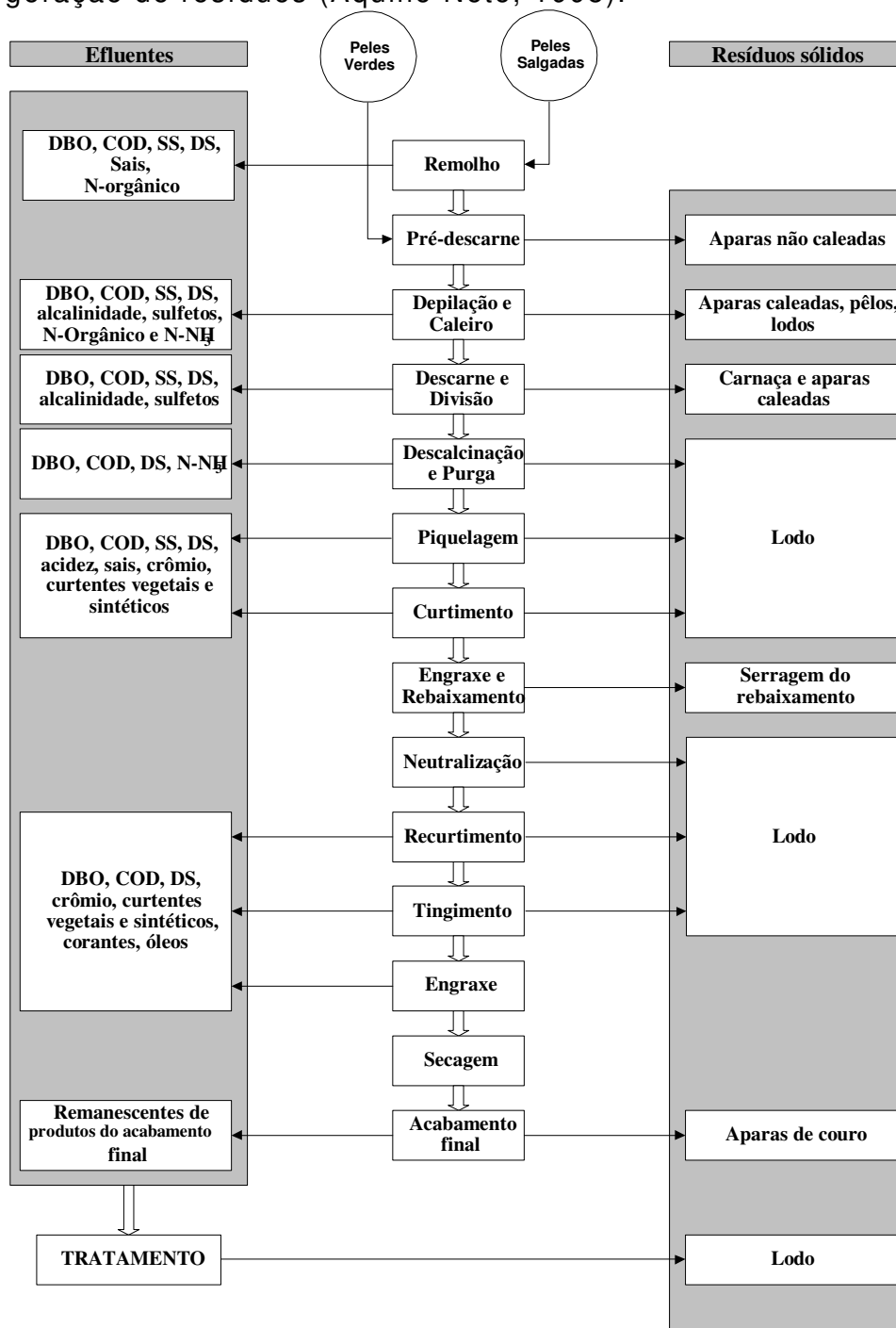
Assim, o acabamento final do couro é realizado através de diversas etapas até que seja alcançado o resultado final esperado, qual seja, um determinado couro, com a textura, a espessura, a coloração e demais características desejadas: acondicionamento de umidade, amaciamento, secagem final, recorte e calandra, lixamento, eliminação de pó.



**Fig. 4** Acabamento final, Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP.

A utilização da água em todo o processo de transformação das peles em couro, conforme descrito, gera grande quantidade de efluentes (de 5 a até 20 vezes o produto processado) com alta concentração de produtos químicos e material orgânico provenientes das peles, esquema 1, gerando basicamente, três tipos de resíduos. Os resíduos sólidos e semi-sólidos gerados no processo têm composição variável, de acordo com a etapa da qual são provenientes, resultando numa quantidade que varia de duas a três vezes o peso do produto obtido.

**Esq. 1** Diagrama do processo de curtimento de peles e geração de resíduos (Aquino Neto, 1998).



Qualquer que seja a planta de tratamento de efluentes adotada, teremos sempre como resultado desta operação a geração de resíduos sólidos ou semi-sólidos, constituídos, basicamente, de lamas precipitadas, ricas em matéria orgânica de origem protéica e com alta

concentração de sais, principalmente de cálcio, sódio, cromo e enxofre. A umidade destes resíduos varia entre 98 e 99% e a quantidade gerada dependerá do processo produtivo. Segundo levantamento realizado pela CETESB<sup>1</sup>, pode variar de 100 a 170 mg.kg<sup>-1</sup> de pele processada (base seca). Estes resíduos teoricamente deveriam ser destinados a aterros industriais, entretanto, no Estado de São Paulo a destinação final do lodo é feita, predominantemente, em solos agrícolas, sem nenhum embasamento técnico ou em áreas de sacrifício, causando sérios problemas de contaminação do solo e da água subterrânea além de vários incômodos à população pela emanção de odores e atração de vetores. A utilização em solos agrícolas apresenta-se como uma alternativa atraente de tratamento e disposição final destes resíduos, tanto do ponto de vista ambiental como econômico, por promover uma reciclagem, recuperando-se elementos nutrientes para as plantas e corretivos de solo necessários à produção agrícola, beneficiando produtores rurais pela diminuição dos custos com fertilizantes e calcário e diminuindo a pressão sob os aterros.

À quantidade de efluentes e resíduos sólidos e semi-sólidos, devem ser acrescentados os resíduos (lodos) oriundos do tratamento dos efluentes, anteriormente citados, que podem ser da ordem de até 1,2 vezes a quantidade de couro produzida e que terão uma composição química semelhante àquela encontrada naqueles efluentes (STRAUS e SILVA, 1980). Os autores acrescentam que os processo de produção de couro e os pontos de geração de resíduos são:

- . pêlos, resíduo gerado somente pela depilação mecânica, normalmente utilizada em peles de ovinos (efluente com material orgânico); normalmente utiliza-se a depilação química onde o pêlo é dissolvido pela ação de produtos químicos (efluente com material orgânico e químico);

- . carnaça, o descarte das peles produz um resíduo orgânico com 10 a 20% de matéria seca, um teor de proteínas em torno de 50%, 35% de matéria graxa e 15% de produtos minerais como o sulfeto de sódio e cal, que não aparecerão nestes resíduos caso esta operação seja realizada antes da depilação e caleação. Por meio do cozimento deste

resíduo com ácido sulfúrico obtém-se a separação do sebo e consegue-se um resíduo sólido com alto valor protéico que pode ser aproveitado na fabricação de alimento para animais.

. aparas - recortes de peles e outras partes rejeitadas no processo de curtimento e acabamento - podem dar origem a aparas não caleadas, aquelas provenientes antes da operação de caleação, e a aparas caleadas ou aparas de couro curtido. Apresentam a mesma composição básica, acrescidas das características peculiares de cada processo em que são geradas. As aparas de couro curtido possuem em sua composição o teor de 2 a 5% de óxidos de cromo. No processo de curtimento são gerados ao todo, de 25 a 60 kg destes resíduos por tonelada de pele processada. Estes resíduos podem ser reaproveitados na produção de gelatina e colas no caso de aparas não curtidas e, no caso das curtidas de forma menos econômica já que existe a necessidade de pré-tratamento.

. serragem de rebaixamento, o resíduo gerado nesta operação apresenta composição semelhante à do couro produzido e, portanto, dependerá do tipo de curtimento empregado. No curtimento ao cromo apresenta teor médio deste elemento de  $8 \text{ mg.g}^{-1}$  em base seca. A geração deste resíduo no processo é grande, da ordem de 150 a 180  $\text{mg.kg}^{-1}$  de pele processada. Esta serragem pode ser aproveitada na fabricação de placas conglomeradas de couro que, entre outras utilidades, podem ser usadas na fabricação de palmilhas;

A maioria dos processos dos curtumes usam água. Como conseqüência, os efluentes aquosos são a maioria. As características deste tipo de efluente sem tratamento são elevada DQO e DBO, altas concentrações de sais e de produtos tóxicos. Os resíduos sólidos consistem em matéria orgânica como proteínas, gorduras, sujeiras, e produtos químicos. A quantidade e conteúdo dos resíduos gerados e conseqüentemente os possíveis tratamentos dependem fortemente do tipo de processo empregado. Para muitos resíduos existe a opção de reutilizar e reciclar. A possibilidade de aplicação destes processos depende muito da própria composição destes resíduos.

Face aos elevados teores de material orgânico de origem protéica contido no resíduo, o nitrogênio pode contribuir na proliferação de microrganismos no solo que atuam fundamentalmente na mineralização desta matéria orgânica, e com isto induzem um processo mais marcante de melanização dos horizontes do solo por efeito da formação de colóides organo-minerais com os sesquióxidos de ferro, alumínio, titânio e manganês, como em diferentes tipos de argilas presentes nestes solos que não só são caulinitas, mas que também apresentam-se os integrantes de esmectita mica. Devendo ser considerado também, o seu elevado potencial de neutralização da acidez do solo, conferido pelos altos teores de carbonato-cálcio. Por outro lado, os teores elevados de sódio e cromo apresentados pelo resíduo podem constituir-se em fatores limitantes à sua utilização. O primeiro, por causar a elevação da condutividade elétrica da solução do solo ou a dispersão das partículas de argila, causando a degradação de suas propriedades físicas e, o cromo, apesar de encontrar-se presente no resíduo na forma trivalente (pouco tóxica, de baixa mobilidade no solo, e considerada essencial à nutrição humana em determinados níveis) devido à possibilidade de sua oxidação à forma hexavalente, muito móvel no solo e tóxica às plantas, aos animais e aos seres humanos, mesmo em pequenas concentrações. No quadro 8 são apresentados alguns dados da quantidade das quantidades dos resíduos sólidos gerados nos curtumes (MARTINES, 2005)

**Quadro 8** Quantidades de alguns resíduos gerados no processamento de peles, adaptado de CLASS e MAIA, 1994.

<b>Resíduos</b>	<b>Quantidade/kgMg<sup>-1</sup> de pele salgada</b>	<b>Unidade (g/kg)</b>
Sal	60	300-350
Aparas caleadas e não caleadas	120	600-750
Carnaça	70-230	800
Aparas curtidas ao cromo	115	400
Lodos de ETE	3000-5000	800-980

De acordo com os pontos do processo industrial, os resíduos sólidos da indústria coureira dividem-se em:

- . resíduos não curtidos, ricos em colágeno e gorduras (carne - gordura, farinhas alimentares animais, cargas de incorporação de borrachas, adubos, cola; aparas não caleadas - colas e gelatinas; aparas caleadas - colas, gelatinas (alimentar, farmacêutica e cegutes como cicatrizantes), invólucros para salsicharia, cargas de incorporação de borrachas, farinhas alimentares animais, ligantes para produtos de acabamento de couro)

- . resíduos curtidos (aparas curtidas, resíduos de rebaixadeira e lixadeira, e demais resíduos dos processos de curtimento e acabamento). usualmente em produtos como aglomerados de couro, carga de concreto e enchimento para embalagens.

O reaproveitamento dos resíduos líquidos é feito principalmente sobre os banhos da depilação e de curtimento das peles.

- . reciclagem do banho de depilação, efetuando um peneiramento para remoção de sólidos finos e uma decantação para remoção de precipitados e cal. A reciclagem é direta podendo ser total ou parcial, de acordo com as exigências do processo de depilação, tem-se como principal vantagem da reutilização do banho de depilação, aponta-se a considerável quantidade de matéria orgânica que não é despejada no efluente;

- . reutilização do banho de curtimento, pode-se utilizar o banho diretamente, porém é mais comum se fazer a precipitação do cromo e posterior decantação ou filtro-prensagem. De posse do cromo precipitado, efetua-se a acidificação ou redissolução para ser usado no processo de curtimento novamente, tem-se que as vantagens do ciclo ou recuperação do cromo são de caráter econômico, na medida em que se deixa de gastar um produto caro, e de natureza ambiental. Além disso, o lodo da estação de tratamento conterá este metal pesado em muito menor quantidade.

Do sistema depurativo, apresentará resíduos no solo com teores de cromo consideravelmente altos. No entanto, este fato pode ser evitado

quando o banho de curtimento e/ou recurtimento são reaproveitados no processo industrial. Excelentes adubos podem ser gerados através da estabilização dos mesmos lodos. Daí para efeito de redução de volume dos resíduos lodosos, pode-se utilizar leitos de secagem, espessadores de lodo, filtros-prensa, bandas prensadoras, filtros a vácuo, centrífugas, etc. É mais comum utilizar-se leitos de secagem para pequenos curtumes (figura 5) e, para grandes curtumes, utilizar-se filtros-prensa e bandas prensadoras associadas a espessadores. Assim, do sistema depurativo, podem-se distinguir dois tipos de resíduos de acordo com as características físicas: sólidos oriundos do tratamento preliminar e lodos oriundos dos tratamentos primário e secundário.



**Fig. 5** Tanque de secagem do lodo, Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP.

O cromo presente nos resíduos sólidos, via de regra, está na forma trivalente. Uma grande parte deste elemento no resíduo encontra-se complexado pela matéria orgânica ou precipitado na forma de Cr (III), formas de difícil assimilação pela planta. Estes lodos possuem uma ação fertilizante devido à riqueza de nutrientes. No entanto, a

aplicação em solos nem sempre é benéfica, pois como visto anteriormente, pode haver a oxidação do Cr (III), transformando o elemento em uma forma tóxica, Cr (VI). A formação de Cr (VI) no solo após a aplicação de resíduo de curtume já foi verificada mesmo ante a presença de altos níveis de redutores orgânicos presentes nestes resíduos neles. Finalmente, conclui-se que concentrações de 0,025 – 1,70 mg/L não tem impacto sobre as plantas e peixes.

No geral, a indústria de curtimento é potencialmente fonte contaminante, pela geração de efluentes e lançamento no meio ambiente. Os gastos para minimizar a poluição podem representar até 6% dos custos produtivos enquanto que outras indústrias contaminantes, como a de polpa de papel, tem um gasto de cerca de 2% dos custos. Nestes valores estão incluídos águas residuais, resíduos sólidos, contaminação atmosférica, solo, aspectos de segurança e saúde.

Nos curtumes uma variedade de produtos tóxicos são emitidos. Valores quantitativos para um balanço ainda não são disponíveis e, portanto, conclusões mais precisas sobre seus impactos no meio ambiente ainda não podem ser definidos. Porém, uma idéia dos efeitos destas substâncias tóxicas no meio ambiente podem ser obtida de forma qualitativa. Para tanto, deve-se levar em conta a carga e a concentração destes contaminantes, principalmente a dos biocidas, tensoativos e solventes. A contaminação pode originar-se de derrames além de outros tipos de acidentes que podem contaminar tanto o solo como a água. Além disso, muitas substâncias podem ser tóxicas para a saúde humana e para o meio ambiente desde a sua manipulação, armazenamento e embalagem dos produtos químicos. Tem-se, então, que uma indústria que consegue finalizar entre 20 a 30% de sua matéria-prima, alcança níveis de emissão de substâncias tóxicas consideráveis.

Cerca de 80 – 95% das fábricas do mundo utilizam Cr (III) no processo de curtimento. Sua importância é a mais debatida de todo o processo, já que existem confusões relativas ao grau de toxicidade do Cr (VI) e do Cr (III). O Cr (VI) é tóxico e conhecido por causar

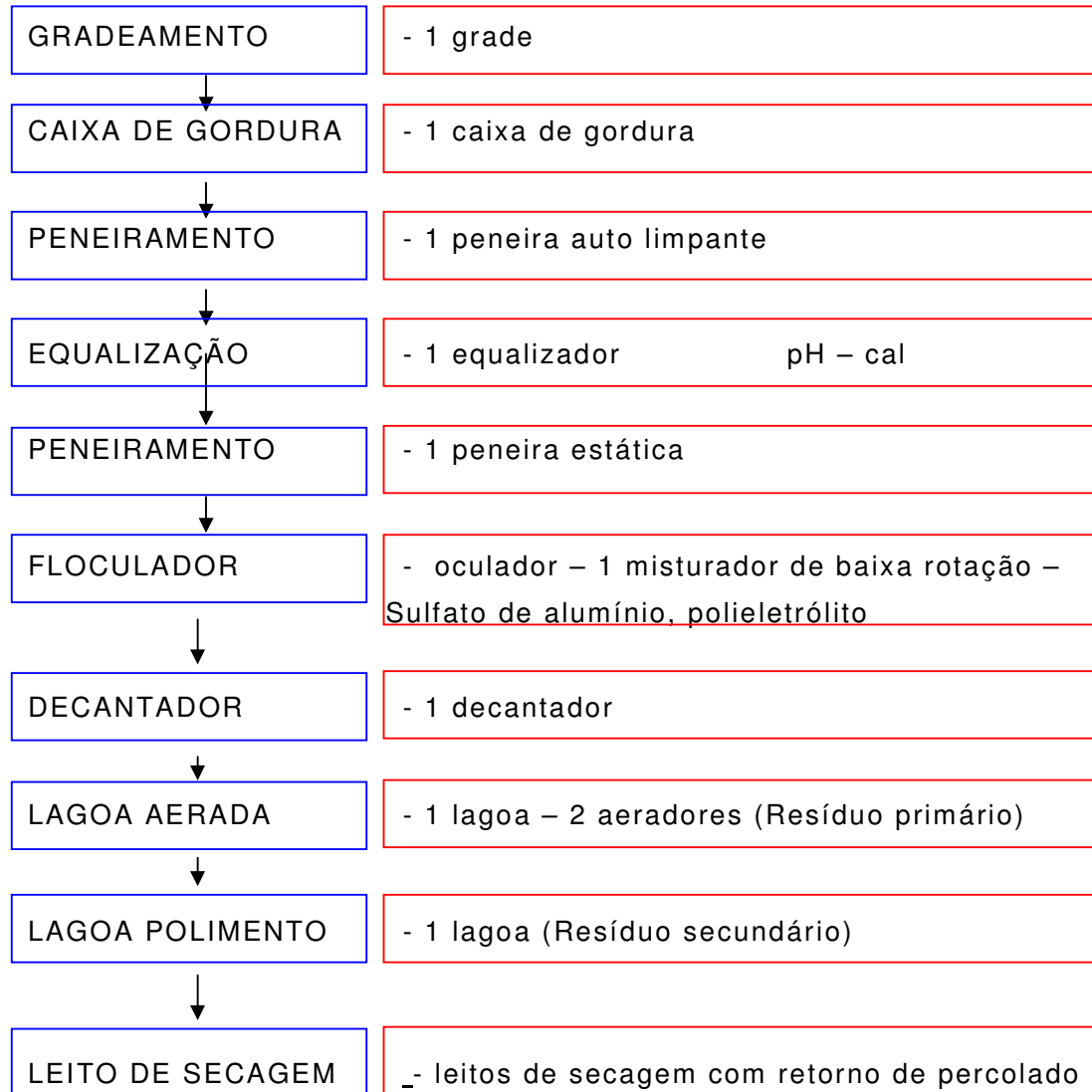


irritações na pele e até mesmo câncer. Já o Cr (III) tem uma toxicidade bem menor. Seu uso nos curtumes era considerado prejudicial para a saúde, mas estudos de epidemiologia, alergia e câncer mostraram que não há influências significativas na população. A importância da toxicidade do Cr (III) está na possibilidade de oxidação a Cr (VI), o que pode ocorrer durante o despejo inadequado do efluente no corpo receptor.

A maior parte do Cr (III) usado nos curtumes é reciclada ou reutilizada (esquema 2), e a maioria do cromo que vai aos efluentes é eliminado por precipitação como hidróxido, o que corresponde a cerca de 99%. Esta insolubilidade garante que não haja contaminação de solos ou águas subterrâneas. . As emissões gasosas podem ser de substâncias tóxicas e com odores tais como: sulfetos, amoníaco, partículas, solventes, compostos orgânicos voláteis (VOC) e outros processos de incineração. As emissões das substâncias mencionadas, tóxicas, podem alcançar níveis críticos nas zonas de trabalho, [tan/tm/18/UNEP-Tan]. O pó da pele procedente das operações mecânicas, pode também ser perigoso quando se excedem os valores limites. Durante a manipulação de produtos químicos, em particular agentes produtores de pós, tem-se que tomar medidas de precaução para os trabalhadores. Ambos os tipos de pó (originário do couro ou de reagentes), podem causar sérios problemas aos trabalhadores devido ao tamanho de partículas. Das peles e couros, e conseqüentemente, dos seus resíduos pode haver material infeccioso. Deve-se, então, tomar cuidados especiais nestes casos, não somente para parar a disseminação da infecção no curtume e também no tratamento dos resíduos e dos efluentes líquidos.

A substituição do cromo no curtimento não tem sido possível devido à sua versatilidade e eficiência e por ser, além de tudo, relativamente barato. No entanto, outros agentes estão sendo pesquisados tais como glutaraldeído, alumínio e taninos vegetais

**Esq. 2** Fluxograma do Tratamento de Águas residuárias do Curtume Finipelli, Patrocínio Paulista/SP.



## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Área de Estudo**

Para análises químicas e físicas foram realizadas as coletas de amostras de solos e de plantas nas cidades de Fernandópolis, Patrocínio Paulista e Franca, localizados na região noroeste do estado de São Paulo. O município de Fernandópolis possui área total de 591 km<sup>2</sup>, e uma população de 62.536 habitantes, está localizado na Latitude 20°15' S e Longitude 50°15' WGr, a 529 metros de altitude, apresenta predominantemente clima tropical, com inverno seco; temperatura média das máximas de 39°C e média das mínimas é 24°C, sendo a média compensada de 24°C; precipitação média é de 1.300 a 1.400mm ao ano; com o tipo de solo podzólico vermelho – amarelo, sendo o predominante; O município de Patrocínio Paulista possui uma área total de 611km<sup>2</sup>, com uma população de 12 mil habitantes, está localizado na Latitude 20°25' S e Longitude 47°15' WGr, na altitude de 800m; apresenta clima do tipo tropical de altitude, com precipitação entre 1.500 e 1.600mm por ano, sendo o tipo de solo predominante, o latossolo vermelho-amarelo, fase arenosa. Para análises biológicas de patógenos, foram coletadas amostras de lodo de curtume em dois

locais diferentes, na estação de tratamento de águas residuárias industriais da empresa curtidora Finipelli – Indústria e Comércio de Couros e Acabamentos Ltda. (UTM 23k 0261914S, 7715896E), localizada no município de Patrocínio Paulista; e na Estação de Tratamento de Efluentes Primários e Secundários do Distrito Industrial de Franca – DINFRA, localizada no município de Franca, com área total de 609 km<sup>2</sup>, com uma população estimada de 287.400 habitantes, numa altitude de 1040m, na latitude 20°32'03'' S e longitude 47°24'19'' WGr, apresentando típico clima tropical de altitude, com inverno seco e verão úmido, e temperatura média máxima de 25,60°C e mínima de 14,84°C, os solos predominantes são do tipo arenosos e de terra roxa.

#### **4.2 Material**

- . GPS MAP GARMIN;
- . Câmera KODAK S500AF;
- . escavadeira;
- . trado holandês;
- . enxadão;
- . tesoura;
- . sacos plásticos;
- . balde, e
- . colher de pedreiro.

#### **4.3 Métodos**

##### **4.3.1 Coleta do Solo**

As amostras do solo foram coletadas em duas profundidades, de 0 a 20 cm e de 20 a 60 cm. Para isso, foram utilizados enxadão, escavadeira manual e trado holandês, que foram acondicionadas em sacos plásticos e devidamente identificadas com dados do material e do local. Para a homogeneização, utilizaram-se balde e pá de pedreiro. No município de Fernandópolis, as amostras do solo foram coletadas

entre as coordenadas UTM 22K 0579367S, 7758492E. Assim, em uma área com 6.000m<sup>2</sup>, foi recolhido o material da área de testemunho e material da área tratamento, bem como da cobertura vegetal existente, na área testemunho e tratamento, a *Sida cordifolia* (família Malvaceae) popularmente conhecida como vassoura, para análises dos seus sistemas radicular e foliar. Deve-se ressaltar que o material para a análise é proveniente de uma área de sacrifício, ou seja, onde o curtume de Fernandópolis fazia disposição irregular de lodo de curtume desde 1986. As coletas no município de Patrocínio Paulista foram feitas em 3 locais diferentes, sendo que em cada um foram retiradas duas amostras do material testemunho, e duas do material contaminado: 1) no Sítio Bonilha, UTM 23K 0258754S, 7719887E, onde a disposição de lodo foi feita de acordo com as normas da CETESB (Norma Técnica – P4.230/23/09/1999), o material foi coletado após 3 meses de disposição do lodo. Neste sítio a cobertura vegetal era de pastagem (*Brachiaria decumbens* – família Poaceae), numa área de 2ha; 2) o segundo local (UTM 23K 0262070S, 7716732E), nos anos 70, abrigou uma curtidora, sendo que, atualmente, encontra-se em estágio inicial de regeneração da vegetação florestal. Assim, sob a vegetação predominantemente de *Paspalum notatum* (família Poaceae), foi coletado o material, numa área de 8.000m<sup>2</sup>; 3) no Sítio Assucena (UTM 23K 0261832S, 7715755E), onde os curtumes do distrito industrial de Patrocínio Paulista dispunham de maneira irregular os seus resíduos. Neste local, as amostras do solo testemunho e do solo contaminado foram coletadas sob a vegetação de *Ricinus communis* (família Euphorbiaceae), numa área de 1ha, onde houve disposição há 25 anos. Para análise de traços e totais, o material foi encaminhado para o Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP de Rio Claro/SP; e para as análises químicas e de micronutrientes, foi enviado para o laboratório do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, Piracicaba/SP.

#### **4.3.2 Coleta da cobertura vegetal**

A vegetação de cobertura de cada local, *Sida* sp., *Brachiaria* sp., *Paspalum* sp., *Ricinus* sp., foi coletada manualmente, parte da porção radicular e foliar, tanto na área de testemunho, como na área tratamento, em seguida foram acondicionadas em sacos plásticos apropriados e identificadas, para serem enviadas ao laboratório do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, Piracicaba/SP.

#### **4.3.3 Coleta do lodo de curtume**

As coletas do lodo de curtume foram realizadas com a utilização de uma pá, e em seguida, acondicionadas em saco plástico apropriado, conforme os critérios determinados pelo laboratório do Departamento de Bioquímica e Microbiologia, UNESP de Rio Claro/SP, o qual realizou a análise biológica da matéria sólida, além de análises quanto a bactérias heterotróficas, coliformes totais e *Escherichia coli*. Na Estação de Tratamento de Águas Residuárias Industriais da empresa curtidora Finipelli Ltda., em Patrocínio Paulista/SP, a coleta do lodo de curtume foi realizada no leito de secagem, onde o tratamento dos efluentes não recebe os resíduos do esgoto sanitário como é realizado na maioria dos curtumes. Já as amostras da Estação de Tratamento de Efluentes foram encaminhadas para análise no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, Piracicaba/SP.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Resultados de Fernandópolis**

#### **5.1.1 Análises do Solo**

Os resultados das análises dos solos de Fernandópolis (tabela 1) demonstram que esse Latossolo Vermelho (OLIVEIRIA et al., 1999), situado num alto topográfico recebeu diferentes doses de lodos de curtume, durante mais de vinte anos. A vegetação dominante do local (vassoura - *Sida cordifolia*) foi retirada para amostragem, de áreas tratadas e controle, as quais tiveram incremento do pH tanto na superfície quanto na profundidade, devido  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , usado no processo de calagem do couro (SOUZA, 1991; BARTLETT & JAMES, 1979). A matéria orgânica mostra decréscimo, devido a uma maior atividade microbiana induzida pela presença de nitrogênio na forma mais assimilável, o que por sua vez ocasionou um maior processo de melanização nos horizontes do solo (HENIN, 1972; KIEHL, 1985; BORMENISZA & ALVARADO, 1974). Na superfície, o fósforo não mostra mudança, entretanto em profundidade, mostra-se uma defosfatação, o que é induzida pela presença dos sulfatos e que pode torná-lo mais solúvel e assim, ser translocado mais facilmente, ou

também pela formação de nitrofosfatos em profundidade e maior absorção pela própria atividade microbiana (HENIN et al., 1972; PRIMAVESI, 1980, MALAVOLTA, 1976; MELLO et al., 1983).

Também, é notória a acumulação dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos como K, Na, Mg, Ca<sup>+</sup>, em especial nos horizontes superficiais, podendo se tornar equilibrados em profundidade ou incrementar em termos de volume neutralizando o ambiente do “solum”, permitindo um melhor desenvolvimento das diversas culturas. Já com referência aos oligoelementos tais como Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>+6</sup>, Zn e S mostram incrementos, sendo de especial atenção a elevada concentração do Cr, seja Cr<sup>3+</sup> ou Cr<sup>+6</sup>.

**Tab. 1** Resultados das análises dos elementos químicos do solo – Fernandópolis/SP.

Elementos	TEMPO - 20 ANOS					
	Controle	Tratamento	Diferença	Controle	Tratamento	Diferença
	0 – 20 cm			20 – 60 cm		
pH (CaCl <sup>2</sup> )	4,2	6,8	2,6	4,0	6,0	2,0
MO (g dm <sup>-3</sup> )	24	23	-1	17	21	4
N (mg/kg)	15	26	11	33	12	-21
P (g/kg)	0,3	0,3	0	0,6	0,3	-0,3
K (g/kg)	0,2	0,4	0,2	0,4	0,4	0
Ca (g/kg)	0,5	3,1	2,6	1,0	2,4	1,4
Mg (g/kg)	0,2	0,3	0,1	0,5	0,2	-0,3
Na (g/kg)	0,6	0,7	0,1	0,7	0,7	0
Cr (mg/kg)	160	695	535	181	514	333
Mn (g/kg)	0,3	0,3	0	0,4	0,3	-0,1
Zn (mg/kg)	8	12	4	3	6	3
S (mmolc dm <sup>3</sup> )	8	15	7	8	14	6
Fe (g/kg)	26,9	20,7	-6,2	31,9	22,3	-9,6
Condutivida de Ce25° dS/m	0,09	0,25	0,16	0,09	0,23	0,14



Autores como Robinson (1935), Cary et al (1977), Aquino Neto (1998) Eary e Ray (1987), dentre outros, confirmam o comportamento dessas formas de cromo na presença de manganês, e afirmam que a proporção maior de manganês pode ser indicativo da presença de  $\text{Cr}^{+6}$ , na medida em que o cromo se incrementa nos diferentes horizontes do solo, o que no presente caso não se torna uma realidade, pois não mostra incremento na presença de  $\text{Mn}^{+2}$ , indicando dominância da forma  $\text{Cr}^{+3}$ . Já o ferro é um elemento bastante móvel e portanto demonstra que os sulfetos podem ser, também, condutores de tal elemento causando uma desferruginização do sistema, o que ocasiona uma desestruturação dos sistemas oxídicos (BORNENISZA, 1964; FASSBENDER, 1975; MELFI & PEDRO, 1977 e 1978; MALAVOLTA, 1976; PRIMAVESI, 1980).

A condutividade elétrica nas amostras demonstra que os lodos de curtume não estão induzindo a uma possível salinização do sistema e muito menos de sodização, o que também pode ser afirmado pelos dados da RAS – Relação de Adsorção de Sódio, que foram muito mais baixos dos que os solos sem aplicação de lodos. Ainda assim, a relação de potássio (RAP) mostra um incremento tanto na superfície como em profundidade, o que, de certa forma, vem contribuir na absorção pela cana-de-açúcar, que tem um alto consumo deste elemento para obter bom rendimento (MALAVOLTA, 1976; PRIMAVESI, 1980).

Assim, de acordo com Campbell e Richards (1950), classifica-se o solo como normal, o que vale dizer que não sofre ou está sofrendo salinização e muito menos sodização/natrificação.



**Fig. 6** Local da retirada da amostra de solo - tratamento sob vegetação de *Sida cordifolia*.

As análises de solo de Fernandópolis apresentaram acúmulo de cromo de 535mg/Kg na profundidade de 0 a 20cm e 333mg/Kg na de 20 a 60cm, demonstrando que houve a adsorção conforme já concluíram Barnes et al. (1990), ficando evidenciado que, ao longo de 20 anos, o cromo permaneceu no solo. Também, a presença significativa da matéria orgânica de 23g/dm<sup>3</sup> (0-20cm) e 21 g/dm<sup>3</sup> (20-60cm) no solo analisado vem a confirmar a bioissorção ocorrida simultaneamente quando a biomassa viva é usada (TOBIN et al., 1994). O sódio não apresentou teores comprometedores visto que as análises das áreas tratamento apresentaram resultados semelhantes às áreas controle, isso porque a matéria orgânica que se apresentou nas análises em quantidades elevadas combateu os efeitos nocivos do sódio intercambiável nos solos, confirmando os estudos de Campbell e Richards (1950). A condutividade elétrica, apesar do baixo teor de sódio, apresentou uma diferença de Ce25°C 0,16dS/m na profundidade de 0 a 20cm, e Ce25°C 0,14dS/m em 20 a 60cm. Calculadas as relações de adsorção de sódio (RAS) e potássio (RAP), de acordo com Allison et al (1954), tem-se a tabela 2.

**Tab. 2** Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica.

Relação Adsorção	0 a 20 cm		20 a 60 cm	
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
RAS	1,01	0,54	0,80	0,61
RAP	0,34	0,31	0,46	0,35
Ce dS/m	0,09	0,25	0,09	0,23
pH (CaCl <sup>2</sup> )	4,2	6,8	4,0	6,0

As relações de adsorção catiônicas em função da condutividade elétrica é inferior, 4dS/m, e pH, 7, o que caracteriza o Latossolo Vermelho – LV – da amostra da área de sacrifício como solo não sódico. A presença acumulada de cálcio na comparação das amostras do horizonte de 0 a 20 centímetros (Ca 2,6 g/kg) e de 20 a 60 centímetros (Ca 1,4 g/kg) contribuiu para o aumento do pH (CaCl<sup>2</sup>) de 4,2 da testemunha para 6,8 da tratamento no horizonte de 0 a 20 centímetros e, de 4,0 da testemunha para 6,0 da tratamento no horizonte de 20 a 60 centímetros, diferente dos estudos de Bartlett e James (1979) realizados com amostras colhidas e mantidas à umidade de campo, que apresentaram rápida oxidação em uma relação favorecida em pH menores do que 5. Nas condições de campo, em solo de área de sacrifício de 20 anos, o cromo se comportou com oxidação próximo de pH 7.

### 5.1.2 Análises das Plantas (*Sida cordifolia*)

As análises das plantas *Sida cordifolia* colhidas na área testemunho e na área tratamento apresentam resultados organizados na tabela 3.

**Tab. 3** Resultados das análises dos elementos químicos das plantas (*Sida cordifolia*) – Fernandópolis/SP.

Elementos	Controle Folha	Tratamento Folha	Diferença	Controle Raiz	Tratamento Raiz	Diferença
N (g/kg)	11,7	25,6	13,9	5,3	9,4	4,1
P (g/kg)	0,7	3,1	2,4	0,2	0,7	0,5
K (g/kg)	11,8	26,7	14,9	1,5	12,7	11,2
Ca (g/kg)	2,7	23,4	20,7	-	7,2	7,2
Mg (g/kg)	2,0	5,4	3,4	0,4	3,4	3,0
S (g/kg)	0,9	6,8	5,9	1,1	2,4	1,3
B (mg/kg)	7	21	14	4	14	10
Cu (mg/kg)	4	31	27	5	7	2
Fe (mg/kg)	769	1930	1161	450	504	54
Mn (mg/kg)	206	921	715	85	144	59
Zn (mg/kg)	34	65	31	18	20	2
Cr (mg/kg)	0,02	0,41	0,39	0,19	0,12	-0,07
Na (mg/kg)	253	713	460	276	1564	1288

O acúmulo de cromo nas folhas das amostras de *Sida cordifolia* coletadas em campo foi notório, expressando 0,39mg/kg de Cr, e 460mg/kg de Na, demonstrando que o solo apresentou constituintes adequados para a degradação dos poluentes cromados com a presença de óxido de ferro, propiciando a fácil absorção pelas plantas (RAÍ et al, 1989). As raízes das mesmas plantas manifestaram, por sua vez, um decréscimo de cromo (Cr -0,07mg/kg), resultado discordante dos estudos de Shewry e Peterson (1974), que concluíram em apenas 1%, a absorção do cromo pela parte aérea da planta e 98% pela raiz, e confirmando que Cary et al (1977a) observaram a fácil translocação do cromo das raízes para a parte aérea das plantas apesar de se concentrar nas raízes. O ferro apresentou alto nível na folha da *Sida cordifolia* tratamento, onde a análise de solo não constatou níveis significativos, demonstrando absorção. Vale ressaltar que as amostras foram coletadas no período chuvoso, quando o ferro é melhor

metabolizado pela planta (MALAVOLTA, 1976). O sódio na raiz, assim como na folha, aumentou significativamente para 1.288mg/kg, demonstrando alta absorção, tendo em vista que o solo conservou os teores normais. A *S. cordifolia* da área tratamento, embora não sendo uma planta halófito, apresentou aparência de excelente desenvolvimento vegetativo em comparação com a planta da área controle. Provavelmente a *Sida cordifolia* deve estar entre as plantas que possuem células mesofílicas especiais determinadas pela *Síndrome de Kranz* (EDWARDS & WALKER, 1983). Observou-se, que o controle manifestou a existência do mosaico amarelo e, apesar da *S. cordifolia* ser hospedeira do vírus, a planta tratamento não tinha sinais visíveis da presença do referido mosaico, o que demonstra a notável adaptação dessa planta ao solo com lodo de curtume, fato que se deve, provavelmente, à presença da quantidade de matéria orgânica e nutrientes minerais contidos naquele ambiente.

Com relação ao comportamento da planta *Sida cordifolia* da área controle e tratada com lodos em proporções não definidas durante mais de vinte anos, ficou demonstrado conforme a proposta de Cary et al (1977) que há translocação para as folhas quando o valor é menor que a unidade. Assim, o nitrogênio mostra uma intensa absorção e transferência quando há aplicação dos lodos, da mesma forma que o fosfato, e o potássio demonstram uma menor absorção por esta planta, assim, é dizer que a relação NPK encontra-se desequilibrada já que para a superfície se apresenta 2(N) 1(P) 0,45(K) e para a subsuperfície 0,16(N) 1(P) 2(K), o que demonstra ainda a necessidade de compensação tanto em nitrogênio, como em fosfatos e ainda em potássio para o caso da profundidade. Já em relação ao cálcio, ele mostra uma boa absorção por esta planta, entretanto, o magnésio, o potássio e o sódio podem sofrer maior absorção, porém, menor transferência à parte aérea da planta, assim como o boro.

Também é interessante observar uma boa transferência para a parte aérea da planta de elementos tais como o enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco e cromo. Entretanto, sobre as relações de transferência de elementos das raízes para as folhas como  $Mn^{2+}$  e Cr,

pode ser confirmado por Eary e Raí (1987), sendo que neste estudo, mostra-se maior transferência no solo não tratado da forma trivalente do cromo, que no solo em tratamento, no qual também mostra-se a transferência de cromo (IV) para as folhas, mas em menor proporção que em solos sem tratamento.

## **5.2 Resultados de Patrocínio Paulista – Sítio Bonilha**

### **5.2.1 Análises do Solo**

As amostras coletadas no Sítio Bonilha foram feitas em local tratamento pela disposição orientada, com aproximadamente 3 meses e em local controle, e apresentaram os seguintes resultados (tabela 4).

**Tab. 4** Resultados das análises dos elementos químicos do solo - Patrocínio Paulista – Sítio Bonilha

Elementos	TEMPO					
	0 a 3 meses de aplicação conforme normas da CETESB					
	Controle	Tratamento	Diferença	Controle	Tratamento	Diferença
	0 – 20 cm			20 – 60 cm		
pH (CaCl <sup>2</sup> )	4,8	6,8	2	4,9	6	1,1
MO (g dm <sup>-3</sup> )	22	38	16	17	13	-4
N (mg/kg)	14	16	2	10	8	-2
P (g/kg)	0,9	1	0,1	0,7	0,5	-0,2
K (g/kg)	0,6	0,2	-0,4	0,4	0,1	-0,3
Ca (g/kg)	0,9	5,7	4,8	0,7	1,2	0,5
Mg (g/kg)	0,6	0,3	-0,3	0,2	0	-0,2
Na (g/kg)	0,7	1,1	0,4	0,7	0,9	0,2
Cr (mg/kg)	33	418	385	21	22	1
Mn (g/kg)	0,3	0,1	-0,2	0,2	0,1	-0,1
Zn (mg/kg)	18	6	-12	5	2	-3
S (mmolc dm <sup>3</sup> )	9	293	284	9	98	89
Fe (g/kg)	65	20	-45	42	20,6	-21,4
Condutivida de Ce25º dS/m	0,047	0,097	0,050	0,021	0,093	0,072

Os indicadores de análises de solos situados no Sítio Bonilha, em Patrocínio Paulista/SP, demonstram que o Latossolo Vermelho-Amarelo fase arenosa (OLIVEIRA, 1999) situado num alto topográfico, foi

submetido a tratamentos controlados pela CETESB, na disposição de lodos de curtume, de 10ton/ha, com a finalidade de definir as condições mais adequadas para desenvolvimento de *Brachiaria decumbens*.

Foram retiradas amostras das áreas tratada e controle, as quais mostram um comportamento, de ácido a quase neutro, em relação ao pH, tanto na superfície como na profundidade, o que possivelmente foi induzido pelos aportes de  $\text{CaCO}_3$  presentes no lodo, o qual provem dos processos de calagem dos couros (SOUZA et al., 1991; BARTLETT & JAMES, 1979). A matéria orgânica mostra acúmulo na superfície, entretanto, a relação carbono/nitrogênio encontra-se em níveis favoráveis para o desenvolvimento e suplementação tanto para as plantas como para microrganismos. Porém em profundidade, um decréscimo dos teores da matéria orgânica mostra a presença de colóides orgânicos, confirmando a intensidade da transformação e translocação de tal material (HENIN, 1972; PRIMAVESI, 1980).

O acúmulo dos elementos alcalinos e, alcalinos terrosos como Ca, Mg, H e Na confirmam que na superfície, a ação do cálcio e magnésio da área tratada é significativamente alta, em relação ao controle, entretanto as relações Ca e Mg demonstraram a dominância de  $\text{Ca}^{+}$  (MELLO et al., 1983; FASSBENDER, 1975) o que pode ocasionar um desequilíbrio, promovendo em certos casos deficiências nutricionais de macro e oligoelementos na plantas cultivadas. O potássio e o sódio geralmente apresentam altos teores em superfície, e médio a baixo em profundidade, o que demonstra uma perda de potássio. Possivelmente uma alta absorção pelas plantas, em especial pelas gramíneas (MALAVOLTA, 1976; KIEHL, 1985; MELLO, 1983). O sódio mostra uma transferência associada ao composto orgânico-mineral, em profundidade (TOBIN et al., 1994).

Em referência ao cromo, a alta concentração na superfície e os baixos conteúdos em profundidade demonstram possivelmente, ou a migração, ou a absorção pelas plantas cultivadas nestes solos (BARNES et al., 1990).

Quanto aos oligoelementos, tais como zinco, enxofre, ferro, manganês, em geral apresentam alternância nos conteúdos ou



superfície e profundidade. Torna-se importante a relação ferro-manganês, a qual demonstra a mobilidade dos cromos (III) e (VI), e no presente caso, nota-se dominância do ferro sobre o manganês, o que permite, de acordo com Cary et al. (1977); Robinson (1935); Aquino-Neto (1998); Eary & Ray (1987), a oxidação do cromo (VI) para cromo (III), tornando mais assimilável pela planta.



**Fig. 7** Local da retirada da amostra de solo - *Brachiaria* (tratamento).

A condutividade elétrica diminuiu no solo testemunha do horizonte mais superficial com relação ao solo mais profundo e, apesar do baixo teor de sódio, apresentou aumento significativo na área tratamento, com pouca diferença entre os horizontes. A diferença entre as amostras apresentou-se menor, de  $Ce_{25}^{\circ}$  0,050dS/m no horizonte de 0 a 20cm, e maior, de  $Ce_{25}^{\circ}$  0,72dS/m no horizonte de 20 a 60cm.

Calculadas as relações de adsorção de sódio (RAS) e potássio (RAP), de acordo com a fórmula de Allison et al. (1954) do solo do Sítio Bonilha, têm-se a tabela 5 a seguir:

**Tab. 5** Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica das amostras de solo do Sítio Bonilha, em Patrocínio Paulista/SP.

Relação Adsorção	0 a 20 cm		20 a 60 cm	
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
RAS	0,80	0,64	1,04	1,15
RAP	0,69	0,12	0,60	0,13
Ce dS/m	0,047	0,097	0,021	0,093
pH (CaCl <sup>2</sup> )	4,8	6,8	4,9	6,0

As relações de adsorção catiônicas em função da condutividade elétrica ser inferior Ce 4dS/m e pH inferior a 7 caracteriza o Latossolo Vermelho-Amarelo - LVA da amostra da área de sacrifício como solo não sódico.

### 5.2.2. Análises das Plantas (*Brachiaria decumbens*)

As análises das plantas *Brachiaria decumbens* colhidas na área de controle e na área tratamento são as constantes da tabela 6.

**Tab. 6** Resultados das análises dos elementos químicos das plantas – *Brachiaria decumbens* – Sítio Bonilha - Patrocínio Paulista/SP.

Elementos	Controle Folha	Tratamento Folha	Diferença	Controle Raiz	Tratamento Raiz	Diferença
N (g/kg)	7,6	15,9	8,3	7,9	9,3	1,4
P (g/kg)	0,7	1,8	1,1	0,7	0,6	-0,1
K (g/kg)	4,2	10,9	6,7	3,3	2,8	-0,5
Ca (g/kg)	3,3	16,3	13	0,6	2,9	2,3
Mg (g/kg)	2,9	3,6	0,7	1,4	0,9	-0,5
S (g/kg)	1,1	4,2	3,1	2,1	2,6	0,5
B (mg/kg)	9	21	12	4	7	3
Cu (mg/kg)	6	8	2	12	8	-4
Fe (mg/kg)	3700	6180	2480	1202	4980	3778
Mn (mg/kg)	77	59	-18	60	27	-33
Zn (mg/kg)	31	43	12	55	18	-37
Cr (mg/kg)	0,01	6,79	6,78	0,01	0,98	0,97
Na (g/kg)	207	1564	1357	276	2760	2484

A diferença de 6,78mg/kg em relação à amostra de controle e na raiz apresentaram a diferença de 0,97mg/kg em relação ao controle, demonstrando que houve maior absorção pela folha do que pela raiz, Esse resultado é, também, discordante dos estudos de laboratório feitos por Barcelo et al (1985) em gramínea, além de Huffman Jr. e Allaway (1973), Mortvedt e Giodano (1975), Ramachandran et al. (1980), Selbach et al. (1991) e Shewry e Peterson (1974), sendo que estes concluíram em apenas 1% a absorção do cromo pela parte aérea da planta e 98% pela raiz, e nos estudos de Cary et al (1977a) que observaram a fácil translocação do cromo das raízes para a parte aérea das plantas, apesar de concluírem que o cromo concentra-se mais nas raízes.

A caracterização dos elementos absorvidos tanto em folha como em raiz da *Brachiaria decumbens* em solos LVA fase arenosa de Patrocínio Paulista/SP, com tratamento aproximadamente de 10ton/ha de lodo de curtume e desenvolvimento desta gramínea, durante três meses e comparação com o controle do mesmo solo e paisagem,

demonstra que os conteúdos da matéria orgânica seca da planta relativamente elevados, tanto em controle como nos tratamentos, determina uma relação de equilíbrio entre nitrogênio assimilado e carbono, e facilita a absorção e assimilação de quase todos os outros elementos. Desta forma, os fosfatos mostraram-se em equilíbrio entre folha e raiz, para o controle, e acumulação na raiz em tratamento. Os alcalinos e alcalinos terrosos, para o potássio, tanto para o controle quanto para o tratamento acumulou-se na raiz; o sódio comporta-se em forma diferente. O cálcio e magnésio são transferidos em sua totalidade para as funções nas folhas.

Os oligoelementos, como enxofre, mostram no controle acúmulo na folha, e no tratamento, o acúmulo na raiz; o boro se acumula na raiz, tanto no controle, como no tratamento; o cobre mostra acúmulos na raiz; o ferro acumula-se na folha, assim, como o manganês, o zinco e o cromo, apresentam comportamento similar, o controle acumula na raiz, e no tratamento na folha (CARY et al., 1977). Nas relações de cromo por raiz e folha proposta por Cary et al. (1977), evidencia o equilíbrio no controle e acúmulo na raiz tratamento, o que indica maior mobilidade do cromo (VI).

O sódio apresentou quantidade muito elevada na folha e na raiz, sendo maior nesta (2484g/kg) do que naquela (1357g/kg), demonstrando a sua absorção pela planta, tendo em vista que o solo do local apresentou teores baixos. Outro elemento com teores significativos nas amostras tratamento foi o ferro, que deve ser proveniente do tratamento de efluentes onde é utilizado o sulfato de ferro para precipitação de material orgânico no tratamento da água residuária de curtume. As análises também foram coletadas no período chuvoso, quando o ferro é melhor metabolizado pela planta (MALAVOLTA, 1976). Nos testes de laboratório realizados por Hunter e Vergnano (1952) foi observado clorose de deficiência de ferro quando utilizaram solução nutritiva com 5 a 10ppm de cromo. Assim, a utilização do lodo não causou deficiência de ferro na *Brachiaria decumbens*, pois contém, além do cromo, o ferro.

Para esta gramínea, as relações NPK da planta demonstraram proporções para controle 1:1:0,5, mostrando que a necessidade de nitrogênio e fósforo é o dobro da necessidade do potássio. Já para a área tratada, a relação NPK muda para 0,5:1:0,25, mantendo aproximadamente a mesma proporção do controle. Podendo concluir que culturas como as gramíneas apresentam necessidades de sorção de NPK, e podem ser aplicadas na área com fórmulas de concentração de 10:10:5, ou 10:20:5 de NPK, respectivamente (EARY & CARY, 1987).

### **5.3 Resultados de Patrocínio Paulista – Curtidora, 1970**

#### **5.3.1 Análises do Solo**

Os resultados das análises dos solos na área do Curtume (1970), tabela 7, de Patrocínio Paulista/SP demonstraram que o Latossolo Vermelho Amarelo – fase arenosa (OLIVEIRA, 1999), localizado em um baixo topográfico, numa área de preservação permanente (APP), margem esquerda do Rio Sapucaizinho, que recebeu durante 36 anos doses diferentes de lodo de curtume e apresentando uma vegetação no local de gramínea (*Paspalum notatum*), sendo que neste período não recebeu qualquer tratamento para mitigar esta deposição. Apresentaram redução notória no pH em relação ao controle e tratada, entretanto a quantidade de matéria orgânica elevada apresenta uma relação carbono nitrogênio (C/N) próxima de 11, iniciando uma boa mineralização e humificação, tanto na superfície, como na profundidade, o que caracteriza a melanização presente nos horizontes B. Conseqüentemente isto propicia e demonstra uma atividade microbiana no solo ainda que o pH alcance valores mais baixos (SOUZA, 1991; BARTLETT & JAMES, 1979; HENIN, 1972; KIEHL, 1985).

**Tab. 7** Resultados das análises dos elementos químicos do solo com cobertura vegetal de *Paspalum notatum* – Curtume (1970) - Patrocínio Paulista/SP;

Elementos	TEMPO - 36 ANOS					
	Controle	Tratamento	Diferença	Controle	Tratamento	Diferença
	0 – 20 cm			20 – 60 cm		
pH (CaCl <sup>2</sup> )	6,3	4,5	-1,8	5,6	5,5	-0,1
MO (g dm <sup>-3</sup> )	29	57	28	19	16	-3
N (mg/kg)	31	31	0	35	16	-19
P (g/kg)	1,3	3,6	2,3	1,6	1,4	-0,2
K (g/kg)	1,1	2,6	1,5	1,2	1,7	0,5
Ca (g/kg)	1,6	3,2	1,6	1,4	0,9	-0,5
Mg (g/kg)	1,6	3,2	1,6	2,0	1,1	-0,9
Na (g/kg)	0,8	1,5	0,7	0,7	0,8	0,1
Cr (mg/kg)	67	6128	6067	85	286	201
Mn (g/kg)	1,0	1,2	0,2	1,3	0,7	-0,6
Zn (mg/kg)	73	141	68	105	53	-52
S (mmolc dm <sup>3</sup> )	16	131	115	12	125	113
Fe (g/kg)	128,6	127,9	-0,7	178,7	108,3	-70,4
Condutivida de Ce25º dS/m	0,23	0,37	0,14	0,74	0,069	-0,671

O fosfato encontra-se em proporções adequadas no controle para suplementação das culturas, já o tratamento mostra duplicação dos conteúdos anteriores na superfície e diminuição na profundidade, o que pode estar ligado nas proporções de ferro do solo tratamento devido aos incrementos da matéria orgânica que pode ocasionar por sua vez uma maior retenção de água, ocasionado por flutuação do lençol freático temporário, ou a dinâmica fluvial. Bornenisza (1964) e Fassbender (1975) referem-se a um fenômeno de liberação de fósforo quando o meio encontra-se reduzido por efeito da ascensão do lençol freático.

Também são notórias as proporções de acumulação de potássio e sódio, não chegando a induzir a toxidez nas plantas, e nem salinização ou peletização no solo. Porém, o cálcio e o magnésio ainda que se

apresentem em proporção elevada, quanto a sua relação mostram certo desequilíbrio, tanto no controle, como no tratamento, situando neste ultimo a profundidade que apresenta uma relação adequada deste dois elementos (2:1), o que permite concluir que pode existir deficiência na absorção de certos elementos necessários para as plantas e presente no solo. Bastlett & James (1979) discutem os aportes deste elemento devido aos resíduos de descarbonatação dos couros por lavados dos mesmos (SOUZA, 1991).

O manganês apresenta-se em baixas proporções, assim como o zinco, enxofre e ferro encontram-se com altas concentrações, tanto no controle como no tratamento. O cromo encontra-se em baixo teor no “solum” do controle e altos teores no do tratamento, já a relação de ferro sobre manganês e de cromo e manganês evidenciando uma solubilidade das formas cromo (III), o que vem a confirmar a proposta de Robinson (1935); Cary et al. (1977), e Arquino-neto (1998)

A concentração do cromo nos dois horizontes demonstra que houve a adsorção conforme já concluíram Barnes et al (1990), evidenciando também que, ao longo de 36 anos, o cromo permaneceu no solo. Assim como o cromo, a matéria orgânica e o sódio também, concentraram-se no horizonte mais superficial, de 0 a 20cm, visto que a dinâmica fluvial e a movimentação oscilante do lençol freático precipitam os elementos, inclusive, aumentando a argila nas superfícies, favorecendo a concentração do cromo nessas áreas, conforme evidenciado pelos estudos de Mohamed et al (1984) e Barnes et al. (1990) que notaram a elevada adsorção de cromo pela capacidade de intercâmbio catiônico da argila. O sódio diluído na superfície é facilmente carregado pelas águas, razão pela qual, os teores não se apresentaram maiores. Acompanhando os teores de sódio nestas amostras, a condutividade também apresentou-se baixa, sendo que a diferença entre a amostra testemunha e a tratamento no horizonte de 0 a 20cm foi 0,14dS/m e no horizonte de 20 a 60cm foi 0,671dS/m.

Calculadas as relações de adsorção de sódio (RAS) e potássio (RAP), de acordo com a fórmula de Allison et al (1954), têm-se os resultados da tabela 8.

**Tab. 8** Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica das amostras de solo da Curtidora 1970.

Relação Adsorção	0 a 20 cm		20 a 60 cm	
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
RAS	0,63	0,84	0,54	0,82
RAP	0,87	1,45	0,92	1,74
Ce dS/m	0,23	0,37	0,74	0,069
pH (CaCl <sup>2</sup> )	6,3	4,5	5,6	5,5

As relações de adsorção catiônicas em função da condutividade elétrica apresentam-se inferiores, Ce4dS/m e pH <7, caracterizam o Latossolo Vermelho-Amarelo da amostra da área de sacrifício como solo não sódico.

### 5.3.2 Análises de plantas (*Paspalum notatum*)

As análises das plantas *Paspalum notatum* colhidas na área testemunha e na área tratamento da Curtidora 1970 são as constantes apresentadas na tabela 9.



**Tab. 9** Resultados das análises dos elementos químicos de *Paspalum notatum* – Curtume (1970) - Patrocínio Paulista/SP.

Elementos	Controle Folha	Tratamento Folha	Diferença	Controle Raiz	Tratamento Raiz	Diferença
N (g/kg)	44,8	17,4	-27,4	9,1	14,3	5,2
P (g/kg)	4,5	2,3	-2,2	2,3	1,4	-0,9
K (g/kg)	19,5	15,3	-4,2	9,2	9,2	0
Ca (g/kg)	20,9	5,6	-15,3	20	2,5	-17,5
Mg (g/kg)	4,6	2,4	-2,2	1,3	1,1	-0,2
S (g/kg)	3,1	4,6	1,5	0,9	4,5	3,6
B (mg/kg)	62	14	-48	18	14	-4
Cu (mg/kg)	10	45	35	8	44	36
Fe (mg/kg)	1580	15860	14280	1967	18200	16233
Mn (mg/kg)	30	385	355	34	298	264
Zn (mg/kg)	38	108	70	16	109	93
Cr (mg/kg)	<0,01	3,36	3,35	0,01	3,44	3,43
Na (g/kg)	391	529	138	644	575	-69

O comportamento da planta *Paspalum notatum* na área controle e tratada com lodo de curtume em quantidade não definidos durante 36 anos, ficou demonstrado conforme comportamento do nitrogênio, o qual reserva da mineralização e humificação da m.o induzida pelo próprio processo de calagem do couro (SOUZA, 1991; BARTLETT & JAMES, 1979). É notória a translocação do controle e tratamento da raiz para a folha, de fósforo, potássio, enxofre, boro, cobre e zinco, exceto cálcio, ferro, manganês, cromo e sódio no controle; e enxofre, boro, cobre, zinco, ferro, cromo e sódio no tratamento (CARY et al., 1977).

Quanto à relação de NPK, esta encontra-se na proporção de 1:1:2 para o tratamento, e 2:1:1, para o controle, o que demonstra uma concentração de potássio no controle maior, que no tratamento, sendo que este apresenta maior concentração de nitrogênio nas plantas que se deve, possivelmente a processos de alterações da mineralização da matéria orgânica (HENIN, 1972; PRIMAVESI, 1980). O cromo se manifesta no controle em equilíbrio em relação às concentrações raiz/folha, também apresenta a mesma tendência no tratamento,

podendo-se concluir de acordo com Eary et al. (1977), que o cromo se encontra na forma, por apresentar o equilíbrio nas folhas e raízes.

As diferenças entre as amostras de controle e as amostras tratamentos da gramínea *P. notatum* apresentaram um alto teor de cromo, tanto na folha (3,35mg/kg) como na raiz (3,44mg/kg), diferentemente dos estudos realizados em laboratório por Barcelo et al.(1985), Cary et al. (1977), Huffman e Allaway (1973), Mortvedt e Giordano (1975), Ramachandran et al (1980) e Selbach et al (1991), que observaram altíssima acumulação na planta com concentração maior nas raízes. Também, diferente de Adriano (1986), as plantas que receberam o cromo não apresentaram clorose nas folhas, provavelmente devido à presença significativa do ferro, que apresentou 15.860mg/kg na folha e 18.200mg/kg na raiz, conforme estudos de Hewitt (1953) que aplicou sulfato ferroso nas folhas de beterraba com cloroses de deficiências de ferro e obteve resultado positivo para mitigar a deficiência. A quantidade de ferro observada nas amostras justifica-se em Malavolta (1976) mediante a quelação do ferro com a matéria orgânica, que também apresentou teor bastante alto. O sódio apresentou teores baixos na comparação entre a amostra testemunha e a amostra tratamento, provavelmente devido à dinâmica fluvial que reduziu o excedente deste elemento no solo.

#### **5.4 Resultados de Patrocínio Paulista – Bairro Assucena**

##### **5.4.1 Análises do Solo**

No bairro denominado Assucena, os resultados das análises das amostras foram os apresentados na tabela 10.

**Tab. 10** Resultados das análises dos elementos químicos do solo com cobertura vegetal de *Ricinus communis* - bairro Assucena - Patrocínio Paulista/SP.

Elementos	Tempo - 25 anos					
	Controle	Tratamento	Diferença	Controle	Tratamento	Diferença
	0 – 20 cm			20 – 60 cm		
pH (CaCl <sup>2</sup> )	4,7	5,6	0,9	4,7	4,8	0,1
MO (g dm <sup>-3</sup> )	37	44	7	34	26	-8
N (mg/kg)	17	43	26	21	45	24
P (g/kg)	1,5	2,3	0,8	1,6	2,3	0,7
K (g/kg)	2,8	0,4	-2,4	2,6	1,2	-1,4
Ca (g/kg)	2,3	1,1	-1,2	2,0	3,5	1,5
Mg (g/kg)	2,1	2,0	-0,1	2,1	3,2	1,1
Na (g/kg)	1,4	0,6	-0,8	1,3	0,7	-0,6
Cr (mg/kg)	46	634	588	50	1967	1917
Mn (g/kg)	0,9	1,4	0,5	1,1	1,4	0,3
Zn (mg/kg)	53	109	56	61	107	46
S (mmolc dm <sup>3</sup> )	20	31	11	8	81	73
Fe (g/kg)	82,7	196,6	113,9	90,8	223,1	132,3
Condutivida de Ce25° dS/m	0,16	0,59	0,43	0,063	0,28	0,217

Os resultados das análises de solo em Patrocínio Paulista/SP, bairro Assucena, demonstram que o Latossolo Vermelho Amarelo (OLIVEIRA, 1999), fase arenosa saturado, em baixo topográfico recebeu diferentes quantidades de disposição de lodo de curtumes durante 25 anos apresentando uma vegetação dominante de mamona (*Ricinus communis*). As amostras foram retiradas de áreas tratadas e controle, as quais tiveram um comportamento do pH em geral ácido a muito ácido, o que limita em princípio a atividade microbiana no solo (FASSBENDER, 1975).

Entretanto, tais condições promovem um equilíbrio de mineralização e humificação dos componentes orgânicos o qual possivelmente se deve às alternâncias do lençol freático e/ou condições de umidade do "solum", já que as relações carbono-nitrogênio encontram-se adequadas para a liberação do nitrogênio tanto para a planta como para os microrganismos. (HENIN, 1972; MELLO et al., 1983; PRIMAVESI, 1980), que por sua vez ocorre em processo de melanização profunda.

O fosfato que aparentemente deveria estar em formas pouco assimiláveis em relação ao meio de acidez, torna-se solúvel, possivelmente associada a formas orgânico-minerais (MALAVOLTA, 1976; FASSBENDER, 1975).

Os elementos alcalinos e alcalinos terrosos como o K, Na, Mg, Ca, em especial o potássio, se encontram em concentrações elevadas. Já o sódio ainda que elevado proporcionalmente ao potássio é mais baixo, portanto não deve apresentar deficiência de potássio. A relação cálcio-magnésio no controle e em tratamento encontra-se invertida no "solum" na superfície e em profundidade, indicando possibilidade de mobilidade e absorção de alguns elementos macro e micro pelas plantas.

Os oligoelementos tais como  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ , Zn, S e Fe se mostraram em teores altos no controle e extremamente altos no tratamento, tanto na superfície como na profundidade do solo. O cromo em relação ao manganês na superfície do controle indica a presença dominante do cromo (VI), já em profundidade inverte a relação indicando maior presença de cromo (III), que de acordo com a mesma relação torna-se dominante no tratamento, tanto na superfície, como na profundidade (ROBINSON, 1935; CARY et al., 1977; EARLY & RAY, 1987). Estes mesmos autores propõem uma relação de ferro, cobre e manganês, nas quais, no caso anterior, vem a demonstrar domínio ou presença de cromo (VI) na superfície do controle e de cromo (III) na profundidade e todo o "solum" do tratamento.

Calculadas as relações de adsorção de sódio (RAS) e potássio (RAP), de acordo com a fórmula Allison et al, têm-se para o solo das amostras do bairro Assucena os resultados reunidos na tabela 11.

**Tab. 11** Resultados dos cálculos de relação de adsorção catiônica e condutividade elétrica das amostras de solo do Bairro Assucena.

Relação Adsorção	0 a 20 cm		20 a 60 cm	
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
RAS	0,95	0,48	0,91	0,38
RAP	1,89	0,32	1,82	0,66
Ce dS/m	0,16	0,59	0,063	0,22
pH (CaCl <sup>2</sup> )	4,7	5,6	4,7	4,8

As relações de adsorção catiônicas em função da condutividade elétrica apresenta-se inferior Ce 4dS/m e pH <7, o que caracteriza o Latossolo Vermelho-Amarelo da amostra da área de sacrifício como solo não sódico.

#### 5.4.2 Análises de plantas (*Ricinus communis*)

No bairro denominado Assucena, os resultados das análises das amostras de plantas foram os seguintes, apresentados na Tabela 12.

**Tab. 12** Resultados das análises dos elementos químicos das plantas (*Ricinus communis*) – bairro Assucena, Patrocínio Paulista/SP.

Elementos	Controle Folha	Tratamento Folha	Diferença	Controle Raiz	Tratamento Raiz	Diferença	Controle Fruto	Tratamento Fruto	Diferença
N (g/kg)	31,2	35	3,8	7,0	13,9	6,9	31,2	27,4	-3,8
P (g/kg)	6,5	1,1	-5,4	0,7	0,7	0	6,5	1,9	-4,6
K (g/kg)	35,8	11,7	-24,1	4,4	12,8	8,4	35,8	15,7	-20,1
Ca (g/kg)	33,2	22,2	-11	10,5	3,2	-7,3	33,2	3,4	-29,8
Mg (g/kg)	6,3	2,5	-3,8	2,0	5,4	3,4	6,3	2,0	-4,3
S (g/kg)	3	6,1	3,1	0,6	3,1	2,5	3	2,2	-0,8
B (mg/kg)	32	61	29	12	15	3	32	18	-14
Cu (mg/kg)	16	5	-11	8	9	1	16	13	-3
Fe (mg/kg)	1202	1111	-91	1156	1705	549	1202	695	-507
Mn (mg/kg)	757	274	-483	54	26	-28	757	43	-714
Zn (mg/kg)	39	31	-8	45	88	43	39	49	10
Cr (mg/kg)	0,04	<0,01	-0,03	<0,01	0,12	0,11	0,04	<0,01	-0,03
Na (g/kg)	414	322	-92	299	989	690	414	736	322

Com relação ao comportamento da planta *Ricinus communis* na área tratada e controle, observa-se que absorveu elementos minerais no último ciclo vegetativo, a partir das análises de várias relações entre raízes, folhas e frutos, para determinar e definir como podem comportar-se os macro e micro elementos. O nitrogênio mostra-se com maior atividade nas folhas e frutos controle e tratamento. O fósforo, potássio e cálcio, enxofre e boro se apresentam muito mais concentrados em folha e frutos de controle e tratamento, já o magnésio presente com acumulação na raiz e frutos em tratamento, assim como o enxofre, ferro, zinco, cromo e sódio na raiz dos tratamentos. Os outros oligoelementos (Cu, Fe, Mn, Cr) concentram-se na folha e fruto do controle. O nitrogênio na planta (raiz, folha e frutos) mesmo que o carbono permita estabelecer uma relação que se torne constante (11,60), vem a confirmar as propostas preconizadas por Fassbender (1975); Henin (1972). As relações propostas por Cary et al. (1977) e Eary et al. (1977), entre cromo e manganês, e ferro e manganês apresentam valores superiores de umidade, o que indica dominância do cromo (VI) na forma ativa do elemento.

### **5.5 O cromo nas amostras de plantas**

A Tabela 13 a seguir apresenta a comparação entre os resultados das análises das plantas dos locais que receberam o lodo de curtume:

**Tab. 13** Tabela de comparação entre os resultados das análises das plantas.

Local	Período	Planta	Cromo na Folha mg/kg	Cromo na Raiz mg/kg
Fernandópolis	20 anos	<i>Sida cordifolia</i>	0,41	0,12
Bonilha – Patrocínio Pta.	3 meses	<i>Brachiaria decumbens</i>	6,79	0,98
Curtume 1970 – Patrocínio Pta.	36 anos	<i>Paspalum notatum</i>	3,36	3,34
Assucena – Patrocino Pta.	25 anos	<i>Ricinus communis</i>	<0,01	<0,12

Pelos resultados acima demonstrados na Tabela 19 pode-se verificar que as plantas de folhas estreitas (*Brachiaria decumbens* e *Paspalum notatum*) absorveram maior quantidade de cromo do que as plantas de folhas largas (*Sida cordifolia* e *Ricinus communis*), mesmo tendo recebido o lodo de curtume há 3 meses, ultrapassando os limites permitidos pelas normas técnicas comentadas abaixo, no item que trata do “Parâmetro Legal”.

### 5.5 Análise de patógenos do lodo de curtume

As amostras para análises biológicas de patógenos do lodo do curtume foram coletadas na empresa Finipelli Ltda, estabelecida em Patrocínio Paulista, SP, devido ao fato de que os efluentes não recebem esgoto sanitário.

A análise foi realizada em fins de abril, e determinou que o lodo utilizado na pesquisa não contém os microrganismos patogênicos, demonstrando os seguintes resultados:

- **Matéria seca:** 21,4g – teor de umidade 78,54%
- **Bactérias heterotróficas:**  $1,69 \times 10^9$  unidades formadoras de colônias/g de peso seco – cultivadas em meio “Plate Count Agar”, segundo Standard Methods – 1989



- **Coliformes totais:**  $1,0 \times 10^5$  NMP/g- matéria seca - Norma CETESB: P. 4.233/set.99

- **Coliformes fecais:** negativo – NMP/g – matéria seca - Norma CETESB: P. 4.233/set.99

- **Salmonella sp:** teste negativo por grama de matéria seca - Norma CETESB: P. 4.233/set.99

### **5.5.1 Densidade de patógenos e atração de vetores do lodo de curtume**

A aparência do lodo de curtume armazenado nas estações de tratamento de águas residuárias, bem como nos demais locais de disposição, sempre induziram a interpretar que o lodo poderia ser um potencial meio de atração de vetores e cultura de patógenos. Neste sentido, inclusive, foram editadas normas recentes (CETESB, P230/1999), que impõem a realização de análises do lodo de curtume para identificar agentes patogênicos. Inclusive Cohtake (1990) e Shen (1993) observaram que as bactérias *Enteribacter cloacae* e *Escherichia coli ATCC3456* desenvolvem-se bem em meios que contenham cromo ou no próprio efluente de curtume. Porém, as análises das amostras deste trabalho demonstraram que o lodo de curtume proveniente da estação de tratamento de águas residuárias que não recebeu esgoto sanitário não possui densidade de patógenos e características organolépticas para a atração de vetores, não comprometendo a saúde humana, conclusão concordante com Bianchin (2006).

Evidenciou-se que a utilização do lodo de curtume que não recebe esgoto sanitário não contém agentes patogênicos, não havendo, assim, interferência para a saúde pública no contato direto com o homem. Entretanto, não devem ser dispensados os equipamentos de proteção individual – EPI quando da manipulação constante do material.

### **5.5.2 Parâmetro Legal**

De acordo com CETESB (P4230/1999), o limite de acúmulo de cromo no solo é de 500mg/kg, considerando o cromo já existente. Conforme os resultados das análises, 3 das áreas estudadas estão tratamentos (área de Fernandópolis, Patrocínio Paulista - Curtume 1970 e bairro Assucena em Patrocínio Paulista) e a quarta área, Sítio Bonilha, em Patrocino Paulista, com 3 meses de aplicação está no limite de contaminação do solo.

Considerando o parâmetro legal instituído pela Resolução CONAMA nº 18 de 6 de maio de 1986, que estabelece em seu artigo 21, item g, que o cromo trivalente somente poderá ser lançado nos cursos d'água ou no solo no limite de 2,0mg/l, ou 2ppm, observa-se que a disposição de lodo de curtume nas áreas de sacrifício próximas de áreas de preservação permanente transgride aquele parâmetro e poderá afetar indiretamente os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, pois foram detectados teores significativos de cromo no solo e nas plantas tratamento, há aproximadamente 36 anos, naquelas áreas.

## 6. CONCLUSÕES

- A disposição do lodo de curtume oferece melhorias nas características de fertilidade do solo, pela sua reciclagem de macros e micronutrientes e alta concentração de matéria orgânica. Entretanto, a fertilização das plantas com lodo de curtume, de forma aleatória, acumula altos níveis de cromo, podendo atingir a cadeia alimentar.
- O lodo de curtume disposto em condições controladas durante 3 meses, em Patrocínio Paulista, no Sítio Bonilha, alcançou níveis próximos ao máximo permitido pela legislação, na profundidade de 0 a 20 centímetros, não tendo percolado, ainda, para a profundidade de 20 a 60 centímetros.
- O lodo de curtume disposto em condições aleatórias em Patrocínio Paulista no Curtume 1970 e bairro Assucena, apresentou, ao longo de mais de 20 anos, aumento do elemento cromo total por percolação na profundidade de 20 a 60 centímetros, ultrapassando os limites máximos permitidos pela legislação brasileira para água potável, podendo atingir o lençol freático e, conseqüentemente, o aquífero Guarani, pois situa-se em sua área de recarga.
- O lodo de curtume disposto de forma aleatória nas áreas de pesquisa aumentou os teores totais do cromo absorvido pela *Sida sp*, em Fernandópolis, e em Patrocínio Paulista na gramínea *Brachiaria*

*decumbens* no Sítio Bonilha, *Paspalum sp* no Curtume 1970 e em *Ricinus* no bairro Assucena *sp*. O acúmulo de cromo no solo, nos 20cm próximos da superfície, em condições de campo, determina uma concentração de cromo maior na parte aérea das gramíneas, ao contrário do que ocorreu com *Ricinus sp*.

- As plantas de folhas largas existentes em áreas que receberam disposição aleatória de lodo de curtume apresentaram menos teores de cromo nas folhas e nas raízes em comparação com as plantas de folhas estreitas. *Ricinus sp*, do bairro Assucena, diferentemente de todas as outras plantas analisadas, acumulou teor de cromo mais significativo no sistema radicular que nas folhas e fruto.

- *B. decumbens* e *Paspalum sp*, respectivamente em solos com 3 meses e 36 anos de disposição do lodo, mostraram altos teores de cromo nas folhas e nas raízes.

- As áreas estudadas que se encontram nas áreas de preservação permanente sujeitas à dinâmica fluvial, apresentam variações de percolação do cromo, devido à influência do estrutural geológico.

- O sódio contido no lodo de curtume não provocou efeitos negativos no solo e nas plantas, tendo sido complexado pela matéria orgânica, pois o solo apresenta baixa condutividade elétrica.

- O lodo de curtume aumentou o pH do solo devido aos teores de cálcio somente nos locais de alto topográfico (Fernandópolis e Sítio Bonilha – Patrocínio Paulista), sendo que nas áreas de preservação permanente sujeitas à dinâmica fluvial os teores de pH pouco se alteraram.

- O lodo de curtume que não recebeu esgoto sanitário nas amostras analisadas não apresentaram *Escherichia coli* e *Salmonella sp*.

As ações de manejo dos lodos de curtume devem determinar a necessidade de criar novas técnicas de disposição destes resíduos, bem com a adoção de diretrizes criteriosas, para que não sejam criadas áreas contaminadas, com níveis não permitidos pela legislação. Estas medidas visam a preservação de aquíferos superficiais e subterrâneos e de plantas, que não induzam o acúmulo na cadeia alimentar. A sociedade científica deve direcionar novas pesquisas sobre resíduos de

curtume, visando ainda, ações que garantam um plano de manejo na disposição do lodo, dentro do princípio de um uso sustentável.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIAN, J. **Incidence de l'épandage des boues urbaines sur l'apport de chrome alimentaire.** Bull. Acad. Natle. Méd., v.175, n.6, p.849-859, juin 1991.

ADRIANO, D.C. **Chromium.** In: **Trace elements in the terrestrial environment.** New York: Springer-Verlag., cap.5, p156-180, 1986.

ALLISON, L.E. et al. **Determination of the properties of saline and alkali soils.** In: RICHARDS, L.A. (Ed.) **Diagnostico y rehabilitacion de suelos salinos y sodicos.** Centro Regional de Ayuda tecnica-Agencia para el desarrollo internacional –México/Buenos Aires - 60, cap.2, p.7-33, 1969.

ALLISON, L.E. et al. **Manual de "Solos Salínicos e Sódicos"** Centro Regional de Ayuda tecnica-Agencia para el desarrollo internacional – México/Buenos Aires, 1954.

- ALLOWAY, B.J. **Soil Processes and the behaviour of metals**. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. cap 2, p.7-28.
- ANDRÉ, E.M. & MATTIAZZO, M.E., **Biodegradabilidade de um Resíduo de Curtume Aplicado a Latossolos**. XXVI Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, CD-ROM. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, RJ, 1997.
- AQUINO-NETO, V. **Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de curtume**. Dissertação (Mestrado). ESALQ; Piracicaba, 122p. 1998.
- ARRIAGADA, R., GARCÍA, R.; **Hydrmetallurgy**, 46, 171-180, 1997.
- ARRIAGADA, R., GARCÍA, R.; **J. Chem. Technol. & Biotechnol**, 74, 870-876, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, **Guia Brasileiro do Couro**, Rio Grande do Sul, ADQTIC, p.86, 1995
- BANSAL, R.C., DONNET, J.B. AND STOECKLI, F.; **Active Carbon**, Marcel Dekker, Inc., 1988.
- BARCELO, J.; POSCHENREIDER, C.; GUNSE, B. **Effect of chromium (VI) on mineral element composition of bush beans**. Journal of Plant Nutrition, v.8, p.211-218, 1985.
- BARNES L., DORAIRAJA M. Y ZELA M., **A feasibility study of removal of chromium from selected contaminated sites**, Wastewater Vol. 35 446-459. 1990.

- BARROS, M.A.S.D., **Remoção de Cr<sup>+3</sup> de Efluentes Industriais e Sintéticos por Ação de Clinoptilolita de Ocorrência Natural**, dissertação de mestrado, PEQ/DEQ/UEM, Maringá-PR-Brasil, 1996;
- BARTLETT, R.J. & JAMES, B.R. **Behavior of chromium in soils: III. oxidation**. Journal of Environmental Quality, v.8, n.1, p.31-35, 1979;
- \_\_\_\_ **Mobility and bioavailability of chromium in soils**. In: NRIAGU, J.O & NIEBOER, E. (Ed.) **Chromium in the Natural and Human Environments**. New York: John Wiley & Sons, Inc., cap 10, p.267-304. 1988.
- BARTLETT, R.J. & KIMBLE, J.M. **Behavior of chromium in soils: I. trivalent forms**. Journal of Environmental Quality, v.5, n.4, p.379-382, 1976a;
- BASUALTO S. Y TAPIA J., **Fitobentos como bioindicador de metais pesados**, Bol. Soc. Chil. Quím. Vol. 42 ,371-377, 1997.
- BEINROHR, E., MANOVÁ, A. AND DZUROV, J., **Preconcentration of Cr(III) and total Cr in waters for flame AAS in a flow-through electrochemical/sorption cell**, *Fresenius Z, Anal. Chem.* 355, 528-531, 1996.
- BELLO, G., CID, R., GARCÍA, R. AND ARRIAGADA, R.; *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, 74, 904-910, 1999.
- BERNDT H.; SCHALDACH G., *J. Anal. At. Spectrom.* 3: 709-712. 1989.
- BLACK, C. A.. **Soil Plant Relationships**. John Wiley & Sons, Inc., New York. London, Sydney. 2<sup>a</sup> edição. 1968.



- BORMENISZA, E.; ALVARADO, A. **Manejo de suelos en la America Tropical**. University Consortium on Solis of the Tropics, North Carolina, USA, 582p. 1974;
- BRECK, D. W., **Zeolite Molecular Sieves**, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar-FL-USA, 1974
- BROCK, T.D. & MADIGAN, M.T., *Biology of Microorganisms*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, Sixth Edition, 1991.
- BRUHN C., AMBIADO F.E., CID H., WOERNER R., TAPIA J. AND GARCIA R. **Analytical evaluation of a tungsten coil atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt. Determination by ETAAS**, *Anal. Chem. Acta*, 306: 188-192.1995.
- CAMPBELL, R. B., RICHARDS, L. A., **Some moisture and salinity relationships in peat soils**. *Agron. Journal*, 42: 582-585, 1950.
- CARY, E.E.; ALLAWAY, W.H.; OLSON, O.E. **Control of chromium concentration in food plants. 1. Absorption and translocation of chromium by plants**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.25, n.2, p.300-304, 1977a.
- CASTILHOS, D.D. **Alterações químicas e biológicas do solo resultantes da adição de resíduos de curtume e cromo hexavalente**. Porto Alegre: UFRGS, 194p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1998.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Aplicação de biossólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação**. São Paulo: 35p. (Manual Técnico, norma P230/1999.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação.** São Paulo: 35p. (Manual Técnico, norma P4230/1999.

CLASS, I.C., MAIA, R.A.M., **Manual Básico de resíduos industriais de curtume.** 1 ed. Porto Alegre: SENAI, 1994.

CORAPCIOGLU, M.O. AND HUANG, C.P.; **Wat. Res.** 21, 131-1044, 1987.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 147 p. Tese (Doutorado) 2000.

COUPIN, H. **On the poisonous properties of compounds of sodium potassium and ammonium.** Rev. Gen. Bot. 12: 177-193. 1900;

DAS, A. K. AND CHAKRABORTY, R., **Electrothermal atomic absorption spectrometry in the study of metal ion speciation,** Fresenius Z. Anal. Chem. 357, 1-17. 1997;

DE GREGORI I., DELGADO D., PINOCHET H., GRAS N., THIECK M., MUÑOZ L., BRUHN C. AND NAVARRETE G., **Toxic trace elements in chilean seafoods development of analytical quality control procedures,** The science of the total environment, III: 201-208, 1992.

DELGADO M., **Análisis químico de arcillas.** Tesis de bachiller en Ciencias Químicas de la Pontificia Universidad Católica, 1990.

DOBROLYUBSKII, O. L. & SLAVVO, I, **Presowing treatment of seeds with trace elements.** Prioroda 48: 95-97. 1958.

- DUDKA, S. & CHLOPECKA, A. **Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailability in sludge-amended soil.** Water, Air, and Soil Pollution, v.51, p.153-160, 1990.
- EARY, L.E. & RAI, D. **Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions.** Soil Science Society American Journal, v.55, p.676-683, 1991.
- ECHEVARRIA, C., GARCIA-MAURIÑO, S., ALVAREZ, R., VIDAL, J., **Salt stress increases the  $\text{Ca}^{2+}$  - independent phosphoenolpyruvate carboxylase activity in *Sorghum* leaves.** 2001.
- EDWARDS, G.; WALKER, D.A.,  **$\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ : Mechanisms and cellular and environmental regulation of photosynthesis.** Blackwell Scientific Publications Osney Mead, Oxford London, 1983.
- ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61. **Chromium Published for World Health Organization Geneva, 1988.**
- ENVIROMENTAL SYSTEMS, **The use of inexpensive adsorbentes to remove pollutans from wastewater**, Vol 36, p. 41-71, 1994.
- FAIR, G. Y., GAIYER, C., **Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuals. Ingeniería Sanitaria y de aguas residuales.** Editorial Limusa, undécima reimpresión, 1996.
- FASSBENDER, H.W. **Química de Suelos: com énfasis en suelos de América Latina.** Editora IICA. Turrialba, Costa Rica. 1ª Edição. 1975;
- FENDORF, S.E. **Surface reactions of chromium in soils and waters.** Geoderma, v.67, p.55-71, 1995.

- FENDORF, S.E.; FENDORF, M.; SPARKS, D.L.; GRONSKY, R.  
**Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>.** Journal of Colloid and Interface Science, v.153, p.37-54, 1992.
- FIGLIOLIA, A.; BENEDETTI, A.; DELL'ABATE, M.T.; IZZA,C.; INDIATI, R.  
**Potential chromium bio-availability by lactuca sativa grown on two soils amended with tannery leather residues.** Fresenius Environmental Bulletin, v.1, p.406-410, 1992.
- FIREMAN, M, **Permeability measurements of disturbed soil samples.**, Soil Sci., 58: 337-353, 1944.
- FOCARDI S., LEONZIO C., FOSSI M., GAVILÁN J. Y TAPIA J.,  
**Evaluación preliminar de la calidad del agua y del aire de la cuenca del Bio-Bio mediante el uso de organismos biológicos.** Monografías Científicas Eula 12: 331-345, 1993.
- FOUREST, E., VOLESKY, B. **Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of Sargassum fluitans.** Environ. Sci. Technol., v.30, n.1, p.277-282, 1996
- GADD, G. M. **Biosorption.** Chemistry & industry, v.2, p.421-426, 1990.
- GAUGLHOFER, J. Environmental aspects of tanning with chromium.  
**Journal of the Society Leather Technologists and Chemists**, v.70. p.11-13, 1985.
- GAW, H. Z. & P. N. SOONG. **Nodulation and dry weight of garden peas as effected by sulfur and sulfates.** Jour. Amer. Soc. Agron. 34: 100-103. 1942;

- GERICKE, S. **The effect of the trace element chromium on plant growth.** *Bodenkunde. u. Pflanzenernahrung* 33: 114-129. 1943.
- GIANNETTO, G.P., **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- GIERAK, A.; **Adsorption Sci. & Tech.**, 14, 47-57, (1996)
- GRIFFIN, R.A.; AU, A.K.; FROST, R.R. **Effect of pH on adsorption of chromium from landfill leachate by clay minerals.** *Journal of Environmental Science and Health A*, v.12, n.8, p.431-449, 1977.
- GRUNBINGER, V.P.; GUTENMANN, W.H.; DOSS, G.J., RUTZKE, M., LISK, D.J. **Chromium in swiss chard grown on soil amended with tannery meal fertilizer.** *Chemosphere*, v.28, n.4, p.717-720, 1994.
- HAMENCE, J. H. & G. TAYLOR. **Experiments on the toxicity of chrome bearing fertilizer to plants, including a brief survey of the literature on chromium toxicity.** *Fertilizer and Feeding Stuffs Jour.* 34: 449-453. 1948.
- HELLAWELL, J. M., **Biological indicators of freshwater pollution and environmental manegement.** Mellamby, K. (Ed.) N.Y. Pollution Monitoring Series. Elsevier Applied Science. pp. 546, 1989.
- HEMPHILL,Jr., D.D.; VOLK, V.V.; SHEETS, P.J.; WICKLIFF,C. **Lettuce and broccoli response and soil properties resulting from tannery waste applications.** *Journal of Environmental Quality*, v.14. n.2, p.159-163, 1985.
- HENIN, S.; GRAS, R.; MONNIER, G. **El perfil cultural: el estado físico del suelo u sus consecuencias agronomicas.** Ediciones Mundi-prensa, Madrid, Espanha. 1972;

- HEWITT, E. J. **Metal interrelationships in plant nutrition. I. Effects of some metal toxicities on sugar beet, tomato, oat, potato and marrowstem kale grown in sand culture.** J. of Exper. Bot. 4: 59-64. 1953.
- HUANG, C.P. AND WU, M.H.; **Wat. Res.**, 11, 673-679. 1977.
- HUFFMAN, Jr, E.W.D. & ALLAWAY, W.H. **Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf Cr to animals.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.21, n.6, p.982-986, 1973.
- HUNTER, J. G. & O. VERGNANO. **Nickel toxicity in plants.** Ann. Appl. Biol. 39 279-284. 1952.
- JAHNEL, M.C. **Método de plaqueamento por gotas e outros parâmetros microbiológicos na avaliação da degradação de Iodo ativado de curtume em solos.** Piracicaba, 1997. 79p. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas) Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.
- \_\_\_\_. **Behavior of chromium in soils: VI. interactions between oxidation-reduction and organic complexation.** Journal of Environmental Quality, v.12, n., p.173-176, 1983b.
- \_\_\_\_. **Behavior of chromium in soils: VII. adsorption and reduction of hexavalent forms.** Journal of Environmental Quality, v.12, n., p.177-181, 1983c.
- JOHNSON, C.A. & XYLA, A.G. **The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) on the surface of manganite ( $\gamma$ -MnOOH).** Geochimica et Cosmochimica Acta, v.55, p.2861-2866, 1991.

- KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. Editora Agronômica Ceres Ltda., 492p., Piracicaba, SP. 1985;
- KIRK R., OTHMER D., **Tecnología Química**. Editorial Hispano-Americana. Primera Edición, tomo VI, p. 128-131, 1992.
- LAHOUTI, M.; PETERSON, P.J. **Chromium accumulation and distribution in crop plants**. Journal of Science and Food and Agriculture, v.30, p.136-142, 1979.
- LEROUX, D. **The influence of various trace elements on the fixation of atmospheric nitrogen in the course of the growth of a legume**. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 212: 504-507. 1941a.
- LUNT, O. R. **Sodium**. In: **Diagnostic criteria for plants and soils**. **Chapman H. D.** (ed.) University of California. Division of agricultural Sciences. 1966.
- MACGRATH, S.P. **The uptake and translocation of tri and hexavalent chromium and effects on the growth of oat in flowing nutrient solution and in soil**. New Phytol., v.92, p.381-389, 1982.
- MACGRATH, S.P.; SMITH, S. **Chromium and nickel**. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, Inc., cap 7, p.125-150. 1990.
- MALAVOLTA, E, **Manual de Química Agrícola – Nutrição de Plantas e Fertilidade do Solo**, ed. Agronômica Ceres Ltda, São Paulo, 1976.
- MARTINES, M.A., **Impacto do lodo de curtumes nos atributos boilógicose químicos do solo**, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, SP, 2005.

- MELLO, F. de A.F. de; SOBRINHO, M. de O.C. do B.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; NETTO, A.C.; KIEHL, J. de C. **Fertilidade do Solo**. Livraria Nobel S.A. 400p. Piracicaba, SP. 1983;
- MERTZ, W. **Chromium occurrence and function in biological systems**. *Physiological Reviews*, v.49, n.2, p.163-239, abr. 1969.
- MESUERE, K.; FISH, W. **Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. calibration of surface complexation models**. *Environmental Science and Technology*, v.26, p.2357-2364, 1992a.
- MESUERE, K.; FISH, W. **Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption**. *Environmental Science and Technology*, v.26, p.2365-2370, 1992b.
- MINGUZZI, C. & O. VERGNANO. **Inorganic element of plants of ophiolite formation of Inpruneta (Florence, Italy). I – Determination of macronutritive elements and detection of trace elements** *Nuevo Giorn. Bot. Ital.* 60: 287-319. 1953.
- MORTVEDT, J.J. & GIORDANO, P.M. **Response of corn to zinc and chromium in municipal wastes applied to soil**. *Journal of Environmental Quality*, v.4, n.2, p.170-174, 1975.
- NAKAJIMA, A., SAKAGUCHI, T. **Selective accumulation of heavy metals by microorganisms**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.24, p.59-64, 1986.
- OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.; ROTTA, C.L. **Levantamento pedológico semidetalhado dos solos do Estado de São Paulo**. Rio de Janeiro, IBGE, 1979. 169p. (Série Recursos Naturais e Meio Ambiente, 5). 1999;



- OTABBONG, E. **Chemistry of Cr in some swedish soil. V. interaction between CrO<sub>3</sub> and Si(OH)<sub>4</sub> and its impact on Cr toxicity and elemental contents in ryegrass (*Lolium perenne*).** *Plant and Soil*, v.123, p.89-93, 1990.
- PALMER, C.D.; WITTBRODT, P.R. **Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites.** *Environmental Health Perspectives*, v.92, p.25-40, 1991.
- PELCZAR, M., REID, R., CHAN, E.C.S., **in Microbiologia, McGraw Hill do Brasil**, Rio de Janeiro. 1996.
- PENDIAS, A.K.; PENDIAS, H. **Trace elements in plants.** In: **Trace elements in soil and plants.** New York: CRC Press Inc., cap 5, p.51-68. 1984.
- PERKIN, E., **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**, 1990.
- PINTO, G. A. S., LEITE, S. G. F. , CUNHA, C. D. da, MESQUITA, L. M. S. **Aplicação de microrganismos no tratamento de resíduos: A remoção de metais pesados de Efluentes Líquidos.** *Revista methodus*, nº 5, 2004.
- PFEIFFER, T. W. SIMMERMACHER and A. RIPPEL. **The action of chrominum and manganese on plant growth.** *Fuhling's Landw. Ztg.* 67: 313-323. 1918.
- PRATT, P. F. **Chromium.** In: **Diagnostic criteria for plants and soils.** Chapman H. D. (Ed.) University of California. Division of Agricultural Sciences. 1996.
- PRIMAVESI, A. **O Manejo Ecológico do Solo: a agricultura em regiões tropicais.** Editora Nobel S.A. São Paulo, SP. 541p. 1980;

- RAI, D.; EARY, L.E.; ZACHARA, J.M. **Environmental chemistry of chromium**. The science of the total environment, v.86, p.15-23, 1989.
- RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, T.J.; MISTRY, K.B. **Uptake and transport of chromium in plants**. Journal of Nuclear Agric. Biol., v.9, p.126-128, 1980.
- RANKAMA, K. & Th. G. SAHANA. **Geochemistry**. University Chicago, Press, Chicago. 1950.
- REINHOLD, J. & E. HAUSRATH. **Experiments with trace-element fertilization of cucumber**. Gartenbauwissk 15: 147-158. 1940.
- RICHARD, F. C., BOURG, A. C., M., **Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review**, Wat. Res.,25, 7, 807-816, 1991
- RICHARDS, L. A. (Editor). **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. U. S. Dept. Agr. Handbook n<sup>o</sup> 60. 1954.
- ROBINSON, W. O., G. EDGINGTON & H. G. BYERS. **Chemical studies of infertile soils derived from rocks high in magnesium and generally high in chromium and nickel**. U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 471. 1935.
- RUTLAND, F.H. Environmental compatibility of chromiumcontaining tannery and other leather product wastes at land disposal sites. **Journal of the American Leather Chemistry Association**, Cincinnati, v.86,p.364-373, 1991.
- SELBACH, P.A.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; CAVALET, L.E. **Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo**. Revista do Couro, v.81, p.83-94, 1991.

- SHEWRY, P.R. & PETERSON, P.J. **The uptake and transport of chromium by barley seedlings** (*Hordeum vulgare L.*). Journal of Experimental Botany, v.25, n.87, p.785-797, agosto 1974.
- SILVA, F.C. da. **Uso agronômico de lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana de açúcar**. Piracicaba, 1995. 165 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 2001
- SKELFFINGTON, R.A.; SHEWRY, P.R., PETERSON, P.J. **Chromium uptake and transport in barley seedlings** (*Hordeum vulgare L.*). Planta, v.132, p.209-214, 1976.
- SMILDE, K.W. **Heavy-metal accumulation in crops grown on sewage sludge amended with metal salts**. Plant and Soil, v.62, p.3-14, 1981.
- SOANE, b. D. & D. H. SAUNDER. **Nickel and chromium toxicity of serpentine soils in Souther Rhodesia**. Soil Sci. 88: 322-330. 1959.
- SOUZA, A.; FOLDA JR., C.; CARMO, D.; RODRIGUES, J. O. **Introdução ao tratamento de efluentes industriais. Módulo II - orientações básicas para tratamento de efluentes de curtume**. Centro Tecnológico do Couro, 40p., 1991.
- SPERLING, M., XU, S. AND WELZ, B., **Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection.**, Anal. Chem. 64, 3101-3108, 1992.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **Inorganic nonmetallic constituents phosphorus-**

- automated ascorbic acid reduction method.** Washington, DC: American Public Health Association, cap.4, p.106-115. 1992.
- STOMBERG, A.L.; HEMPHILL, Jr., D.D.; VOLK, V.V. **Yield and elemental concentration of sweet corn grown on tannery waste-amended soil.** Journal of Environmental Quality, v.13. n.1, p.162-166, 1984.
- STRAUS, E.L.; SILVA, M.L de A. **Resíduos de Curtume.** CETESB, São Paulo, 86p., 1980.
- SUN KOU, M. R., e FAYAD SAN NIEGO, H., **Estudos de adsorção batch,** Universidad Nacional de Ingenieria – Lima Peru.
- SYKES, R.L.; CORNING, D.R.; EARL, N.J. **The effect of soil-chromium III on the growth and chromium absorption of various plants.** Journal of American Lether Chemists Association, v.76, p.102-125, 1981.
- TAPIA J. **Evaluación de la contaminación por cromo en un sistema fluvial de Chile Central: Una propuesta para la disminución en su origen,** Tesis Doctoral, Centro EULA, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 1997.
- TAPIA J., BASUALTO S. URRUTIA R. **Estudio del contenido de metales pesados en microalgas y sus aguas circundantes,** Revista Latinoamericana de Investigación Científica y Tecnológica. 7 (2): 17-21, 1996.
- TAVARES, M.T., MARTINS, C., NETO, P. **Biotreatment of Cr(VI) Effluents,** in Hazardous and Industrial Wastes (Sengupta, Ed.), Technomic Publishing Co., pp. 223-232. 1995.

- TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M. **Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology.** Journal of Industrial Microbiology, v.13, p.126-130, 1994.
- TREBIEN, D.O.P. **Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de crômio no solo.** Porto Alegre, 81p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.
- TURIKIAN, K. K. & M. D. KLEINKOPF. **Estimates of the average abundance of copper manganese, lead, titanium, nickel and chromium in surface waters of Maine.** Bull. Geol. Soc. Amer. 67: 1129-1132, 1956.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Harzadous waste land treatment.** U.S.E.P.A. Draft, 974p., 1980.
- VANSELOW, A. P. **Microelement research with citrus.** Calif. Citrograph. 37: 77-80. 1951.
- VLAMIS, J. & H. JENNY. **Calcium deficiency in serpentine soils as revealed by absorbent techniques.** Science 107: 549. 1948.
- VOELCKER, J. A. **Pot-culture experiments.** Jour. Roy. Agr. Soc. (Englad) 82: 286-297. 1921.
- VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. **Biosorption of heavy metals.** American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, p.235-251, 1995.
- VON SCHARRER, K., & W. SCHROPP, **The action of chromic and chromate ions upon cultivated plants.** Z. Pflanzenernahrung Dung. Bodenk. 37: 137-149. 1935.

- WALLACE, A.; SOUFI, M.S.; ALEXANDER, G.V.; CHA, J.W. **Comparison of the effects of high levels of DTPA and EDDHA on microelement uptake in bush beans.** Commun. in Soil Science and Plant Analysis, v.7, n.1, p.111-116, 1976a
- WALLACE, A.; SOUFI, S.M.; CHA, J.W.; ROMNEY, E.M. **Some effects of chromium toxicity on bush bean plants grown in soil.** Plant and Soil, v.44, p.471-473, 1976b.
- WHO. World Health Organization. **Manganese.** Environmental Health Criteria 17. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1981.
- WICKLIFF, C.; VOLK, V.V.; TINGEY, D.T.; GRIFFIS, W.L.; TRUNK, M.Y.; WITHEROW, J.L. **Reactions of chrome tannery sludge with organic and mineral soils.** Water, Air, and Soil Pollution, v.17, p.61-74, 1982.
- WIRKLANDER, L. 1958. **The soil.** In: **Encyclopedia of Plant Physiology. Vol. IV. Mineral Nutrition of plants.** W. Ruhland (ed.) Springer-Verlag. Berlin-Gottingen-Heidelberg.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chromium environmental health criteria.** Geneva, v.61, 197p. 1988.
- YÁÑEZ, J., **Speciation of chromium and mercury by coupling of ion-pair HPLC and atomic absorption spectrometry. Applications in tap and industrial waste water,** 10<sup>o</sup> Encontro Nacional de Química Analítica, Livro de Resumos, EP-4, 1999.
- ZACHARA, J.M.; AINSWORTH, C.C.; COWAN, C.E.; RESCH, C.T. **Adsorption of chromate by subsurface soil horizons.** Soil Science Society American Journal, v.53, p.418-428, 1989.

## 7.1 SITES CONSULTADOS

1. [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)
2. [www.abqtic.com.br](http://www.abqtic.com.br)
3. [www.embrapa.gov.br](http://www.embrapa.gov.br)
4. [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)
5. <http://inchem.org/documents/ehc>.
6. [www.ipef.br/sementes/](http://www.ipef.br/sementes/)
7. [www.magistra.ufba.br/](http://www.magistra.ufba.br/)
8. [www.mma.gov.br/port/conama/](http://www.mma.gov.br/port/conama/)