

VINÍCIUS MARQUES GOMES

Estudo da mobilidade do cromo em área de descarte
inadequado de resíduos de couro: possível contaminação
de solos, águas e sedimentos

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Dr. Ademir dos Santos

Co-Orientadora: Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Araraquara

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

G633e Gomes, Vinícius Marques
 Estudo da mobilidade do crômio em área de descarte
 inadequado de resíduos de couro: possível contaminação de
 solos, águas e sedimentos. / Vinícius Marques Gomes. –
Araraquara : [s.n], 2010
 79 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Ademir dos Santos
 Co-orientador: Luciana Camargo de Oliveira

 1. Química ambiental. 2. Substâncias húmicas.
 3. Matérias orgânicas – solos. 4. Capacidade de complexação.
I. Título.

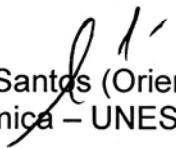
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

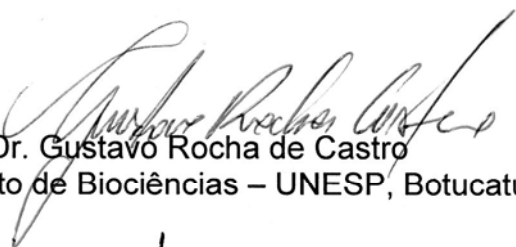
VINÍCIUS MARQUES GOMES

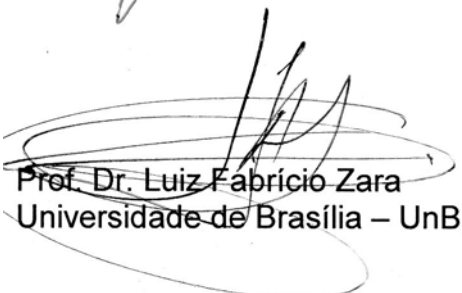
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 24 de junho de 2010.

BANCA EXAMINADORA


Dr. Ademir dos Santos (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro
Instituto de Biociências – UNESP, Botucatu


Prof. Dr. Luiz Fabrício Zara
Universidade de Brasília – UnB, Planaltina

CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Vinícius Marques Gomes
Data de nascimento: 27/06/1984
Sexo: Masculino
Nacionalidade: Brasileiro
Naturalidade: Araraquara-SP
Estado civil: Solteiro
Filiação: Homero Marques Gomes
Maria Christina Lamante Marques Gomes
email: viniciusmarques19@hotmail.com
Carteira de Identidade: 34.588.285-4
CPF: 223.978.468-70
Endereço residencial: Avenida Cônego Jerônimo César, 838
São José – Araraquara-SP
Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Filho, Instituto de Química de Araraquara,
Departamento de Química Analítica
Rua Professor Francisco Degni,s/n
Quitandinha - Araraquara
CEP: 14800-900, SP - Brasil
Telefone: (16) - 33016600
URL da home page: <http://www.iq.unesp.br>

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciado em Química (08/2003 – 07/2008)

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP), Presidente Prudente-SP.

3. PARTICIPAÇÃO EM BANCA

Participação como membro titular da banca examinadora do trabalho de conclusão de curso (TCC) intitulado: “Avaliação de estudo de troca entre íons metálicos e substâncias húmicas: possibilidade de aplicação terapêutica em casos de intoxicação”, apresentado por Natália Noronha Ferreira do curso de farmácia do Centro Universitário de Araraquara – UNIARA, no dia 02/12/2009.

4. COMUNICAÇÕES APRESENTADAS EM CONGRESSOS NACIONAIS

Botero, W. G.; Oliveira de, L. C.; Mendonça, A. G. R.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Gomes, V. M. Otimização de extração em fluxo contínuo de substâncias húmicas de amostras de turfa para fins comerciais. Trabalho apresentado na 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Fortaleza - CE, no dia 02 de junho de 2009.

Gomes, V. M.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Gomes, H. M.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Ferreira, N. N. Estudo da mobilidade de crômio em área de descarte indiscriminado de resíduos de couro: contaminação de solos e águas. Trabalho apresentado no 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), Salvador - BA, no dia 19/10/2009.

Gomes, V. M.; Dadamos, T. R. L.; Teixeira, M. F. S.; Gomes, H. M. Utilização de radiação UV e H₂O₂ na abertura a frio de amostras de água contendo substâncias húmicas e íons metálicos volatilizáveis. Trabalho apresentado no 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), Salvador - BA, no dia 19/11/2009.

Junior, E. S.; Gomes, V. M.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Oliveira, L. C.; Ferreira, N. N.; Mendonça, A. G. R. Estudo da mobilidade de crômio em área de descarte indiscriminado de resíduos de couro: contaminação de solos e águas. Trabalho apresentado no 17º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, Araraquara – SP, no dia 18/10/2009.

Junior, E. S.; Gomes, V. M.; Dadamos, T. R. L.; Teixeira, M. F. S.; Gomes, H. M. Utilização de radiação UV e H₂O₂ na abertura a frio de amostras de água contendo substâncias húmicas e íons metálicos volatilizáveis. Trabalho apresentado no 17º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, Araraquara – SP, no dia 18/10/2009.

Gomes, V. M.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Pezza, V. Estudo da mobilidade do crômio em área de descarte indiscriminado de couro: contaminação de matrizes ambientais. Trabalho apresentado no 8º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH), Pelotas – RS, no dia 29/10/2009.

Gomes, V. M.; Gomes, H. M.; Santos, A.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Pezza, V.; Ferreira, N. N. A eficácia da associação de radiação ultravioleta e H₂O₂ na digestão a frio de amostras de água contendo substâncias húmicas e íons volatilizáveis. Trabalho apresentado no 8º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH), Pelotas – RS, no dia 29/10/2009.

5. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, **SABESP**, Brasil.

2006 – 2008 Enquadramento Funcional: Estagiário, Carga horária: 20.

Regime: Parcial

Indústria e Comércio de Bebidas **FUNADA** Ltda.

2005 – 2006 Enquadramento Funcional: Estagiário, Carga horária: 40.

Regime: Integral

6. ÁREAS DE ATUAÇÃO

Química Ambiental

Química Analítica

Análise de elementos traços

7. IDIOMAS

Inglês: Compreende bem, Fala bem, Lê bem, Escreve razoavelmente

A **Deus** eu agradeço:

Pela vida, saúde, capacitação e força.

Ao Dr. Ademir dos Santos e Prof. Dr. Julio Cesar Rocha.

pela amizade, confiança, ensinamentos,

integridade e competência na

realização deste trabalho.

A Dra. Luciana Camargo de Oliveira,
pela paciência, disposição e apoio no
desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, **Homero** e **Christina**,
pela educação, apoio, união, incentivo,
carinho e momentos de felicidade.

A minha irmã **Melina**, pela cumplicidade,
amor e amizade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus grandes amigos do Grupo de Química Analítica Ambiental, **Eurípedes, Vanessa, Natália, Edinaldo, Wander e André**, pela amizade, risadas e por toda ajuda fornecida, sem vocês tudo seria mais difícil: “Vocês são amigos para a vida toda”.

Ao **Robson** e ao **Ricardo** pela grande ajuda em incontáveis momentos.

Ao **Waldenir** e ao **Tarcísio** pela paciência.

Aos amigos que fiz no Instituto de Química: **Fernanda, Stephane, Alex, Jorge, João, Juliano, Letícia, Gabriel, Beatriz e Patrícia**. “Vocês fizeram com que este trabalho fosse muito mais agradável”.

Ao **Nivaldo** pela ajuda com as análises de RMN.

Aos grandes amigos que fiz em Araraquara pelos momentos inesquecíveis que vivemos: **Marcos, Rudi, Leonardo, Rodrigo, Tita, Rene, Nathália, Mari, Siméia e Bia**. “Valeu pela amizade”.

Aos professores e funcionários do IQ – UNESP pela ajuda e paciência.

A banca examinadora (da defesa e da qualificação), os quais contribuíram muito na melhoria deste trabalho.

As meninas da Biblioteca e da Seção de Pós-Graduação pela ajuda.

A **CAPES** pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

As questões ambientais vêm sendo discutida cientificamente nos últimos anos, devido à necessidade de conservar os compartimentos hidrosfera, atmosfera, e litosfera e as conseqüências sobre os organismos. Dentre os diversos poluentes indicadores de contaminação ambiental, os metais devem ser vistos com grande preocupação por serem elementos não degradáveis e que atingem toda a cadeia trófica. Sua presença, em concentrações elevadas, causa mortalidade de espécies e sua introdução no organismo humano, via cadeia alimentar, pode provocar inúmeras doenças, podendo levar até a morte. Atualmente, estudos de contaminação por espécies metálicas, bem como, a remediação de áreas impactadas, resultantes de atividades antrópicas ou não, tornou-se relevante. Espécies metálicas são utilizadas em vários processos industriais, devido suas propriedades físico-químicas, apresentando ampla aplicabilidade em diferentes setores. No processamento do couro, por exemplo, são utilizados geralmente sais de crômio trivalente, sendo o sulfato básico de crômio a forma mais empregada. O descarte inadequado dos resíduos de couro (aparas) contendo crômio, quando feito em solos sem estudo quanto ao impacto ambiental pode contaminar compartimentos por lixiviação e volatilização de compostos formados pela decomposição do material descartado. Na cidade de Dobrada, interior do Estado de São Paulo, resíduos de aparas de couro foram armazenados inadequadamente, ficando em contato direto com o solo por aproximadamente nove anos. O local que funcionou como um depósito dos resíduos se localiza próximo a zona urbana e acima de um importante manancial para a cidade. Tendo em vista a mobilidade do crômio, este está sendo transportado via lixiviação para as águas subterrâneas, superficiais e depositado nos sedimentos. Assim, os resultados desse trabalho mostram que a matéria orgânica está exercendo uma importante função, complexando os íons crômio e agindo como uma barreira de proteção natural, minimizando temporariamente o impacto ambiental causado pela lixiviação do crômio diretamente para o corpo d'água.

Palavras-chave: Crômio. Mobilidade. Contaminação. Substâncias húmicas. Capacidade de complexação.

ABSTRACT

Environmental issues have increasingly become a focus of scientific discussion in recent years, due to the need to preserve the hydrosphere, atmosphere and lithosphere, and address the consequences of environmental change on organisms. Amongst the various pollutants that are indicative of environmental contamination, metals should be viewed with especial concern, since these elements are not degradable and affect the entire trophic chain. Their presence at elevated concentrations causes species mortality, while their introduction into humans, via the food chain, can lead to a wide variety of diseases, or even death. Studies of contamination by metal species, as well as remediation of areas impacted by anthropogenic (and natural) action have become increasingly relevant. Metal species are used in various industrial processes, due to their physico-chemical properties, and are widely applicable in different sectors. For example, trivalent salts of chromium are normally used in the processing of leather, with the most common form employed being the basic chromium sulphate salt. In the absence of environmental impact studies, the inadequate disposal onto soils of leather residues (clippings) containing chromium can contaminate different compartments of the environment, due to leaching as well as volatilization of compounds formed during decomposition of the waste material. In the city of Dobrada, in the interior of São Paulo State, leather clipping wastes were stored improperly, in direct contact with the soil, for approximately nine years. The location that served as a waste repository is located close to an urban zone, and above an important water source supplying the city. Due to its mobility, chromium is transported by leaching to subterranean and surface waters, and is deposited in sediments. The results of the present work show that organic matter plays an important role in the complexation of chromium ions, acting as a natural protective barrier and temporarily reducing the environmental impact caused by the leaching of chromium directly into the water body.

Keywords: Chromium, mobility, contamination, humic substances, complexation capacity.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | Modelo conceitual proposto para a teoria macromolecular..... | 25 |
| Figura 2 | Sistema de ultrafiltração utilizado para estudo de complexação entre as substâncias húmicas e espécies metálicas..... | 31 |
| Figura 3 | Espectro luz contínua com suas linhas de absorção..... | 35 |
| Figura 4 | Espectros de emissão..... | 35 |
| Figura 5 | Sistema de limpeza de vidraria..... | 40 |
| Figura 6 | Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta..... | 41 |
| Figura 7 | Coleta das amostras de solo..... | 42 |
| Figura 8 | Coleta de três amostras de solo na margem direita do Córrego da Paixão..... | 42 |
| Figura 9 | Coleta das amostras de solo no perfil..... | 43 |
| Figura 10 | Secagem ao ar das amostras de solo dispostas em bandejas de madeira..... | 43 |
| Figura 11 | Equipamento Jar Test utilizado na extração das substâncias húmicas..... | 45 |
| Figura 12 | Purificação das substâncias húmicas..... | 46 |
| Figura 13 | Foto do procedimento para a digestão das amostras em microondas..... | 47 |
| Figura 14 | Sistema de ultrafiltração utilizado para estudo de complexação..... | 48 |
| Figura 15 | Coleta das amostras de água superficial e subterrânea..... | 49 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 16 | Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo “testemunho”..... | 53 |
| Figura 17 | Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo coletadas na Área 1..... | 54 |
| Figura 18 | Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo coletadas na Área 2..... | 55 |
| Figura 19 | Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo coletadas na Área 3..... | 56 |
| Figura 20 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Córrego da Paixão..... | 58 |
| Figura 21 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Ribeirão da Dobrada..... | 59 |
| Figura 22 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água superficial coletadas no Córrego da Paixão..... | 61 |
| Figura 23 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água superficial coletadas no Ribeirão da Dobrada..... | 61 |
| Figura 24 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de sedimento coletadas no Córrego da Paixão..... | 62 |
| Figura 25 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, | |

| | | |
|-----------|---|----|
| | para amostras de sedimento coletadas no Ribeirão da Dobrada..... | 62 |
| Figura 26 | Espectros obtidos por RMN ¹³ C-CPMAS para a amostra testemunho (a) e para a amostra SH – 2 (b), respectivamente..... | 67 |
| Figura 27 | Capacidade de complexação (por crômio) das substâncias húmicas extraídas de amostras de solo “testemunho” | 69 |
| Figura 28 | Capacidade de complexação (por crômio) das substâncias húmicas extraídas de amostras de solo “SH – 2” | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|--|----|
| Tabela 1 | Atribuições do deslocamento químico em espectro de RMN ¹³ C..... | 29 |
| Tabela 2 | Programa do forno de microondas utilizado para digestão das amostras de substâncias húmicas..... | 46 |
| Tabela 3 | Resultados de pH obtidos para as amostras de solo coletadas nas Área 1, 2 e 3..... | 51 |
| Tabela 4 | Resultados de condutividade obtidos para as amostras de solo coletadas na Área 1, 2 e 3..... | 51 |
| Tabela 5 | Valores orientadores para solo e águas no Estado de São Paulo..... | 52 |
| Tabela 6 | Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Córrego da Paixão..... | 57 |
| Tabela 7 | Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Ribeirão da Dobrada..... | 58 |
| Tabela 8 | Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água superficial coletadas nas minas do Córrego da Paixão..... | 60 |
| Tabela 9 | Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água superficial coletadas no Ribeirão da Dobrada..... | 60 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 10 | Resultados dos valores de concentração de cromo total, em substâncias húmicas..... | 63 |
| Tabela 11 | Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e as razões C/H e C/N nas amostras de substâncias húmicas..... | 64 |
| Tabela 12 | Distribuição relativa de carbono (%) em diferentes deslocamentos (ppm) das substâncias húmicas determinadas por RMN ¹³ C-CPMAS..... | 66 |
| Tabela 13 | Índice hidrofóbico (HB) e índice hidrofílico (HI) das amostras de SH..... | 66 |
| Tabela 14 | Capacidade complexante das substâncias húmicas extraída de amostra de solo “testemunho” comparadas à amostras da literatura..... | 70 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---------|--|
| MO | Matéria orgânica |
| SH | Substâncias húmicas |
| ETEs | Estação de tratamento de águas |
| ETAs | Estação de tratamento de esgotos |
| FAAS | Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama |
| ICP OES | Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado |
| HCL | Lâmpada de catodo oco |
| LS AAS | Espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas |
| Cr | Crômio |
| UF-FT | Ultrafiltração em fluxo tangencial e simples estágio |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| EPR | Ressonância paramagnética eletrônica |
| CTC | Capacidade de troca catiônica |
| CC | Capacidade de complexação |
| TEL | Nível limiar de efeitos |
| PEL | Nível provável de efeitos |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 23 |
| 1.1 Matéria orgânica do solo..... | 23 |
| 1.2 Importância da matéria orgânica..... | 23 |
| 1.3 Substâncias húmicas: Origem, formação e estruturas das SH..... | 24 |
| 1.4 Importância das substâncias húmicas no ambiente..... | 25 |
| 1.5 Interações entre substâncias húmicas e espécies metálicas..... | 26 |
| 1.6 Extração de substâncias húmicas de solo..... | 27 |
| 1.7 Caracterização das SH..... | 28 |
| 1.7.1 Análise elementar..... | 28 |
| 1.7.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)..... | 28 |
| 1.7.3 Capacidade de complexação de substâncias húmicas..... | 29 |
| 1.8 O elemento crômio..... | 31 |
| 1.8.1 Características físico-químicas..... | 31 |
| 1.8.2 O crômio no ambiente..... | 32 |
| 1.8.3 A determinação do crômio..... | 33 |
| 1.8.3.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente Acoplado..... | 33 |
| 1.8.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica..... | 34 |
| 1.9 Relevância do trabalho..... | 36 |
| 2 OBJETIVOS..... | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 3 EXPERIMENTAL..... | 39 |
| 3.1 Equipamentos e materiais..... | 39 |
| 3.2 Purificação da água..... | 39 |
| 3.3 Limpeza de vidraria..... | 39 |
| 3.4 Reagentes..... | 40 |
| 3.5 Amostragem: solo, águas e sedimento..... | 40 |
| 3.5.1 Amostras de solo..... | 41 |
| 3.5.1.1 Superfície do solo..... | 41 |
| 3.5.1.2 Perfil do solo..... | 43 |
| 3.5.1.3 Preparo das amostras de solo..... | 43 |
| 3.5.1.4 Determinação do pH das amostras de solo..... | 44 |
| 3.5.1.5 Digestão das amostras de solo para determinação de cromo total. | 44 |
| 3.5.1.6 Tratamento das amostras de solo para determinação cromo potencialmente biodisponível..... | 44 |
| 3.5.1.7 Extração das substâncias húmicas das amostras de solo coletadas na margem direita do Córrego da Paixão | 44 |
| 3.5.1.8 Purificação das substâncias húmicas..... | 45 |
| 3.5.1.9 Digestão das amostras de substâncias húmicas e determinação de cromo total..... | 46 |
| 3.5.1.10 Caracterização das substâncias húmicas..... | 47 |
| 3.5.1.10.1 Análise elementar..... | 47 |
| 3.5.1.10.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear..... | 47 |
| 3.5.1.1.3 Determinação da capacidade de complexação das substâncias húmicas..... | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5.2 Amostras d água..... | 49 |
| 3.5.2.1 Coleta das amostras de água superficial e subterrânea..... | 49 |
| 3.5.2.2 Digestão das amostras de água para determinação de Cr total..... | 49 |
| 3.5.3 Amostras de sedimento..... | 50 |
| 3.5.3.1 Coleta das amostras de sedimento..... | 50 |
| 3.5.3.2 Digestão das amostras de sedimento para determinação de Cr total..... | 50 |
| 3.6 Descarte de resíduos..... | 50 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 51 |
| 4.1 Amostras de solo coletadas na área estudada..... | 51 |
| 4.1.1 pH e condutividade para amostras de solo..... | 51 |
| 4.1.2 Valores Orientadores da CETESB para crômio..... | 52 |
| 4.1.3 Concentração de crômio total e biodisponível em amostra de solo..... | 53 |
| 4.2 Amostras de água coletadas na área estudada..... | 57 |
| 4.2.1 Amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada em Fevereiro de 2009 (logo após chuvas) e em Agosto de 2009 (após estiagem de 20 dias)..... | 57 |
| 4.2.1.1 pH e condutividade para amostras de água subterrânea do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada..... | 57 |
| 4.2.1.2 Concentração de crômio total em amostras de água subterrânea do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada..... | 58 |
| 4.2.2 Amostras de água superficial coletadas nas minas do Córrego da | |

| | |
|---|-----------|
| Paixão e do Ribeirão da Dobrada em Fevereiro de 2009 (logo após chuvas) e em Agosto de 2009 (após estiagem de 20 dias)..... | 59 |
| 4.2.2.1 pH e condutividade para amostras de água superficial do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada..... | 59 |
| 4.2.2.2 Concentração de cromo total em amostras de água superficial do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada..... | 61 |
| 4.3 Amostras de sedimento coletadas nos corpos d'água estudados..... | 62 |
| 4.3.1 Concentração de cromo total em amostras de sedimento coletadas no Córrego da Paixão e no Ribeirão da Dobrada..... | 62 |
| 4.4 Concentração de cromo total para substâncias húmicas extraídas de amostras de solo, coletadas na margem direita do Córrego da Paixão. | 63 |
| 4.5 Caracterização das substâncias húmicas..... | 64 |
| 4.5.1 Análise elementar das amostras de substâncias húmicas..... | 64 |
| 4.5.2 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 das amostras de substâncias húmicas..... | 65 |
| 4.5.3 Capacidade de complexação das substâncias húmicas..... | 68 |
| 4.5.3.1 Capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas da amostra de solo "testemunho"..... | 68 |
| 4.5.3.2 Capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas da amostra de solo "SH – 2"..... | 71 |
| 5 CONCLUSÃO | 73 |
| REFERENCIA..... | 74 |

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente é fácil perceber a perturbação que o homem causa ao interromper o equilíbrio biológico de um ecossistema. Nos ecossistemas terrestres esse equilíbrio é formado por uma complexa interação entre as comunidades vegetais, animais e outros componentes, principalmente o solo.

1.1 – Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica (MO) encontra-se no solo em consequência da atividade dos seres vivos. É constituída pela mistura de microrganismos e resíduos de vegetais/animais os quais, devido à degradação química e biológica, encontra-se em vários estágios de decomposição. Em condições naturais, copas e raízes de árvores, arbustos, gramíneas e outras plantas nativas fornecem grande quantidade de resíduos orgânicos para a litosfera. À medida que estes materiais são decompostos e digeridos pelos diversos tipos de organismos do solo, transformam-se em frações nos horizontes do solo mediante infiltração ou incorporação física. Desta forma, os tecidos das plantas superiores são fontes primárias não só de alimento para os diversos organismos, mas também de matéria orgânica, essencial à formação do solo. Devido à menor biomassa em relação aos vegetais, os animais são considerados como fontes secundárias de matéria orgânica à medida que utilizam os tecidos vegetais e contribuem com produtos residuais como fezes e tecidos animais quando se consumam seus desenvolvimentos cíclicos (MARQUES, 1998).

O termo matéria orgânica do solo engloba uma variedade de substâncias que vão desde resíduos parcialmente decompostos até um material de composição indefinida, com teor aproximado de 58% de carbono, conhecido como húmus (ROCHA & ROSA, 2003). A matéria orgânica é convencionalmente classificada em dois principais grupos: substâncias não húmicas e substâncias húmicas (SH) (ROCHA et al., 2004).

1.2 – Importância da matéria orgânica

A degradação de restos de plantas e animais no solo é um processo microbiológico fundamental para a recirculação de vários elementos químicos tais como carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e alguns micronutrientes. Quimicamente,

os solos orgânicos são ácidos, com elevados teores de alumínio trocável. Os teores de cálcio e magnésio são intermediários e os de potássio baixos. A saturação de bases em geral é baixa, aumentando com a profundidade. A capacidade de troca catiônica é elevada em função dos altos teores de matéria orgânica (DAVIES et al., 2001).

A quantidade de carbono presente na matéria orgânica em solos e turfeiras (30 a $50 \cdot 10^{11}$ t) é cerca de três a quatro vezes superior àquela presente na atmosfera ($7 \cdot 10^{11}$ t) e cerca de cinco a seis vezes superior àquela presente na biomassa terrestre ($4,8 \cdot 10^{11}$ t) (STEVENSON, 1985). Os principais constituintes dessa matéria orgânica são as substâncias húmicas (SH), as quais estão globalmente distribuídas nos sistemas aquáticos e terrestres. As SH são amorfas, escuras e com grande conteúdo de funções orgânicas, tais como derivados dos grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, quinonas, dentre outros. Uma forma de classificação destas substâncias está baseada na solubilidade em diferentes intervalos de pH (STEVENSON, 1994).

1.3 – Substâncias húmicas: origem, formação e estruturas

Várias são as teorias sobre a formação das SH. A chamada teoria clássica Waksman (STEVENSON, 1982), propõe que as SH são ligninas modificadas, mas a maioria dos pesquisadores acredita num mecanismo relacionado com a formação de quinonas. MALCOLM (1990), afirma que a lignina não é o principal precursor de SH de solos. Além disso, mostra que há grandes diferenças estruturais entre SH de diferentes origens.

Durante a extração, as SH dividem-se em três principais frações: os ácidos húmicos definidos operacionalmente como a fração das SH solúvel em meio alcalino diluído e que precipita pela acidificação do extrato alcalino. Os ácidos fúlvicos permanecem em solução quando o extrato alcalino é acidificado e a humina é a fração não extraída por ácido ou álcali diluído (HAYES, 1998).

Quanto a sua estrutura (Figura 1), vários são os estudos que tentam elucidar esta questão, mas nenhum se mostra plenamente satisfatório, principalmente devido à falta de uma identidade estrutural genérica a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição. PICCOLO et al. (2000), tem sugerido um novo conceito a respeito das características estruturais das SH. Neste caso, elas não

possuiriam uma estrutura macromolecular extremamente complexa e seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas. Entretanto, mesmo com as contradições existentes quanto ao modelo estrutural, algumas de suas características já estão bem definidas:

- as frações de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos são misturas heterogêneas de moléculas polidifusas (STEVENSON, 1982);
- há variação da razão entre ácidos húmicos e ácidos fúlvicos em função do tipo de solo e essa razão está associado ao grau de humificação (ROSA et al. 2001);
- os ácidos húmicos e fúlvicos apresentam alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos (STEVENSON, 1985).

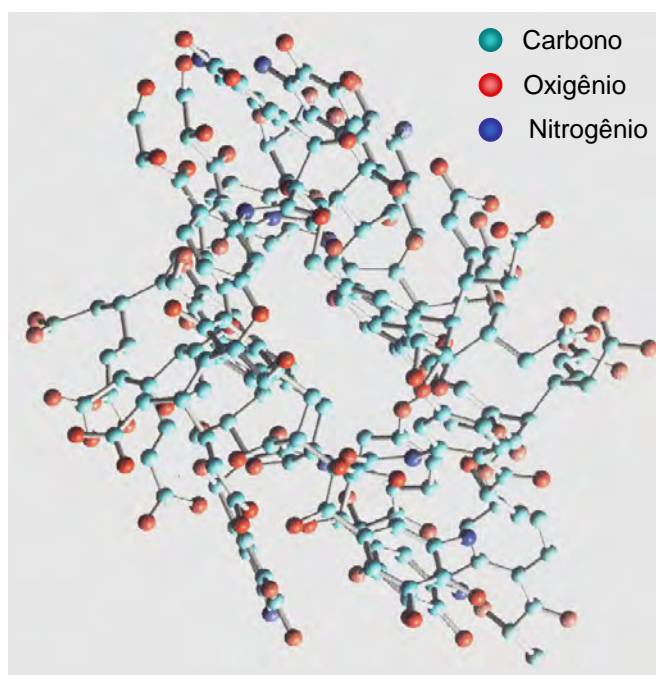


Figura 1 – Modelo conceitual proposto para a teoria macromolecular (SEIN, 1999).

1.4 – Importância das substâncias húmicas no ambiente

As SH possuem elevada concentração de radicais livres, possivelmente do tipo semiquinona, os quais podem influir na germinação de sementes e raízes e no crescimento de plantas em geral. As SH são ambientalmente importantes principalmente pelas seguintes razões:

- sua coloração escura possibilita a retenção de calor pelo solo, beneficiando a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes;

- influenciam na biodisponibilidade de metais do solo para plantas e/ou organismos da micro e macro fauna;
- possuem alta capacidade de retenção de água, com importante papel regulador para evitar processos erosivos no solo, bem como fonte de armazenamento dessa substância vital para as culturas;
- influem na toxicidade de alguns metais, formando complexos com diferentes labilidades relativas (ROCHA & ROSA, 2003), reduzindo a toxicidade de certos metais como Cu^{2+} e Al^{3+} para organismos aquáticos e terrestres (BLOOM et al., 1979; THOMAS et al., 1993);
- influem no transporte, acúmulo e concentração de espécies metálicas no ambiente;
- de acordo com WERSHAW (1993), propriedades físico-químicas do solo e sedimentos são, em larga extensão, controladas pelas SH;
- apresentam alta capacidade de troca catiônica (CTC), sendo que na maioria das situações é a principal reguladora da CTC do solo (CURI et al., 1993);
- dependendo das condições do meio possuem características oxi-redutoras, influenciando na redução de espécies metálicas para a atmosfera (ROCHA et al., 2004);
- atuam no mecanismo de sorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera;
- quando presentes em altas concentrações durante o processo de tratamento de água podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados os quais possuem características carcinogênicas;
- interagem com compostos orgânicos antrópicos como pesticidas e herbicidas por efeitos de adsorção, solubilização, hidrólise, processos microbiológicos e fotossintetizantes (BARCELÓ, 1991).

1.5 – Interações entre substâncias húmicas e espécies metálicas

A interação com espécies metálicas no ambiente é uma importante propriedade das SH, a qual resulta em reações de complexação e/ou redução. As reações de complexação de SH com metais têm sido investigadas por influenciar na biodisponibilidade dessas espécies.

Devido ao alto teor de oxigênio encontrado na estrutura das SH, elas têm excepcional capacidade para complexação de metais (SANTOS, 2003). Esta

propriedade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais, tem sido objetivo de estudos de pesquisadores (ROCHA et al., 2003). O complexo formado tem estabilidade variada para cada metal, sendo mais elevada com metais potencialmente tóxicos. A estabilidade do quelato SH-Metal é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração de SH, pH, tempo de complexação (ROCHA et al., 1997).

1.6 – Extração de substâncias húmicas de solo

Um dos primeiros estágios de estudo acerca de SH é a extração do material húmico e as condições de extração podem alterar suas propriedades físico-químicas. Assim, é de importância fundamental extraí-las com mínima alteração em sua estrutura original.

No processo de extração das substâncias húmicas de solos, são designadas duas classes de extratores:

- extratores moderados;
- extratores alcalinos.

Os extratores moderados representam uma classe de extratores menos drásticos e os principais são pirofosfato de sódio, agentes complexantes orgânicos em meio aquoso (acetilacetona e 8-hidroxiquinolina), ácido fórmico, mistura ácida e solventes orgânicos de vários tipos (STEVENSON, 1994). Esses extratores parecem diminuir a ocorrência de alterações estruturais no material orgânico, porém são menos efetivos que os alcalinos.

Devido ao alto poder extrator, soluções de NaOH e/ou Na₂CO₃ têm sido as mais utilizadas na extração da matéria orgânica de solos (ROSA et al., 1998). Apesar de mais eficiente, o uso de solução alcalina na extração das SH tem sido muito criticado, pois nessas condições a matéria orgânica pode ser alterada por hidrólises ou auto oxidação (STEVENSON, 1994; ROSA et al., 1998). Entretanto, o procedimento recomendado pela International Humic Substances Society (IHSS) é baseado na utilização de solução extratora alcalina (NaOH).

1.7 – Caracterização das SH

Vários métodos químicos, físicos e espectrofotométricos, utilizados com sucesso em química orgânica e em estudos de macromoléculas, têm sido aplicados para estudos de substâncias húmicas, na tentativa de determinar a composição e estrutura geral da molécula. Entretanto, devido à natureza heterogênea das SH e da complexidade das reações inter e intramolecular, os resultados são sempre difíceis de interpretar (SWIFT, 1996).

Métodos espectrofotométricos têm sido utilizados freqüentemente para caracterização das substâncias húmicas, principalmente por não alterarem a natureza da amostra, além de vantagens como utilização de pequenas quantidades de amostra. Outras técnicas como análise elementar e ressonância magnética nuclear tem sido também muito utilizadas na caracterização de SH (ROSA et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2007; SERUDO et al., 2007).

1.7.1 – Análise elementar

Análise elementar tem sido utilizada para caracterização da matéria orgânica de solos, lodos de estação de tratamento de esgoto (ETEs) e estação de tratamento de água (ETAs) e outros tipos de resíduos. Os resultados de composição elementar da matéria orgânica permitem a obtenção de informações relacionadas com sua característica estrutural, fórmula molecular, pureza, geoquímica e diagênese (ROSA et al. (2000).

1.7.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente outra forma de espectroscopia semelhante ao EPR (ressonância paramagnética eletrônica. Sob condições adequadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofreqüência em uma freqüência dependente das características estruturais da amostra. O espectro obtido é um registro gráfico das freqüências dos picos de absorção em função de suas intensidades (SILVERSTEIN et al., 1991).

Devido à elevada abundância isotópica e razão giromagnética de hidrogênio (^1H), seus núcleos são mais facilmente observados que os de ^{13}C . Logo, na aplicação para SH, a RMN ^1H não tem sido muito utilizada devido a baixa resolução

dos hidrogênios das subestruturas presentes nas substâncias húmicas (STEVENSON, 1994).

A técnica de espectroscopia de RMN ^{13}C é muito utilizada para caracterização da matéria orgânica de solos. As técnicas de RMN ^{13}C podem ser aplicadas tanto para amostras no estado sólido como no estado líquido. Devida à insolubilidade de alguns componentes da matéria orgânica, a espectroscopia de RMN ^{13}C no estado sólido para amostras de SH tem sido mais utilizada (STEVENSON, 1994).

Embora a técnica de RMN ^{13}C , não permita identificar diretamente a estrutura das substâncias húmicas, fornece importantes informações sobre os tipos de grupos orgânicos presentes na molécula, auxiliando na caracterização das substâncias húmicas. Os teores e os tipos de carbonos presentes, podem ser obtidos pela integração dos picos nas regiões específicas dos espectros (SWIFT, 1996). Para análise, os espectros têm sido divididos em regiões correspondentes às classes químicas específicas, como listado na Tabela 1.

Tabela 1 – Atribuições do deslocamento químico em espectro de RMN ^{13}C para ácidos.

| Possíveis atribuições para ^{13}C | Regiões espectrais (δ) |
|--|---------------------------------|
| Carbono alifático | 0 – 65 |
| Éteres, hidroxilas e açúcares | 65 – 110 |
| C aromático | 110 – 165 |
| C carboxílicos, ésteres e amidas | 165 – 185 |
| C=O de aldeído e cetonas | 185 – 230 |

1.7.3 – Capacidade de complexação de substâncias húmicas

As SH estão próximas de serem as substâncias orgânicas mais abundantes da natureza e, devido à presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura, as SH interagem com diversas substâncias.

A capacidade das SH de reter substâncias é tão importante que pode influenciar diretamente no aquecimento global, isto é, a formação de SH é uma forma de acúmulo de carbono, armazenando o CO_2 e contribuindo para minimizar o aquecimento global. Além disso, a alta capacidade complexante das SH pode alterar a biodisponibilidade e os efeitos toxicológicos de metais em sistemas aquáticos.

Recentes investigações concluíram que, para caracterizar a estabilidade da ligação entre espécies metálicas e SH, são necessários procedimentos analíticos adequados que forneçam importantes informações (ROCHA & ROSA, 2003).

Estudos de troca-iônica têm demonstrado que a disponibilidade de metais ligados as SH parece ser dependente também de fatores cinéticos. E mais, a força e natureza da ligação entre SH e metais são fortemente influenciadas pelo tamanho molecular das SH, cujas massas molares podem variar, por exemplo, de > 100 a < 5 kDa (NINFANT'EVA et al., 1999). Assim, procedimentos de fracionamento por tamanhos moleculares são alternativas viáveis para reduzir a polidiversidade das SH, obter frações distintas com propriedades similares e permitir a caracterização de suas interações com espécies metálicas (ROCHA et al., 1999).

Diversas técnicas têm sido utilizadas no estudo de complexação de metais por SH, dentre as quais pode-se citar voltametria (PARDO et al., 1990; FLORENCE, 1986); potenciometria (BUFFLE et al., 1977; ABATE & MASINI, 1999; TOWN & POWELL, 1993); ultrafiltração (MATHUTHU & EPHRAIM, 1993; BUFFLE & STAUB, 1984) e cromatografia (BUFFLE, 1990). Todas elas possuem vantagens e limitações (BUFFLE et al., 1980; NINFANTEVA et al., 1999; TUSCHALL & BREZONIK, 1983; THURMAN, 1985).

A ultrafiltração (UF) é um dos métodos citados na literatura, utilizada no estudo de complexação de SH (AIKEN, 1985; SANTOS et al., 2007). Este procedimento tem sido empregado para fracionar a matéria orgânica em diferentes tamanhos moleculares. Os solutos dissolvidos são separados por membranas de acordo com o tamanho molecular (BURBA et al., 1995; ASTER et al., 1996; ROCHA et al., 2000). Este método se distingue dos demais por ser barato, versátil, não destrutivo e sem adição de reagentes, minimizando a possibilidade de alterações na amostra original (KILDUFF & WEBER, 1992).

BURBA et al. (2001), desenvolveram um procedimento de ultrafiltração em fluxo tangencial e simples estágio (UF-FT) capaz de discriminar a concentração do metal livre (Figura 2). O sistema UF-FT comparado com o UF convencional apresenta vantagens como trabalhar com sistemas abertos, redução de efeitos da polarização e/ou entupimento das membranas; menor volume do filtrado diminuindo o tempo de filtração e minimizando deslocamentos no equilíbrio da solução, além da maior rapidez na filtração (cerca de 2 mL min⁻¹).

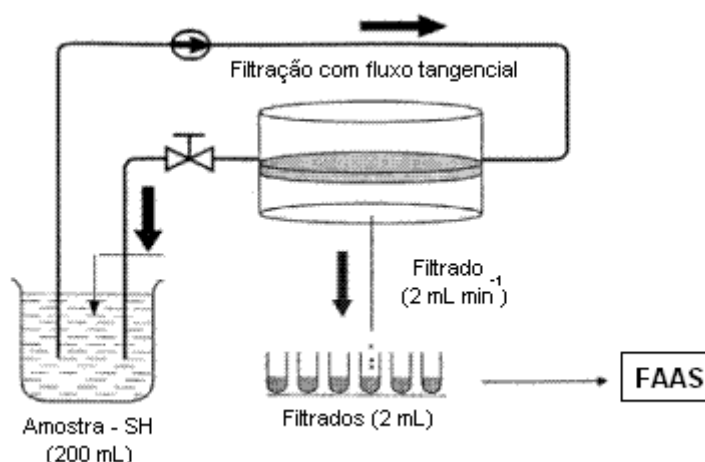


Figura 2 – Sistema de ultrafiltração utilizado para estudo de complexação entre as substâncias húmicas extraídas de amostras de solo coletadas nas margens do Córrego da Paixão e espécies metálicas, equipado com membrana de porosidade para tamanhos moleculares correspondentes a 1 kDa e 47 mm de diâmetro.

Este procedimento de ultrafiltração em fluxo tangencial é capaz de fornecer informações termodinâmicas ou cinéticas, as quais caracterizam as espécies metálicas ligadas à matéria orgânica pela utilização de reações de troca de ligante e/ou metal.

A principal vantagem da ultrafiltração é não possuir limitação nem quanto à natureza da espécie metálica, nem do ligante (BUFFLE & STAUB, 1984). Além disso, os limites de detecção para os metais são limitados às sensibilidades das técnicas empregadas na determinação dos mesmos (ex. espectrometria atômica) (VAN DEN BERGH et al., 2001). Comparada a outras técnicas de separação, uma vantagem da UF é de não ser demorada como a diálise e nem perturbar o equilíbrio de complexação como a cromatografia de troca iônica (NIFANTEVA et al., 1999).

1.8 – O elemento crômio

1.8.1 – Características físico-químicas

O elemento crômio foi descoberto por Nicolas-Louis Vauquelin em 1797 na Sibéria, como componente de um minério avermelhado, o cromato de chumbo, $PbCrO_4$. O crômio foi isolado em 1798 através da redução do CrO_3 com carvão

mineral, em altas temperaturas. Sugeriu-se o nome crômio (do grego, cromo = cor) para este novo elemento, devido a cor intensa de seus compostos.

É um metal branco, lustroso, duro e quebradiço, de densidade $7,19 \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1}$ e ponto de fusão $1930 \pm 10^\circ\text{C}$, que se apresenta na forma cúbica de corpo centrado. Possui isótopos cujos números de massa variam de 46 a 57, sendo isótopos 50, 52, 53 e 54 os naturais com abundâncias relativas de 4,35%, 83,76%, 9,51% e 2,38%, respectivamente. O crômio ocorre na natureza principalmente como cromita e possui um comportamento muito similar ao do urânio, tungstênio e molibidênio. Em temperaturas elevadas este elemento pode se ligar diretamente aos halogênios, enxofre, silício, boro, nitrogênio, carbono e oxigênio (HAN et al., 2004).

1.8.2 – Crômio no ambiente

A contaminação ambiental por metais potencialmente tóxicos tem sido objeto de vários estudos, devido à sua elevada aplicabilidade e toxicidade. Entre os metais mais usados no setor industrial destaca-se o crômio, empregado na fabricação de aço inoxidável, pigmentos, cerâmica, borracha, fitas magnéticas e em curtumes (HAN et al., 2004). No processamento do couro a etapa de curtição é fundamental e consiste na reação de espécies químicas, como o crômio, com proteínas, ocorrendo a transformação do colágeno da pele em couro pelo entrelaçamento das protofibrilas do colágeno. Os couros obtidos pelo curtimento com crômio caracterizam-se por elevada estabilidade hidrotérmica, maior flexibilidade e resistência, características desejadas pelo mercado consumidor (JORDÃO et al., 1999).

O crômio possui diferentes estados de oxidação Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) e Cr(VI), sendo as formas mais estáveis Cr(III) e Cr(VI) e sua toxicidade depende do estado de oxidação. O crômio(III) é um elemento essencial à saúde humana e sua deficiência provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose, uma vez que age como potencializador da insulina. Entretanto, em elevadas concentrações no organismo, o Cr(III) pode ser responsável pela inibição de diferentes processos celulares (SILVA & PEDROZO, 2001). O Cr(VI) é tóxico para o organismo humano devido a seu elevado potencial de oxidação e capacidade para atravessar membranas biológicas, sendo classificado como carcinogênico classe A (PROCTOR, 1997). Reações de óxido-redução modificando os estados de oxidação

do crômio podem ocorrer naturalmente no ambiente, embora a forma hexavalente, em geral, se apresente em menor concentração.

1.8.3 – Determinação do crômio

Entre as técnicas analíticas mais empregadas para a determinação de crômio estão a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de absorção atômica. Ambas são caracterizadas pela relativa especificidade e sensibilidade, mas ambas determinam o teor total de crômio presente na amostra.

1.8.3.1 – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão óptica usando a fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP OES) tem sido muito utilizada para determinar as concentrações de metais ambientalmente impactantes, ligados às diferentes frações dos solos e sedimentos.

Essa técnica é utilizada para determinação quantitativa em níveis de concentrações menores ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em uma ampla variedade de amostras nas indústrias metalúrgica, mineradora, agrícola, de alimentos, fertilizantes, do petróleo e inúmeros centros de pesquisas (WELZ et al., 2005).

O plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução e aquecimento Joule, entre outros. A fonte de plasma, formada em argônio, apresenta uma ampla variedade de espécies distribuídas em diferentes regiões. O plasma depois de formado é continuamente alimentado pelo gás argônio e sustentado pelo campo magnético induzido por uma fonte de radiofrequência. No plasma ocorre recombinação radioativa, processo no qual elétrons livres passam para elétrons de valência e ocorre emissão de radiação contínua (WING, 1985).

O princípio fundamental da espectrometria de emissão atômica consiste na excitação dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. No plasma, as amostras transportadas em forma de aerossol passam por uma seqüência de processos físico-químicos: dessolvatação, vaporização, dissociação,

atomização e excitação. Em seguida, a radiação emitida é filtrada e separada por região do espectro, difratada pelas redes de difração (WING, 1985). Assim, o processamento da amostra líquida introduzida no plasma inclui várias etapas críticas, em termos de necessidade energética. A amostra líquida é transformada em aerossol em um nebulizador. Na câmara de nebulização separam-se as gotículas maiores, as quais são drenadas, e uma pequena fração (<5%) do aerossol é conduzida para o plasma. No transporte pela tocha do ICP, ocorre o processo de dessolvatação e a amostra, na forma de partículas sólidas, é arrastada pelo argônio para o plasma. No plasma, a energia recebida permite a dissociação das moléculas. Nas etapas seguintes ocorrem os processos de atomização e excitação dos átomos, com a conseqüente emissão do espectro iônico. Na seqüência, têm-se a ionização simples e a excitação dos íons, com a formação do espectro do íon. Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas medidas são proporcionais à concentração do elemento (ROSIAS, 1998).

A técnica é interessante em função da capacidade de análises multielementares em diversos tipos de amostras, o que garante a sua utilização em laboratórios de química analítica de rotina para as mais diversas aplicações (GENNARI, 1996).

1.8.3.2 – Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) teve sua base teórica fundamentada nas observações feitas por Isaac Newton (1672) quando este fez a luz solar atravessar um prisma. Pela primeira vez o espectro solar foi então observado. Mais tarde em 1802, Wollaston observou que o espectro solar possuía linhas negras e em 1814 Fraunhofer passou a estudar mais profundamente estas linhas, atribuindo as mais intensas letras de A a G, no intervalo do vermelho ao violeta (Figura 3).

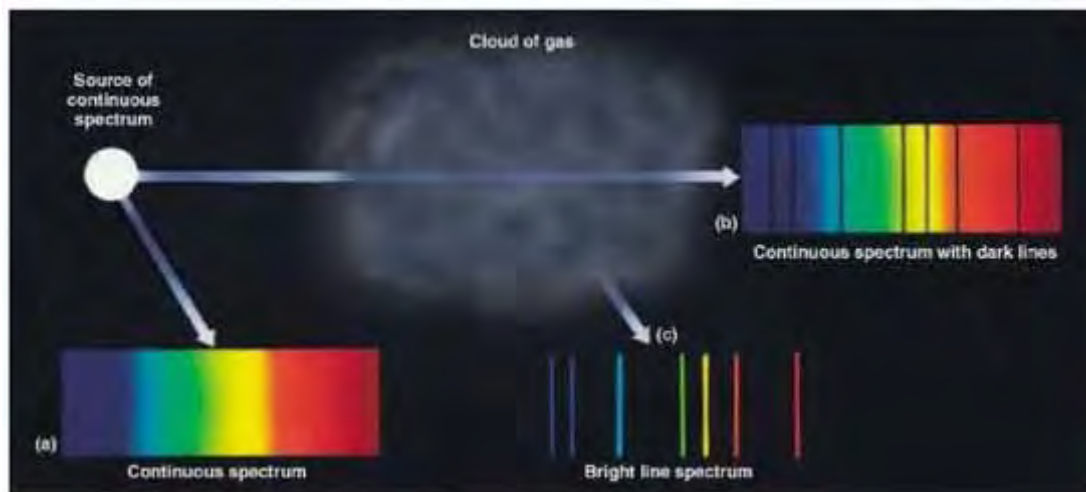


Figura 3 – Espectro luz contínua com suas linhas de absorção. (a) Espectro da luz contínua; (b) Espectro de luz contínua com linhas de absorção; (c) Linhas de emissão.

Em 1820 Brewster relacionou estas linhas negras a possíveis absorções causadas por elementos da atmosfera. Em 1860 Kirchoff e Bunsen identificaram espectros de emissão de metais alcalinos e alcalinos terrosos e compararam com as linhas negras do espectro solar (Figura 4), identificando os elementos que absorviam no espectro solar, impulsionando então a análise espectroscópica.

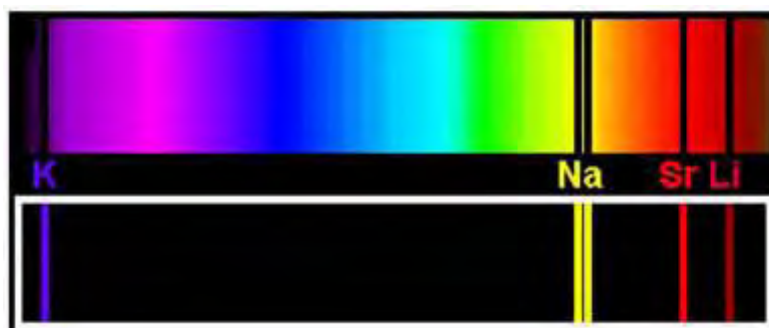


Figura 4 – Espectros de emissão dos metais alcalinos e alcalinos terroso com o espectro de absorção solar feitos por Kirchoff e Bunsen.

Inicialmente, os primeiros espectrômetros de absorção atômica desenvolvidos utilizavam como fonte de radiação uma fonte contínua já que esta era a única forma de radiação disponível e confiável. Porém, as medidas realizadas eram em sua maioria feitas por emissão uma vez que era muito mais fácil detectar um sinal luminoso em um anteparo escuro do que uma redução do sinal emitido (WELZ; SPERLING, 1999).

Allan Walsh propôs em 1952 a utilização de fontes de emissão de linhas (LS) para as medidas em AAS, já que o perfil de emissão era estreito e caso fosse

utilizado uma fonte de emissão contínua o monocromador teria que atingir uma resolução de 2 pico metros, indisponível naquela época.

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) consiste em uma técnica que contém em seu arranjo instrumental a utilização de uma lâmpada de cátodo oco (HCL), um monocromador de baixa resolução e um detector. A HCL é constituída de um cátodo composto do elemento a ser determinado e preenchido por um gás inerte (por exemplo, Neônio) parcialmente ionizado que ao receber uma descarga elétrica irá “bombardear” o cátodo que terá seus átomos constituintes excitados e emitindo assim nos comprimentos de onda característicos deste elemento.

Por emitir radiação monocromática, devido ao perfil de emissão, consegue-se uma alta seletividade e, portanto, um monocromador de alta resolução não se faz necessário. Com isso, durante muitos anos a técnica foi utilizada tendo como principais vantagens o desenho simples e barato do espectrômetro, já que monocromadores de alta resolução não eram necessários, alta seletividade e especificidade devido ao uso das fontes de linhas, reduzidas interferências espectrais ocasionadas por sobreposições de linhas de outros elementos, uma vez que o número de linhas de absorção é muito menor que os de emissão (WELZ et al., 2005). Entre as desvantagens citam-se:

- a determinação mono elementar que, para análise de amostras com vários elementos a serem determinados, pode se tornar muito lenta;
- a necessidade de lâmpadas específicas para cada analito;
- devido a leitura da absorbância ser feita somente em um comprimento de onda específico não se obtêm grandes informações sobre o ambiente espectral.

Com o desenvolvimento de um monocromador de alta resolução a utilização de uma fonte contínua de radiação tornou-se possível, melhorando o desempenho da técnica LS AAS.

1.9 - Relevância do trabalho

O desenvolvimento econômico da sociedade moderna tem levado a crescente demanda de diversos tipos de matéria-prima, as quais têm sido importantes em diversos setores, tais como agricultura, indústria, transporte e doméstico. A utilização desses materiais tem contribuído para elevar o padrão de vida das populações, mas

tem aumentado a ocorrência de substâncias naturais e/ou antrópicas, incluindo gases, metais, compostos orgânicos voláteis, compostos orgânicos solúveis, sólidos suspensos, no ar, água e ambientes terrestres (HOLT, 2000).

Quando presentes em ambientes naturais, essas substâncias estão sujeitas a várias combinações e reações, as quais podem influir no seu comportamento e destino. O efeito desses processos na concentração das espécies no ambiente dependerá das suas propriedades físico-químicas e condições ambientais. No caso específico de íons metálicos, evidências mostram que as formas iônicas são mais tóxicas para a biota aquática e reações de complexação com a matéria orgânica em solos e águas naturais parecem dominar a especiação de metais traço, controlando/reduzindo a toxicidade e influenciando na biodisponibilidade dessas espécies (HART, 1981; SUFFET & MACCARTHY, 1989; LUND ET al., 1990; LU & ALLEN, 2002; SANTOS et al., 2009).

Os sinais de que a concentração dos metais na biota é excedida, ou de sua toxicidade, ocorrem na interação dessas espécies com proteínas e enzimas nos compartimentos intracelulares, causando danos aos constituintes citoplasmáticos, tais como, redução na taxa de divisão celular, respiração e produção de ATP (MORRISON, 2000).

A utilização de procedimentos simples e aplicáveis a vários íons metálicos como é o caso do sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial, é importante na obtenção de informações, tanto termodinâmicas como cinéticas das espécies, constituindo-se em metodologia alternativa para a compreensão da interação entre matéria orgânica e metais (BURBA et al., 2001).

2 – OBJETIVOS

Para determinar o impacto causado pelo descarte de aparas de couro contendo cromo de maneira indiscriminada na cidade de Dobrada-SP, são necessários estudos dos diferentes compartimentos e a interação entre espécies metálicas e matéria orgânica do solo. Assim, neste trabalho foram estudadas essas interações, com os seguintes objetivos específicos:

- investigar os níveis de cromo na matriz solo onde foi depositado os resíduos de raspa de couro;
- avaliar a mobilidade do cromo nas matrizes sedimento e águas (superficial e subterrânea);
- estudar as interações entre a espécie metálica Cr(III) e a matéria orgânica do solo;
- caracterizar as substâncias húmicas (análise elementar e RMN¹³C);
- determinar a capacidade de complexação das substâncias húmicas com íons cromo.

3 – EXPERIMENTAL

3.1 – Equipamentos e materiais

- balança analítica Sartorius – 2432, com capacidade máxima de 200 g;
- balança eletrônica Denver Instrument Company 400 XE séries, de prato externo, precisão 0,01 g e capacidade máxima de 400 g;
- centrífuga Beckman modelo avanti J - 25, com capacidade para 18000xg;
- equipamento para análise elementar CHNSO Thermo Finingan Flash EA1112,
- espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 300;
- espectrômetro de emissão atômica Thermo Jarrell Ash, modelo Iris / Ap Duo;
- estufa com renovação de ar Soc. Fabbe Ltda modelo 305/5;
- forno de microondas Anton Paar multiwave 3000, de sistema fechado e feixe focalizado;
- medidor portátil de pH Orion modelo 250 A;
- mesa agitadora com movimento circular horizontal;
- micropipetas automáticas, de vários volumes (fixos e variáveis) VWR e Finnpi-
pette Labsystems;
- sistema purificador de água Millipore-Multi-Q;
- vidraria comum a um laboratório de Química Analítica.
- reagentes Merck de pureza analítica (supra puros).

3.2 – Purificação da água

Toda água utilizada foi previamente destilada e purificada em sistema desionizador de água (Direct-Q – Millipore).

3.3 – Limpeza de vidraria

A limpeza de toda a vidraria utilizada foi feita com vapor de ácido nítrico concentrado, segundo método proposto por TSCHOPEL et al. (1980). O procedimento consiste em colocar a vidraria com o fundo para cima em um suporte de vidro acoplado dentro de um béquer de 5 litros contendo cerca de 300 mL de ácido nítrico concentrado e tampado com vidro de relógio. O béquer é colocado em

chapa de aquecimento e deixado em refluxo por, no mínimo, duas horas (Figura 5). Em seguida, os frascos são enxaguados com água deionizada.



Figura 5 – Sistema de limpeza de vidraria.

3.4 – Reagentes

Foram preparadas soluções padrão estoques de 600 mg mL^{-1} de Cr(III) em H_2SO_4 0,10M. Esta solução foi preparada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100% de pureza, certificado pelo fabricante: FREDERICK SMITH CHEMICAL Co.), considerado como padrão primário. Para tal, dissolveu-se 1,6974 g de dicromato de potássio (seco por 2 horas a 150°C) em béquer de 100 mL, adicionou-se 3,20 mL de H_2SO_4 concentrado (Merck-PA) e, após a transferência quantitativa para um balão volumétrico de um litro, completou-se o volume com água deionizada (sistema Milli-Q, Millipore).

3.5 – Amostragem: solo, águas e sedimento

Para avaliar a distribuição e biodisponibilidade do cromo, as amostras de solo foram coletadas em diferentes profundidades no local onde foram depositados os resíduos sólidos. As amostras de sedimento e água superficial foram coletadas no Córrego da Paixão e Ribeirão da Dobrada (mananciais abaixo do local onde foram depositadas as aparas) em pontos a montante, no local de influência e a jusante do referido depósito inadequado das aparas, e as amostras de água subterrânea foram coletadas nas minas a montante, no local de influência e a jusante da área.

Para verificar a influência da sazonalidade, amostras foram coletadas em Fevereiro (verão) durante longo período de chuvas e Agosto (inverno) em período de estiagem.

A Figura 6 mostra a localização dos pontos de coleta das amostras de solo, águas e sedimentos:

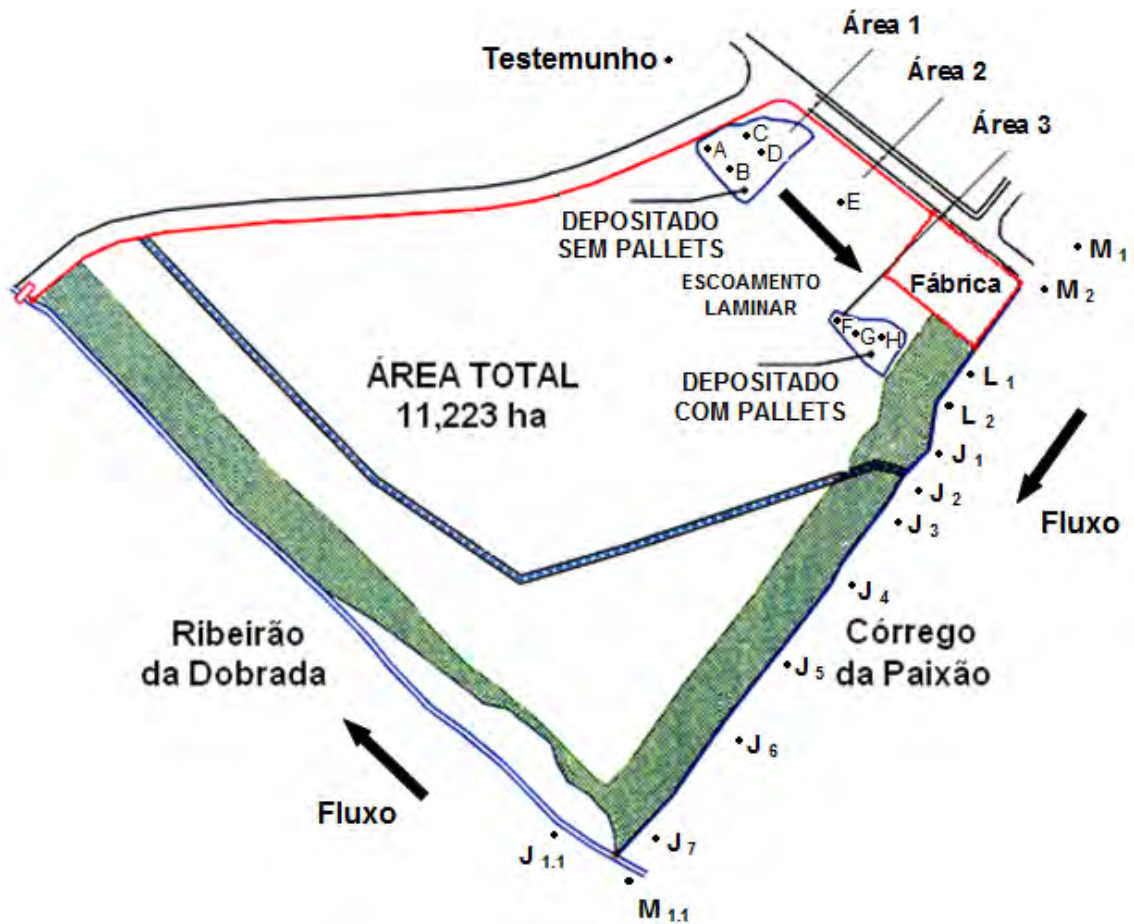


Figura 6 – Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta. (A à H pontos de coleta das amostras de solos; -M (montante), L (no local de influência) e J (jusante) pontos de coleta das amostras de águas subterrâneas, superficiais e sedimentos).

3.5.1 – Amostras de solo

3.5.1.1 – Superfície do solo

Foram coletadas três amostras na superfície do solo, margem direita do Córrego da Paixão (Figura 7 e 8). Sendo um “testemunho” (para fins de comparação) e outros dois pontos, em locais de possível influência do depósito de retalhos de couro.



Figura 7 – Coleta das amostras de solo.

Na Figura 8 está apresentada a localização dos pontos de coleta, das amostras da superfície do solo:

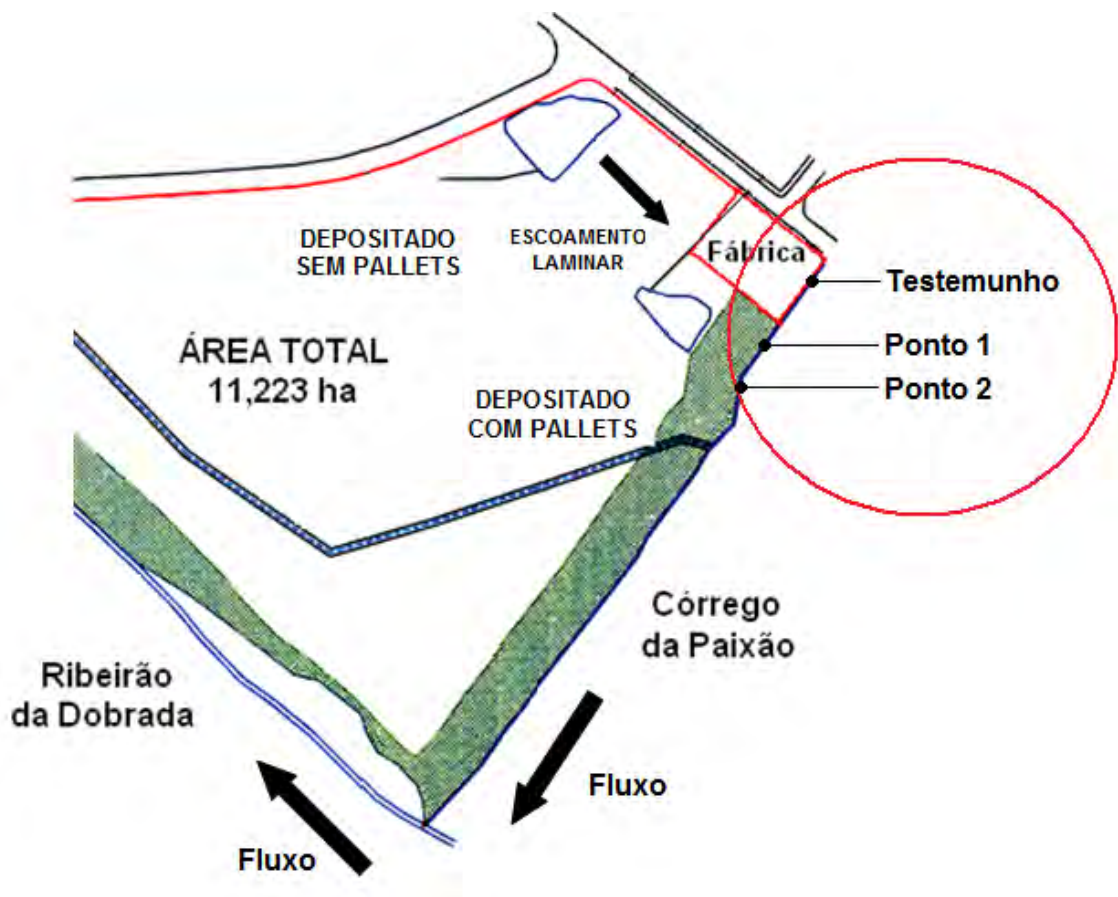


Figura 8 – Esquema da área de estudo ilustrando os pontos de coleta das três amostras de solo na margem direita do Córrego da Paixão.

3.5.1.2 – Perfil do solo

O local de amostragem está situado na região de Dobrada-SP pertencente à Bacia Tietê - Batalha. As amostras de solo foram coletadas no perfil, em triplicatas, utilizando retroescavadeira em oito pontos diferentes (A, B, C, D, E, F, G e H) distanciados entre eles em aproximadamente 10 metros, nas profundidades de 0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 100 cm, 150 cm, 200 cm 250 cm (Figura 9). Os pontos de coleta foram separados em áreas devido ao declive e a disposição dos resíduos de couro no local de amostragem.

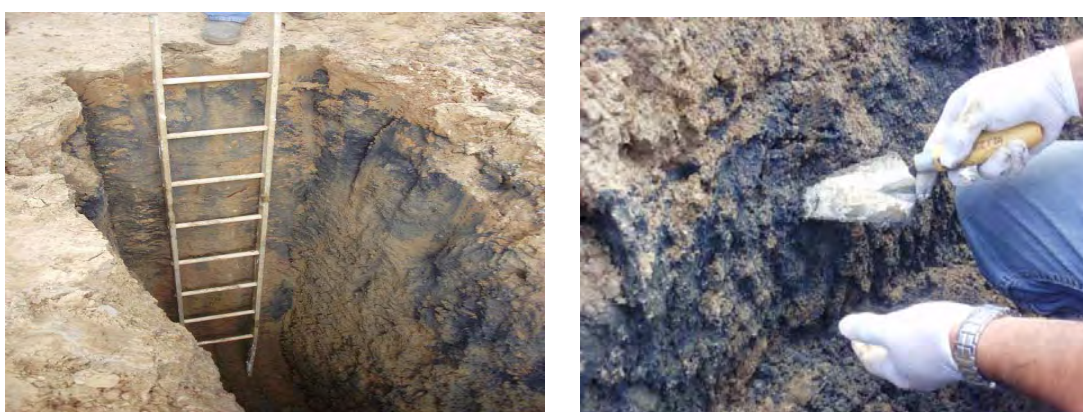


Figura 9 – Coleta das amostras de solo no perfil.

3.5.1.3 – Preparo das amostras de solo

As amostras de solos foram transferidas para bandejas de madeira, secas ao ar (Figura 10), submetidas à desagregação e peneiramento a 2 mm.

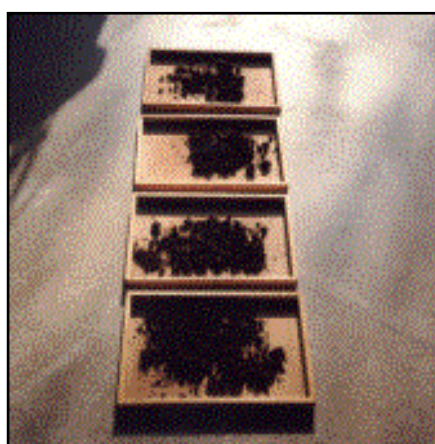


Figura 10 – Secagem ao ar das amostras de solo dispostas em bandejas de madeira.

3.5.1.4 – Determinação do pH das amostras de solo

Para determinação do pH, pesou-se inicialmente 5,00 g das amostras de solo seca, em estufa a 50 °C durante 24 horas, transferindo-as para erlenmeyers de 125,0 mL, com adição de 50 mL de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹. A mistura foi submetida à agitação durante 30 minutos em mesa agitadora. Ao término da agitação, determinou-se o pH da solução em suspensão.

3.5.1.5 – Digestão das amostras de solo para determinação de cromo total

Transferiu-se aproximadamente 2,0 g de amostra para tubo de digestão, adicionaram-se 10,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e deixou-se em repouso por 12h. Posteriormente, adicionou-se solução de ácido nítrico concentrado aquecendo a mistura por aproximadamente 120°C até digestão completa da matéria orgânica, (extrato límpido e material insolúvel). Os extratos foram transferidos para balão volumétrico de 25,0 mL, e as determinações de cromo total foram feitas por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

3.5.1.6 – Tratamento das amostras de solo para determinação de Cr potencialmente biodisponíveis

Transferiu-se 2,5 g de amostra seca para frasco de 100 mL e adicionou-se 50,0 mL de solução de ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹. Agitou-se a suspensão por duas horas à temperatura ambiente em mesa agitadora de movimento circular horizontal com rotação de 200 rpm. Após repouso para decantação do material sólido, filtrou-se em papel Whatman 42, transferiu-se o filtrado para frasco de vidro e estocou-se a 4 °C. As determinações de cromo foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP.

3.5.1.7 – Extração das substâncias húmicas das amostras de solo coletadas na margem direita do Córrego da Paixão

Para extração das SH, utilizou-se o procedimento recomendado pela IHSS (Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas) (Rosa et al., 2000). Em 100,00 g de amostra de solo foram adicionados 1L de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (razão 1:10 (m/v)) e deixou-se a mistura sob agitação mecânica em equipamento Jar Test

(Figura 11) por 4 horas, sob atmosfera de nitrogênio. Após o tempo de extração, a mistura foi centrifugada a 18000xg por 30 minutos a 4°C. Após a centrifugação foi separado o sobrenadante (SH) e o pH foi ajustado a 6,00 com solução de HCl 1 mol L⁻¹.



Figura 11 – Equipamento Jar Test utilizado na extração das substâncias húmicas das amostras coletadas na margem direita do Córrego da Paixão no município de Dobrada-SP.

3.5.1.8 – Purificação das substâncias húmicas

Impurezas inorgânicas (sais, espécies metálicas, etc.) e orgânicas (carboidratos, proteínas, lipídeos, etc.) geralmente estão presentes nas SH extraídas de amostras de solos e turfas (WERSHAW, 1993). Para que esses contaminantes não influenciem os resultados referentes às propriedades e características das SH, necessitou-se da prévia purificação do material.

O procedimento utilizado para preparação das membranas de diálise (FISHERBRAND REGENERATED CELLULOSE 6,000 – 8,000) foi feito como descrito por Town et al., 1992. Após tratamento por 10 minutos com soluções de NaHCO₃ 2% (m/v) e Na₂EDTA (0,01 mol L⁻¹), as membranas foram lavadas com água (65°C) e estocadas a -6°C.

As SH foram transferidas para membrana de diálise submersa em água deionizada cuja condutividade foi determinada previamente. Mergulhou-se o eletrodo de um condutímetro no sistema substituindo a água sempre que houvesse estabilização dos valores de condutividade (Figura 12). Tal procedimento foi realizado até que a condutividade determinada se igualasse à condutividade da água deionizada determinada inicialmente, 2,86 μs cm⁻¹.

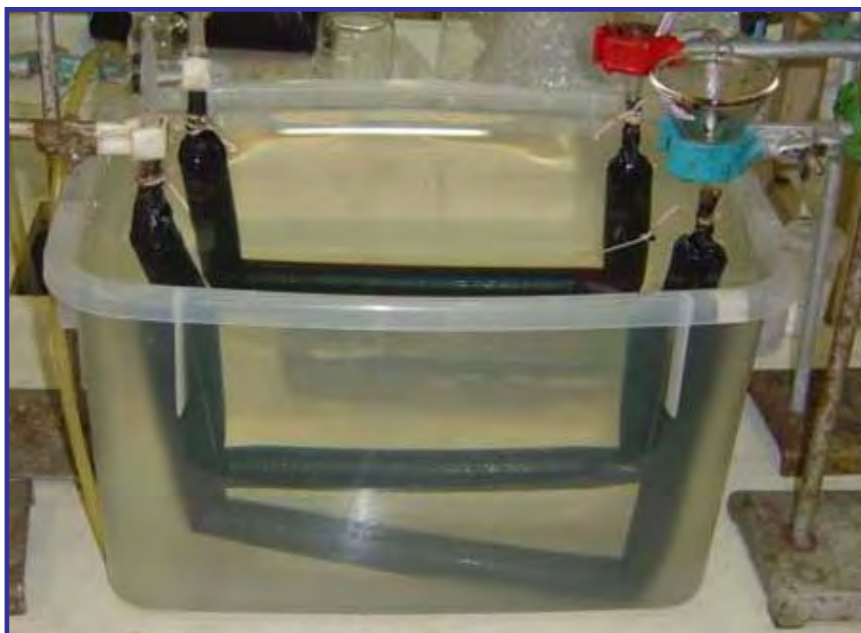


Figura 12 – Purificação das substâncias húmicas das amostras coletadas na margem direita do Córrego da Paixão no município de Dobrada-SP.

3.5.1.9 – Digestão das amostras de substâncias húmicas e determinação de crômio total

Transferiram-se cerca de 0,50 g (triplicata) do extrato húmico seco para tubos de digestão e adicionaram-se 5,0 mL de ácido nítrico concentrado e 0,2 mL de ácido clorídrico concentrado. A abertura da amostra foi feita utilizando forno de microondas com sistema fechado e feixe focalizado seguindo recomendações do fabricante (Figura 13). O programa de aquecimento seguido está disposto na Tabela 2. Após digestão completa da amostra, os extratos foram transferidos para balão de 25,0 mL e o volume completado com água desionizada. As determinações de crômio foram feitas por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS).

Tabela 2 – Programa do forno de microondas utilizado para digestão das amostras de substâncias húmicas.

| Etapa | Potência inicial, W | Potência final, W | Tempo, min |
|-------|---------------------|-------------------|------------|
| 1 | 100 | 600 | 5 |
| 2 | 600 | 600 | 5 |
| 3 | 1000 | 1000 | 10 |
| 4 | 0 | 0 | 15 |

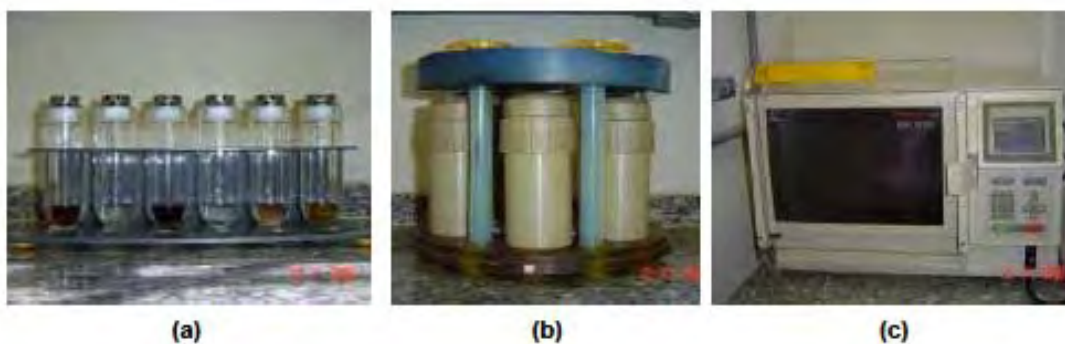


Figura 13 – Foto do procedimento para a digestão das amostras em microondas: (a) frascos de quartzo com capacidade para 50 mL contendo 0,5 g de amostra + 5,0 mL de ácido nítrico concentrado + 0,2 mL de ácido clorídrico concentrado; (b) frascos de quartzo acomodados em seus respectivos vasos de cerâmica e dispostos no rotor do forno de microondas; (c) amostras submetidas ao programa de aquecimento do forno de microondas descrito na Tabela 2.

3.5.1.10 – Caracterização das substâncias húmicas

3.5.1.10.1 – Análise elementar

Trata-se de um procedimento químico para se descobrir quais são os elementos constituintes de uma determinada molécula e sua proporção.

Através da pirólise de um determinado composto que contenha C, H, N e O principalmente, e da análise dos gases resultantes de sua decomposição, podemos saber a sua composição percentual em massa destes elementos.

A análise elementar (C, H, N e O) foi feita em analisador elementar Thermo Finingan Flash EA1112.

3.5.1.10.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os experimentos de RMN ^{13}C com polarização cruzada (PC) e rotação do ângulo mágico (MAS) com amplitude variável (VA) foram feitos em espectrômetro Varian (modelo Unity Inova 400). As amostras foram acondicionadas em um rotor cilíndrico de zircônia, com 5 mm de diâmetro (Doty Supersonic), girando a 6 kHz em um probe Doty Supersonic para provas sólidas. Os espectros de RMN ^{13}C VACP/MAS foram obtidos nas seguintes condições experimentais: frequência de ressonância de 100.05 MHz para ^{13}C , banda espectral para polarização cruzada de 20 kHz, pulso de preparação do próton de 3,8 μs , tempo de contato de 1 ms, tempo de aquisição de 12,8 ms e tempo de espera para relaxação de 500 ms. Os valores

de deslocamento químico foram referenciados ao hexametil benzeno (HMB), o qual possui linha bem definida em 17,2 δ . Foram feitas acumulações de sinal que dependeram da amostra de SH.

3.5.1.10.3 – Determinação da capacidade de complexação das substâncias húmicas

Para o estudo de complexação entre crômio e SH na amostra “testemunho”, utilizou-se o procedimento analítico proposto por BURBA et al. 2001 ilustrado na Figura 14. Ajustou-se o pH para valor próximo de 5,0 da solução de SH (100 mg L^{-1}), utilizando-se solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, deixou-se o sistema bombeando por cerca de cinco minutos para condicionamento da membrana. A seguir filtrou-se a primeira alíquota (cerca de 2 mL), a qual corresponde ao tempo zero, ou seja, antes da adição da solução padrão de crômio. Essa alíquota contém uma pequena quantidade de crômio, correspondente a fração livre (não complexada às SH), mais aquela fração originalmente ligada as SH com tamanho molecular $<1 \text{ kDa}$. Foram feitas 12 adições crescentes da solução padrão de crômio de concentração 600 mg L^{-1} , à solução de 250,0 mL de SH (100 mg L^{-1}). A cada adição de solução padrão, deixou-se por 10 minutos o crômio adicionado em contato com a solução de SH para que o mesmo pudesse formar o complexo SH-Cr, e então, procedeu-se a coleta da alíquota para determinação do crômio total livre por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.



Figura 14: Sistema de ultrafiltração utilizado para estudo de complexação entre as SH e espécies metálicas.

3.5.2 – Amostras de água

3.5.2.1 – Coleta das amostras de água superficial e subterrânea

Amostras de água superficial foram coletadas no Córrego da Paixão em pontos a montante, no local de influência e a jusante dos depósitos dos resíduos de couro. No Ribeirão da Dobrada, manancial que recebe as águas do córrego, também foram coletadas amostras à montante e à jusante. Da mesma forma, as amostras de água subterrânea foram coletadas nos mesmos pontos (Figura 6). Em cada ponto, no caso da água superficial, foi coletado um litro de água à aproximadamente 30 cm da superfície (Figura 15). Já as amostras de água subterrânea foram coletadas em minas que deságuam no Córrego da Paixão e também no Ribeirão da Dobrada nos mesmos pontos. Todas as amostras foram coletadas diretamente em frascos de polietileno. Para verificar os efeitos da sazonalidade, as amostras foram coletadas em Fevereiro de 2009 (após longo período de chuvas) e em Agosto de 2009 (após estiagem de aproximadamente 25 dias).

Estes frascos foram previamente descontaminados no laboratório, em banho com solução de ácido nítrico diluído e no local de amostragem foram lavados consecutivamente três vezes com água do próprio córrego/mina.



Figura 15 – Coleta das amostras de água superficial e subterrânea.

3.5.2.2 – Digestão das amostras de água para determinação de Cr total

Transferiu-se 100,00 mL de amostra para tubo de digestão acondicionado em bloco digestor. Adicionou-se 10,0 mL de solução de ácido nítrico concentrado e, sob aquecimento de 120°C, evaporou-se até 50 mL. Após adição de 1,0 mL de solução

de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) a amostra foi deixada sob refluxo até final da digestão. Transferiu-se o extrato para balão volumétrico de 100,00 mL e completou-se o volume com água. As determinações foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP.

3.5.3 – Amostras de sedimento

3.5.3.1 – Coleta das amostras de sedimento

As amostras de sedimentos foram coletadas no Córrego da Paixão em pontos a montante, no local de influência e a jusante dos depósitos de resíduos de couro e também no Ribeirão da Dobrada, a montante e a jusante, de acordo com as recomendações feitas por Mozeto, et al. As amostras foram secas ao ar, desagregadas e peneiradas a 2 mm.

3.5.3.2 – Digestão das amostras de sedimento para determinação de Cr total

Transferiu-se aproximadamente 2,00 g de amostra para tubo de digestão acondicionado em bloco digestor. Adicionou-se 10,0 mL de solução de ácido nítrico concentrado e, sob aquecimento de 120°C. Após adição de 1,0 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) a amostra foi deixada sob refluxo até final da digestão. Transferiu-se o extrato para balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água. As determinações foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP.

3.6 – Descarte de resíduos

Sempre com a preocupação em gerar o mínimo necessário de resíduos, o crômio foi precipitado com solução de hidróxido de sódio e o sólido separado por decantação e sifonação. Todos os resíduos foram neutralizados e encaminhados à Comissão de Segurança do IQ, a qual é responsável pela destinação final dos resíduos gerados neste Instituto.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Amostras de solo coletadas na área estudada

4.1.1 – pH e condutividade para amostras de solo

Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentados os resultados de pH e condutividade, respectivamente, obtidos das análises de amostras de solo, coletadas na região de descarte de aparas de couro (Figura 6).

Tabela 3: Resultados de pH obtidos para as amostras de solo. *Testemunho.

| Prof. (cm) | pH | | | | | | | | |
|---------------|--------|--------|------|------|------|--------|--------|------|------|
| | Test.* | Área 1 | | | | Área 2 | Área 3 | | |
| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
| 00-10 | 5,58 | 7,42 | 8,01 | 7,44 | 8,11 | 4,02 | 6,70 | 6,94 | 7,05 |
| 10-20 | 5,67 | 8,44 | 8,04 | 7,51 | 8,27 | 4,71 | 8,18 | 7,47 | 7,24 |
| 20-40 | 5,58 | 8,52 | 8,22 | 7,47 | 8,46 | 4,97 | 7,82 | 7,86 | 7,21 |
| 40-60 | 5,96 | 8,43 | 8,43 | 7,89 | 8,51 | 5,03 | 7,81 | 7,65 | 7,69 |
| 100 | 4,84 | 8,09 | 8,07 | 7,88 | 8,47 | 6,91 | 7,57 | 7,57 | 7,41 |
| 150 | 4,65 | 8,11 | 8,68 | 8,09 | 8,40 | 7,55 | 8,17 | 7,88 | 7,82 |
| 200 | 4,59 | 8,09 | 8,92 | 8,41 | 8,71 | 7,21 | 8,23 | 8,11 | 8,01 |
| 250 | 4,69 | 8,43 | 8,43 | 8,77 | 8,67 | 8,43 | 8,58 | 8,07 | 8,32 |

Tabela 4: Resultados de condutividade obtidos para as amostras de solo. *Testemunho.

| Prof. (cm) | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | | | | | | | | |
|---------------|--|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | Test.* | Área 1 | | | | Área 2 | Área 3 | | |
| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
| 00-10 | 45,87 | 47,90 | 177,3 | 97,30 | 221,5 | 101,1 | 766,2 | 642,1 | 692,3 |
| 10-20 | 24,30 | 677,7 | 514,1 | 325,7 | 374,9 | 171,7 | 964,5 | 839,9 | 741,5 |
| 20-40 | 32,21 | 821,3 | 727,7 | 711,1 | 420,9 | 175,2 | 1752 | 1006 | 1033 |
| 40-60 | 76,70 | 1077 | 926,8 | 819,4 | 669,3 | 163,0 | 995,2 | 1507 | 1187 |
| 100 | 22,86 | 1921 | 1647 | 1422 | 1407 | 191,8 | 853,5 | 984,2 | 1084 |
| 150 | 39,71 | 1636 | 1572 | 1549 | 1433 | 294,2 | 1494 | 1579 | 1697 |
| 200 | 61,00 | 1571 | 1594 | 1673 | 1575 | 1951 | 1853 | 1421 | 1367 |
| 250 | 38,35 | 1511 | 1702 | 1987 | 1645 | 1410 | 1564 | 1821 | 1747 |

Pelos resultados de pH e condutividade obtidos para as amostras de solos nas diferentes áreas estudadas (Tabelas 3 e 4) observa-se, de maneira geral, que há um aumento nos valores em comparação com as amostras coletadas em local próximo sem os despejos das aparas (Testemunho). Uma causa provável para esse aumento do pH é devido à transformação do nitrogênio orgânico (resultado da decomposição das aparas de couro) em nitrogênio amoniacal, que no solo forma hidróxido de amônio (SILVA, 2001). Nas amostras de solos estudadas está ocorrendo à decomposição das aparas de couro e conseqüentemente um aumento no teor de sólidos solúveis causando o aumento da condutividade. Assim, pode-se concluir que ocorreu alteração nas propriedades físico-químicas do solo.

4.1.2 – Valores Orientadores da CETESB para crômio

No Estado de São Paulo, estão estabelecidos procedimentos, critérios e padrões para a proteção da qualidade do ar, das águas superficiais, assim como critérios e normas para controle da poluição por resíduos sólidos. Ainda não ocorre o mesmo para solos e águas subterrâneas. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), de acordo com a legislação vigente no Estado (Decretos nº 8468/76 e nº 32955/91), tem a atribuição de prevenir e controlar a poluição dos solos e águas (subterrâneas e superficiais) e para tal propósito adota valores orientadores para diferentes substâncias.

No caso do crômio os valores orientadores (Tabela 5) variam de 40 mg kg⁻¹ de solo (referência de qualidade) a 400 mg kg⁻¹ de solo (intervenção industrial).

Tabela 5: Valores orientadores para solo e águas no Estado de São Paulo.

| Substância | Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco) | | | | | Água (µg L ⁻¹) |
|------------|---|-----------|-------------------|-------------|-----------|-------------------------------|
| | Referência qualidade | Prevenção | Intervenção | | | Intervenção |
| | | | Agrícola APMax | Residencial | Indústria | |
| Crômio | 40 | 75 | 150 | 300 | 400 | 50 |

4.1.3 – Concentração de cromo total e biodisponível em amostra de solo

Os resultados obtidos da concentração de cromo total e biodisponível para amostra de solo “testemunho”, coletada próximo a região estudada, estão apresentadas na Figura 16.

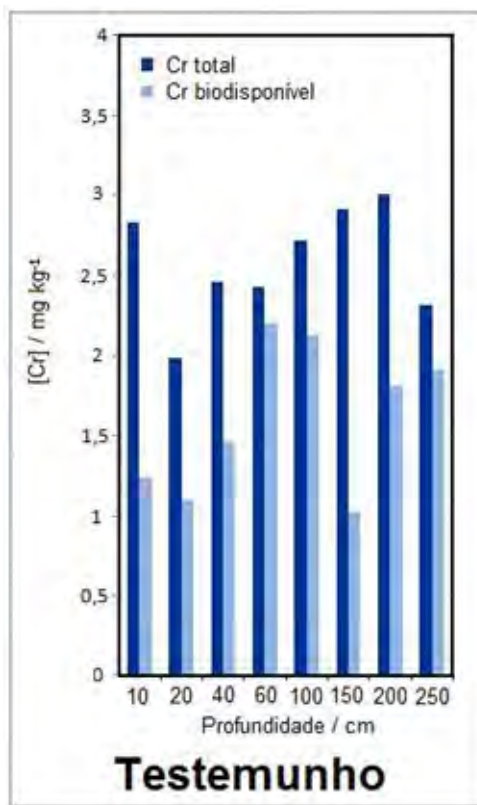


Figura 16: Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo “testemunho”.

Pelos resultados de cromo total e biodisponível determinados para a amostra de solo “testemunho”, nota-se que as concentrações de cromo estão aproximadamente 10 vezes abaixo do padrão de qualidade (CETESB), o que representa que o solo não está impactado.

Nas Figura 17, 18 e 19 estão os resultados obtidos da concentração de cromo total e biodisponível para amostras de solo coletadas nas Áreas 1, 2 e 3 (Figura6), respectivamente.

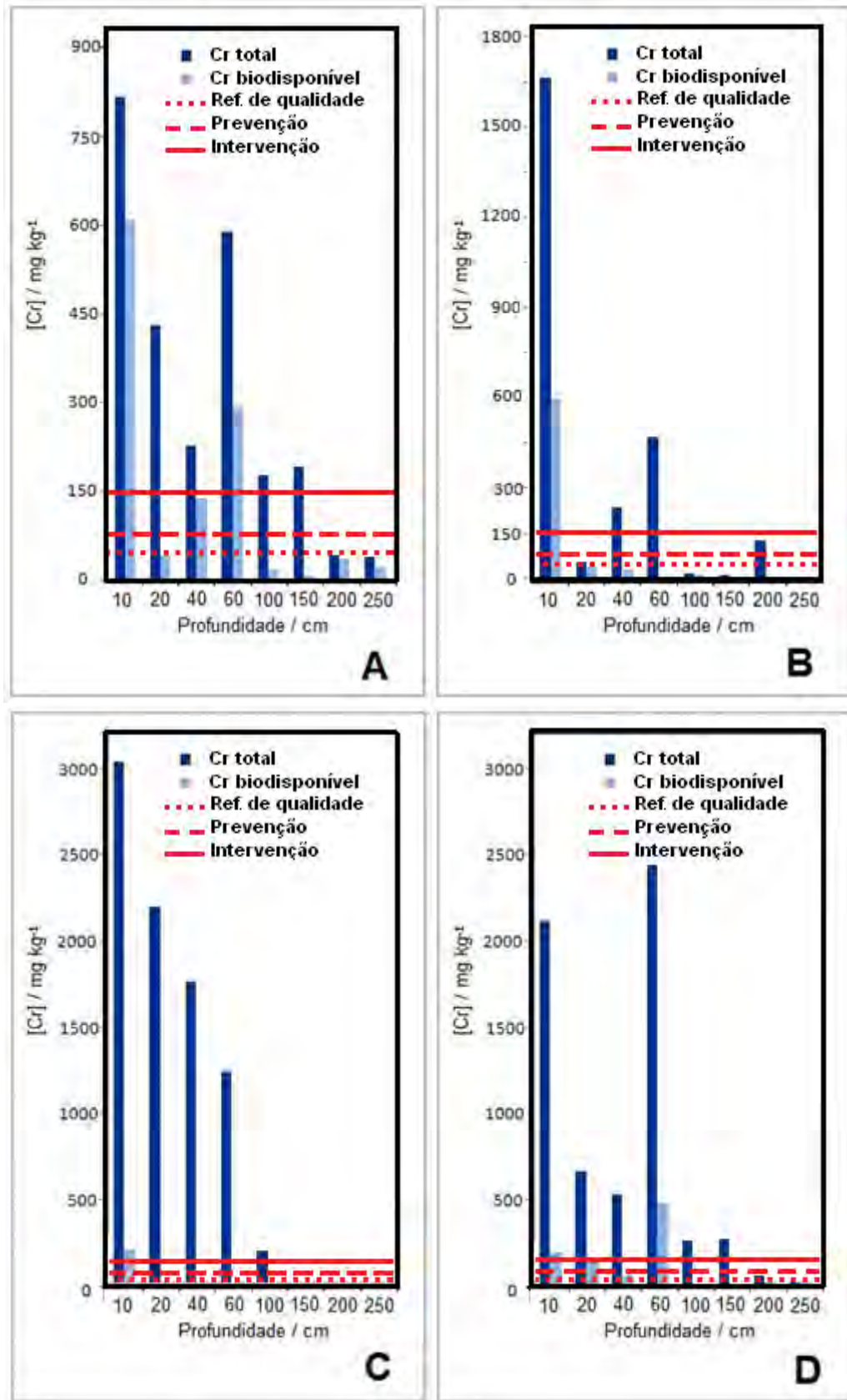


Figura 17: Resultados de concentração de crômio total e biodisponível em amostras de solo coletadas na Área 1.

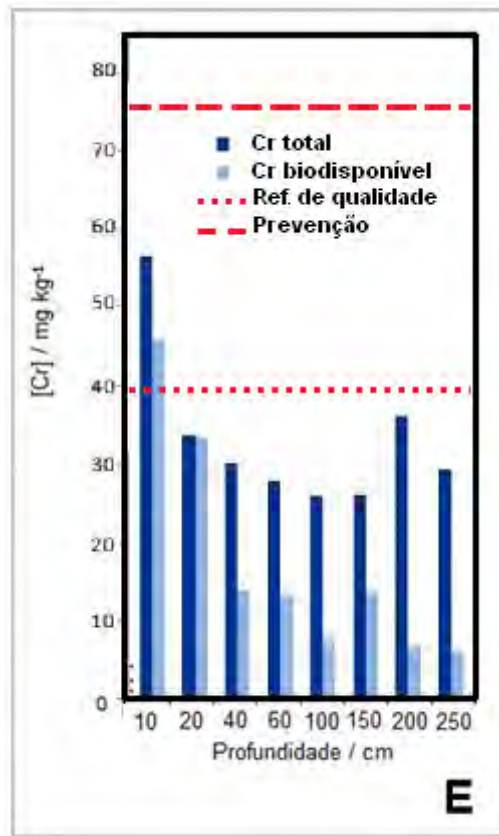
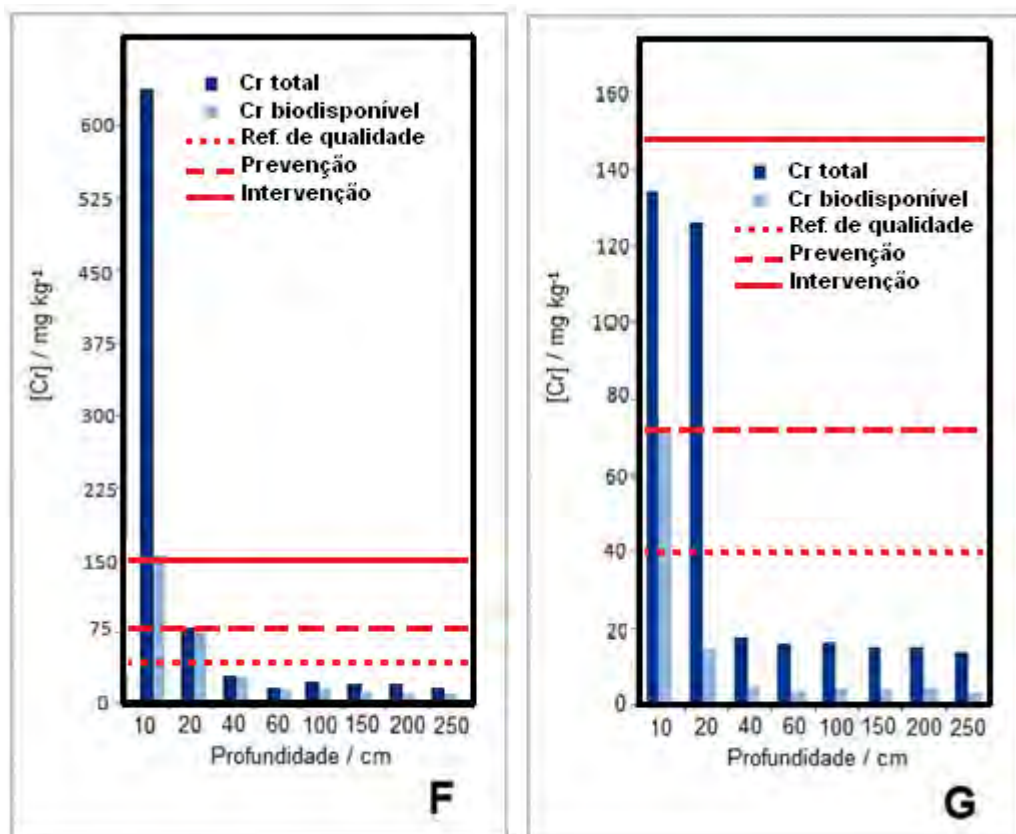


Figura 18: Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo coletadas na Área 2.



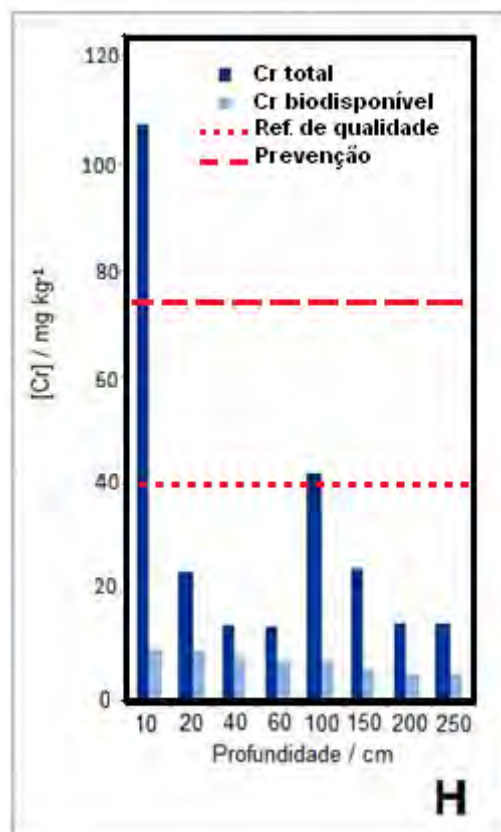


Figura 19: Resultados de concentração de cromo total e biodisponível em amostras de solo coletadas na Área 3.

Nas Figuras 17, 18 e 19 estão os resultados das concentrações totais e biodisponíveis de cromo nas amostras de solos coletadas em função da profundidade no local de descarte das aparas de couro. De acordo com valores orientadores propostos pela CETESB (Tabela 5), a concentração de cromo como padrão de qualidade para solos é de 40 mg kg⁻¹. Como o valor de prevenção é de 75 mg kg⁻¹, e todos os resultados obtidos estão acima deste considera-se que o solo está impactado.

Pelos resultados dos perfis das amostras de solo observa-se uma distribuição heterogênea das aparas de couro, e também que os resíduos das aparas ainda estão em processo de decomposição.

Os resultados para as concentrações de cromo biodisponível mostram que grande parte do cromo está na forma lábil podendo ser mais facilmente lixiviado para o lençol freático.

4.2 – Amostras de água coletadas na área estudada

4.2.1 – Amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada em Fevereiro de 2009 (logo após chuvas) e em Agosto de 2009 (após estiagem de 20 dias)

4.2.1.1 – pH e Condutividade para amostras de água subterrânea

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os resultados pH e condutividade, obtidos das análises de amostras de água subterrânea, coletadas nas minas do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada (Figura 6), respectivamente, em duas épocas: uma após estiagem de 20 dias e outra logo após chuvas.

Tabela 6: Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Córrego da Paixão. M: Montante; L: Local; J: Jusante.

| Ponto | Seca | | Chuvas | |
|----------------|------|---|--------|---|
| | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) |
| M ₁ | 5,82 | 191,1 | 6,42 | 198,7 |
| M ₂ | 5,58 | 308,5 | 6,11 | 206,1 |
| L ₁ | 5,82 | 307,6 | 5,99 | 231,0 |
| L ₂ | 5,66 | 1723 | 6,09 | 567,9 |
| J ₁ | 5,80 | 1305 | 6,45 | 912,6 |
| J ₂ | 5,87 | 802,6 | 6,71 | 1324 |
| J ₃ | 5,24 | 782,7 | 6,73 | 1976 |
| J ₄ | 5,29 | 161,0 | 6,77 | 1871 |
| J ₅ | 5,32 | 159,1 | 6,54 | 1270 |
| J ₆ | 5,58 | 157,2 | 6,60 | 1130 |
| J ₇ | 5,61 | 155,8 | 6,42 | 764,9 |

Tabela 7: Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Ribeirão da Dobrada. M: Montante; J: Jusante.

| Ponto | Seca | | Chuvas | |
|------------------|------|---|--------|---|
| | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) |
| M _{1.1} | 6,27 | 80,2 | 6,59 | 211,7 |
| J _{1.1} | 6,42 | 127 | 6,77 | 252,2 |

Para os resultados de pH e condutividade obtidos para as amostras de água subterrânea nos dois corpos d'água estudados (Tabelas 6 e 7) observa-se, de maneira geral, que há um aumento nos valores em comparação com as amostras coletadas em local próximo sem os despejos das aparas (Montante). Provavelmente, a causa para esse aumento de pH está no transporte do hidróxido de amônio formado no solo a partir da decomposição das aparas de couro para o lençol freático juntamente com os sólidos solúveis, desta forma, aumenta também a condutividade.

4.2.1.2 – Concentração de cromo total em amostras de água subterrânea

Os resultados de concentração de cromo total, obtidos das análises de amostras de água subterrânea, coletadas nas minas do Córrego da Paixão e do Ribeirão da Dobrada (Figura 6), em duas épocas diferentes: uma após estiagem de 20 dias e outra logo após chuvas estão apresentadas nas Figuras 20 e 21.

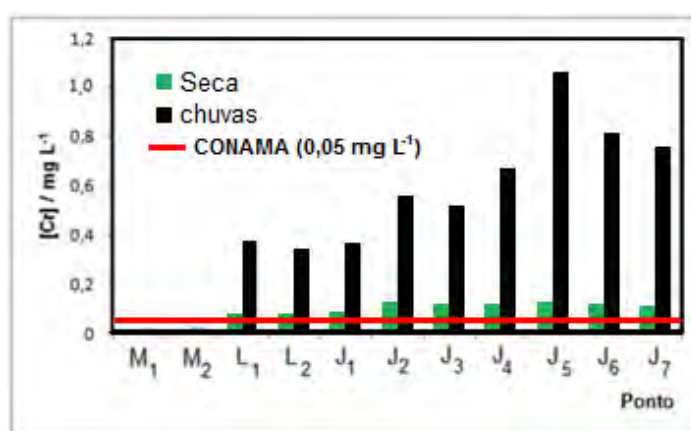


Figura 20: Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Córrego da Paixão. M: Montante; L: Local; J: Jusante. CONAMA: valor de referência.

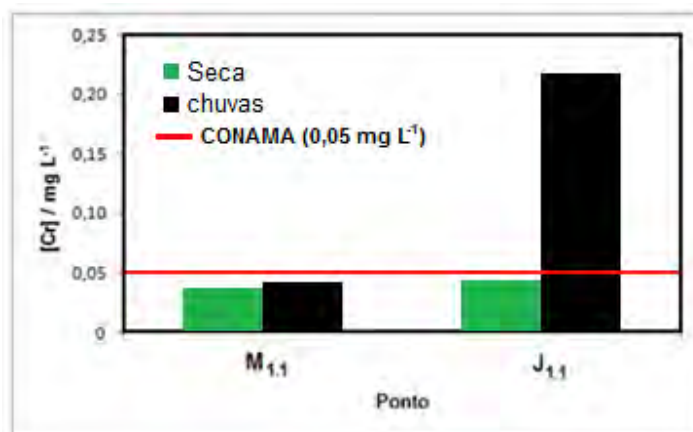


Figura 21: Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água subterrânea coletadas nas minas do Ribeirão da Dobrada. M: Montante; J: Jusante. CONAMA: valor de referência.

Os resultados da análise de água subterrânea mostram que está ocorrendo lixiviação do solo para o lençol freático, já que as concentrações de cromo a montante da área de descarte de aparas são inferiores as determinadas a jusante. Além disso, verificou-se que durante as chuvas, a concentração do metal aumentou significativamente.

4.2.2 – Amostras de água superficial coletadas no Córrego da Paixão e no Ribeirão da Dobrada em Fevereiro de 2009 (logo após chuvas) e em Agosto de 2009 (após estiagem de 20 dias).

4.2.2.1 – pH e Condutividade para amostras de água superficial

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os resultados pH e condutividade, obtidos das análises de amostras de água superficial, coletadas no Córrego da Paixão e no Ribeirão da Dobrada (Figura 6), respectivamente, em duas épocas: uma após estiagem de 20 dias e outra logo após chuvas.

Tabela 8: Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água superficial coletadas no Córrego da Paixão. M: Montante; L: Local; J: Jusante.

| Ponto | Seca | | Chuvas | |
|----------------|------|---|--------|---|
| | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) |
| M ₁ | 6,98 | 156,8 | 6,71 | 139,1 |
| M ₂ | 6,99 | 155,2 | 6,65 | 198,7 |
| L ₁ | 7,02 | 157,2 | 6,81 | 285,3 |
| L ₂ | 7,02 | 156,5 | 6,82 | 291,7 |
| J ₁ | 6,96 | 168,4 | 6,91 | 257,3 |
| J ₂ | 6,97 | 171,8 | 6,99 | 274,6 |
| J ₃ | 6,99 | 158,6 | 7,00 | 301,9 |
| J ₄ | 6,49 | 231,5 | 7,04 | 287,9 |
| J ₅ | 6,42 | 245,3 | 6,98 | 291,1 |
| J ₆ | 6,52 | 242,2 | 6,72 | 274,5 |
| J ₇ | 6,54 | 244,3 | 6,82 | 321,7 |

Tabela 9: Resultados dos valores de pH e condutividade para amostras de água superficial coletadas no Ribeirão da Dobrada. M: Montante; J: Jusante.

| Ponto | Seca | | Chuvas | |
|------------------|------|---|--------|---|
| | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | pH | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) |
| M _{1.1} | 6,15 | 128,1 | 6,52 | 177,3 |
| J _{1.1} | 6,75 | 128,7 | 6,78 | 198,2 |

Pelo resultado das amostras de água superficial, verificaram-se o mesmo comportamento para pH e condutividade (Tabelas 8 e 9). Dessa maneira, percebe-se a influência das águas subterrâneas no aumento dos valores de pH e condutividade nas águas superficiais, além de observar-se novamente um aumento significativo durante os períodos de chuvas.

4.2.2.2 – Concentração de cromo total em amostras de água superficial

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentados os resultados de concentração de cromo total, obtidos para as amostras de água superficial, coletadas no Córrego da Paixão e no Ribeirão da Dobrada (Figura 6).

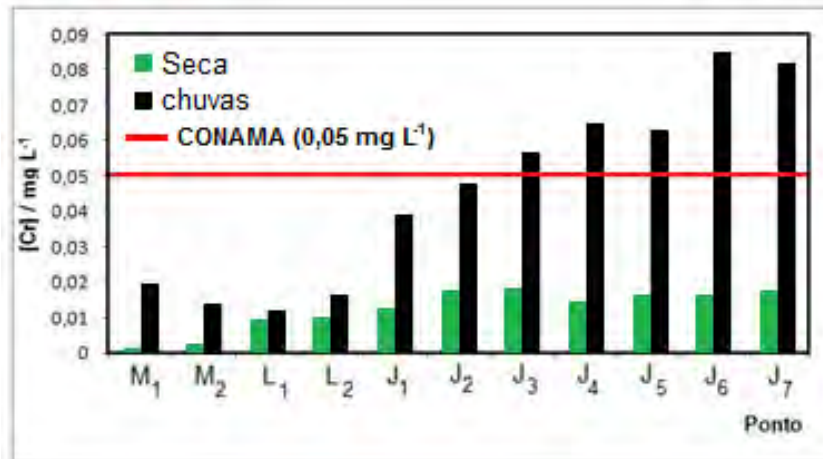


Figura 22: Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água superficial coletadas no Córrego da Paixão. M: Montante; L: Local; J: Jusante. CONAMA: valor de referência.

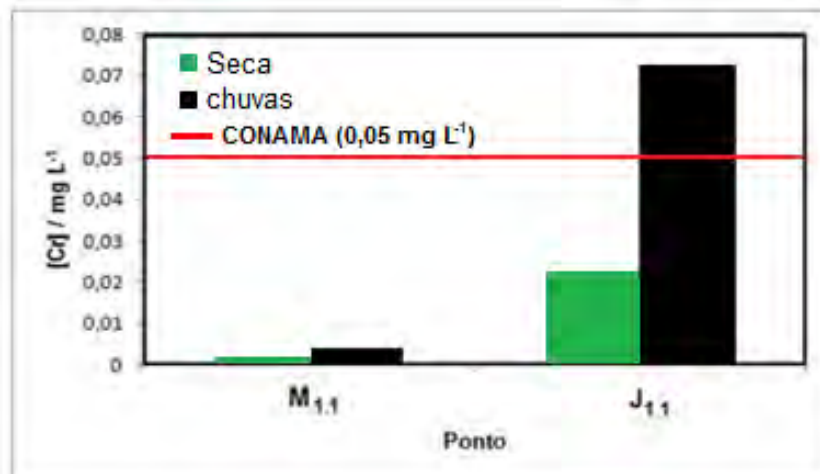


Figura 23: Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de água superficial coletadas no Ribeirão da Dobrada. M: Montante; L: Local; J: Jusante. CONAMA: valor de referência.

Para as amostras de água superficial, observa-se maiores valores de concentração de cromo total a jusante da área impactada (Figuras 22 e 23), resultado semelhante ao obtido para as amostras de água subterrânea, sendo que

todos os resultados determinados estão acima dos valores máximos permitidos pelo CONAMA 357 ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$).

4.3 – Amostras de sedimento coletadas nos corpos d'água estudados

4.3.1 – Concentração de cromo total para as amostras de sedimento de superfície coletadas no Córrego da Paixão e no Ribeirão da Dobrada em Fevereiro de 2009 (logo após chuvas) e em Agosto de 2009 (após estiagem de 20 dias)

Os resultados de concentração de cromo total, obtidos das análises de amostras de sedimento de superfície, coletadas no Córrego da Paixão e no Ribeirão da Dobrada (Figura 6), em duas épocas diferentes: uma após estiagem de 20 dias e outra logo após chuvas estão apresentadas nas Figuras 24 e 25.

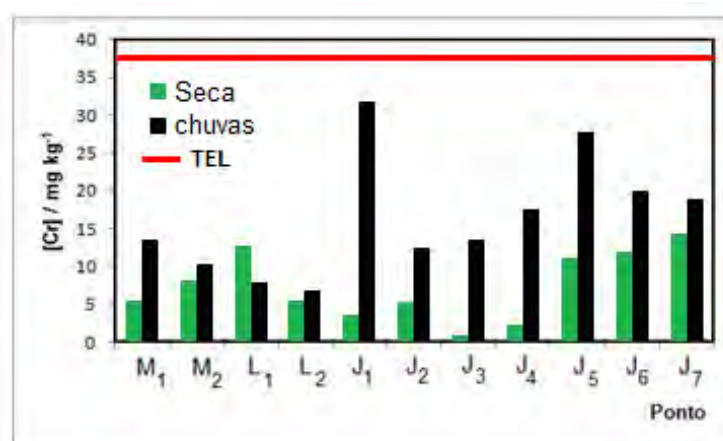


Figura 24: Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de sedimento coletadas no Córrego da Paixão. M: Montante; L: Local; J: Jusante. TEL: nível limiar de efeitos.

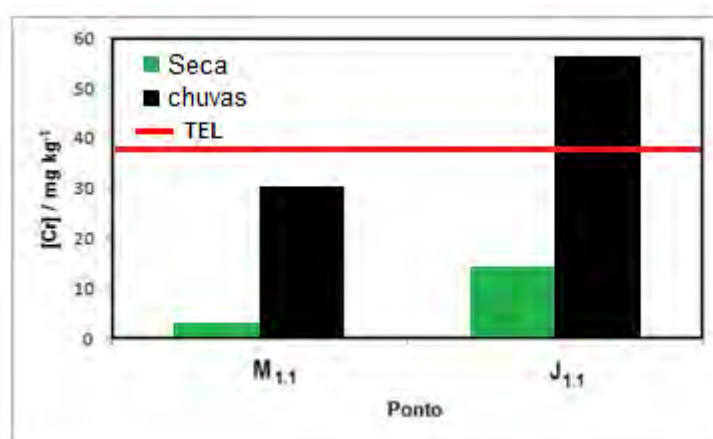


Figura 25: Resultados dos valores de concentração de cromo total, para amostras de sedimento de superfície coletadas no Ribeirão da Dobrada. M: Montante; J: Jusante. TEL: nível limiar de efeitos.

Os resultados das análises de sedimentos de superfície indicaram maiores concentrações à jusante do que a montante mostrando lixiviação do metal aportado. As abordagens descritas na literatura especializada, empregadas na avaliação da qualidade e manejo de sedimentos contaminados, fazem uso de valores guias de qualidade de sedimentos. Para crômio os valores de nível limiar de efeitos (TEL) e nível provável de efeitos (PEL) são respectivamente $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $90,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (MOZETO et al., 2006). Assim, para os sedimentos coletados no Córrego da Paixão, mesmo que os valores das concentrações de crômio a jusante estejam mais elevados que a montante (Figura 24), ainda estão abaixo do nível limiar de efeitos. Isso se deve ao fato que o Córrego da Paixão é um rio que corre encaixado, isto é, os sedimentos são carregados pelas enchentes, não funcionando como um depósito. Entretanto, no Ribeirão da Dobrada, corpo d'água que recebe as águas do Córrego da Paixão, este valor está acima do nível limiar de efeitos (Figura 25).

Com os resultados obtidos, verifica-se que realmente está ocorrendo lixiviação do crômio presente no solo para outros compartimentos.

4.4 – Resultados de concentração de crômio total para substâncias húmicas extraídas de amostras de solo, coletadas na margem direita do Córrego da Paixão

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de concentração de crômio total, obtidos das análises de substâncias húmicas, extraídas de amostras de solo, coletadas na margem direita do Córrego da Paixão (Figura 8), manancial próximo a região de descarte de aparas de couro.

Tabela 10: Resultados dos valores de concentração de crômio total, em substâncias húmicas, extraídas de amostras coletadas na margem direita do Córrego da Paixão.

| Amostras de SH | Concentração de Cr total (mg kg^{-1}) |
|----------------|--|
| Testemunho | $22,54 \pm 0,1$ |
| SH - 01 | $307,2 \pm 0,2$ |
| SH - 02 | $533,9 \pm 0,5$ |

Os teores de cromo presentes nas SH extraídas das amostras de solo coletadas dos pontos 1 e 2 indicaram elevada concentração (Tabela 10) em comparação com a amostra “testemunho” (local fora da área de influência). Ou seja, cerca de 10 e 20 vezes maiores que a concentração de cromo presente na amostra de SH testemunho.

4.5 – Caracterização das substâncias húmicas

Para realizar a caracterização das amostras de substâncias húmicas extraídas da margem direita do Córrego da Paixão, foram selecionadas duas amostras: a amostra “testemunho”, por não estar impactada e a amostra “SH – 2”, por ser a que contem maior concentração do íon metálico na sua estrutura.

4.5.1 – Análise elementar das amostras de substâncias húmicas

O conhecimento das características físico-químicas de amostras de substâncias húmicas pode fornecer informações importantes para o entendimento de suas propriedades e reatividade com espécies metálicas.

A Tabela 11 apresenta os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio e as razões atômicas H/C, C/N e C/O.

Tabela 11: Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e as razões H/C, C/N e C/O nas amostras de substâncias húmicas.

| Amostra | H (%) | C (%) | N (%) | O (%) | H/C | C/N | C/O |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Testemunho | ND | 12,14 | 3,180 | 84,68 | ----- | 3,817 | 0,143 |
| SH - 02 | 1,809 | 14,76 | 2,738 | 80,69 | 0,122 | 5,391 | 0,183 |
| ROSA, 1998 | 4,44 | 27,59 | 1,52 | 66,45 | 0,160 | 18,15 | 0,415 |

*ND: Valor inferior ao limite de detecção do equipamento. * Referência.

De acordo com STEVENSON (1994), a razão H/C está relacionada com o grau de aromaticidade das substâncias húmicas, isto é, quanto maior a razão H/C, menor o grau de aromaticidade, devido ao aumento da acidez.

Ainda segundo STEVENSON (1994), a razão C/N é uma indicativa do grau de humificação, ou seja, quanto maior a razão C/N, maior o estado de humificação do material.

A razão atômica C/O está relacionada com os teores de carboidratos das substâncias húmicas. Elevados valores dessa razão indica maior grau de humificação, devido à diminuição dos teores de carboidratos.

Quando se compara os resultados da análise elementar feita nas amostras de substâncias húmicas extraídas da margem direita do Córrego da Paixão (Tabela 11), verifica-se que a amostra SH – 2 apresenta maior razão atômica H/C, desta forma esta amostra é a mais alifática (menos aromática). Da mesma forma, esta apresenta maiores razões C/N e C/O, portanto mais humificada. Comparando esses valores com resultados da literatura observa-se que a amostra SH – 2 possui razões H/C, C/N e C/O inferiores aos normalmente encontrados para amostras de SH, ou seja, a amostra estudada é mais aromática e menos humificada que as já estudadas na literatura.

4.5.2 – Ressonância magnética nuclear de ^{13}C das amostras de substâncias húmicas

Para caracterização espectroscópica das amostras de SH extraídas de solo foram utilizadas técnicas de ressonância magnética nuclear.

A técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C com polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (RMN ^{13}C -CPMAS) é utilizada para eliminar a interação dipolar (homo e heteronuclear), fazendo a amostra rotacionar em torno de determinado ângulo, o qual é de $54^{\circ} 44'$. Além de eliminar estas interações dipolares, a técnica CPMAS também elimina anisotropias do deslocamento químico e de interações quadrupolares.

Embora a técnica de RMN ^{13}C -CPMAS, não permita identificar diretamente a estrutura das substâncias húmicas, fornece importantes informações sobre os tipos de grupos orgânicos presentes na molécula. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados referentes às porcentagens de grupos funcionais com os respectivos deslocamentos químicos, obtidos pelo espectro de RMN ^{13}C (Figura 26). Para cálculo das porcentagens dos grupos de carbono nas estruturas das SH, foram atribuídos os seguintes deslocamentos: 0 – 65 ppm: carbonos alquílicos; 65 – 110 ppm: carbonos

O-alkil; 110 – 165: carbonos aromáticos e fenólicos; 165 – 185: carbonos carboxílicos e 185 – 230: carbonos carbonílicos. As porcentagens obtidas para os carbonos alquílicos e aromáticos foram atribuídas a carbonos hidrofóbicos, enquanto as dos grupos O-alkil, carboxílicos e carbonílicos foram atribuídas a carbonos hidrofílicos. Assim, as porcentagens dos carbonos não polares e carbonos polares foram utilizadas para calcular índice hidrofóbico (HB) e índice hidrofílico (HI), respectivamente (Tabela 13).

Tabela 12: Distribuição relativa de carbono (%) em diferentes deslocamentos (ppm) das substâncias húmicas extraídas da margem direita do Córrego da Paixão da cidade de Dobrada-SP determinadas por RMN¹³C-CPMAS.

| Atribuições do tipo ¹³ C (%) / deslocamento químico (δ) | | | | | |
|--|--|-----------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
| Amostra | C Alquil Metoxil e N-alkil (0 - 65) | O alkil (65 - 110) | C aromático e C fenólico (110 - 165) | C carboxílico (165 - 185) | C carbonílico (185 - 230) |
| Testemunho | 5,7 | 23,6 | 27,2 | 23,5 | 20 |
| SH – 2 | 8,6 | 11,2 | 23,7 | 31,8 | 24,7 |

Tabela 13: Índice hidrofóbico (HB) e índice hidrofílico (HI) das amostras de SH.

| Amostra | HI | HB | HI/HB |
|------------|------|------|-------|
| Testemunho | 67,1 | 32,9 | 2,04 |
| SH – 2 | 67,7 | 32,3 | 2,09 |

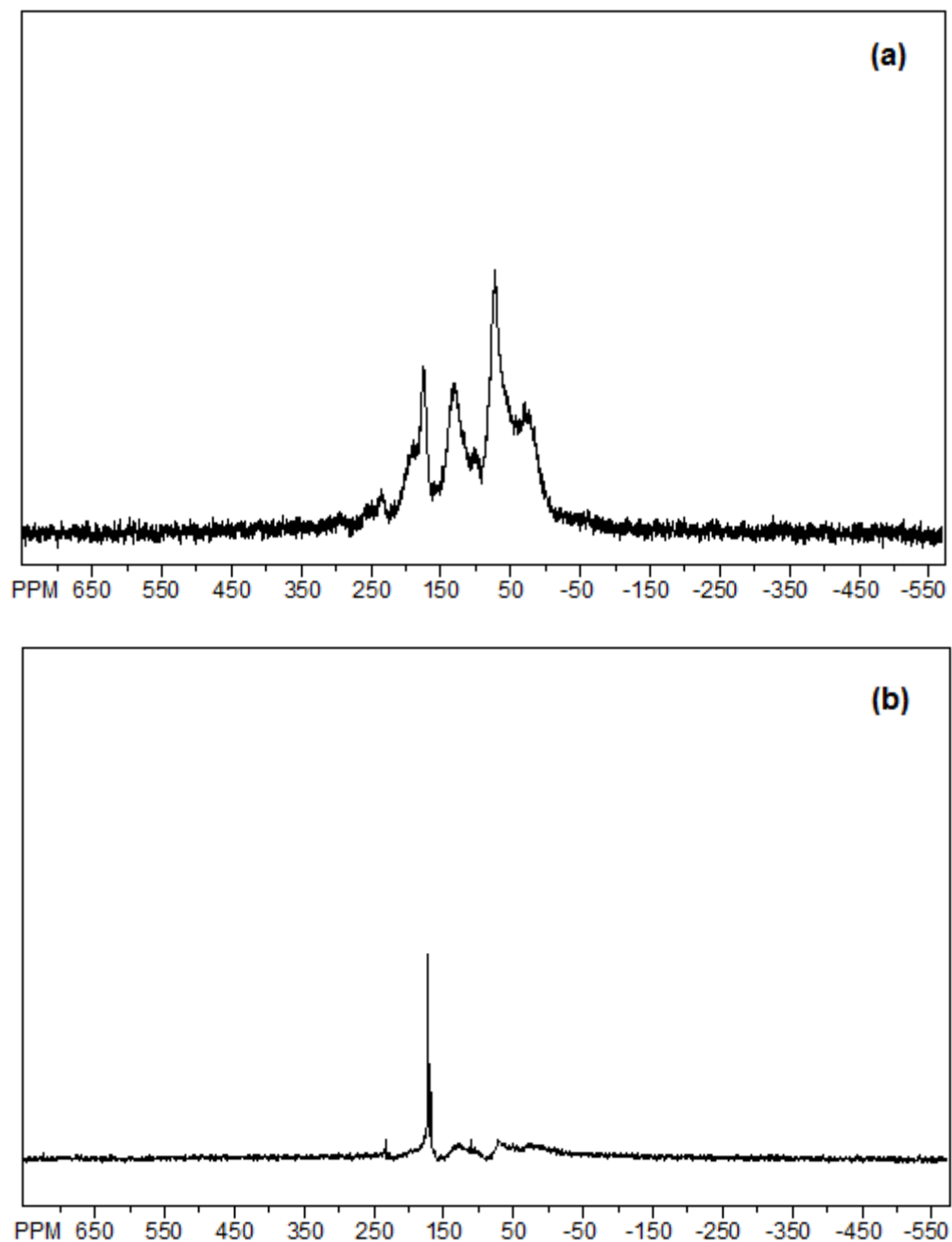


Figura 26: Espectros obtidos por RMN^{13}C -CPMAS para a amostra testemunho (a) e para a amostra SH – 2 (b), respectivamente.

Os resultados mostram diferenças significativas nos conteúdos de carbonos atribuídos aos diferentes grupos funcionais das amostras de SH analisadas. Observa-se diferença 35,32% (165 – 185 ppm) referente ao carbono carboxílico e essa diferença chega a 110,7% quando se comparam os valores dos carbonos O-alquil (65 – 110 ppm). Essas diferenças também podem estar associadas às

condições de formação das substâncias húmicas, como por exemplo, material de formação e grau de decomposição (STEVENSON, 1994).

A razão HI/HB fornece uma estimativa da capacidade das SH em interagir com compostos de diferentes polaridades. Assim, alta razão HI/HB representa maior afinidade de interação das SH com compostos de maior polaridade (PICCOLO et al., 2001). As razões obtidas para as duas amostras de substâncias húmicas foram muito semelhantes.

Ao comparar os resultados obtidos pelas análises de RMN e análises elementares para as amostras testemunho e SH – 2, nota-se que a amostra SH – 2 apresenta maior razão H/C, ou seja, menor aromaticidade, confirmada pelo menor valor obtido para C aromático. Da mesma forma, esta amostra apresenta maior razão C/O, ou seja, maior grau de humificação, confirmado pelos menores resultados obtidos para quantidade de O alquil.

4.5.3 – Capacidade de complexação das substâncias húmicas

4.5.3.1 – Capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas da amostra de solo “testemunho”

A capacidade de complexação das SH é convencionalmente expressa em mmol de metal por grama de SH e caracteriza a máxima quantidade de metais, que podem ser complexados às SH em solução aquosa. Assim, trata-se de um importante parâmetro de qualidade ambiental, pois devido a esta capacidade das SH, a disponibilidade de várias espécies para participar de reações no ambiente, incluindo metais, é minimizada.

A Figura 27 apresenta a curva traçada para a determinação da capacidade complexante entre substâncias húmicas e crômio. Ela apresenta uma mudança de inclinação e a capacidade de complexação foi obtida pela intersecção das duas seções lineares da mesma (EINAX & KUNZE, 1996).

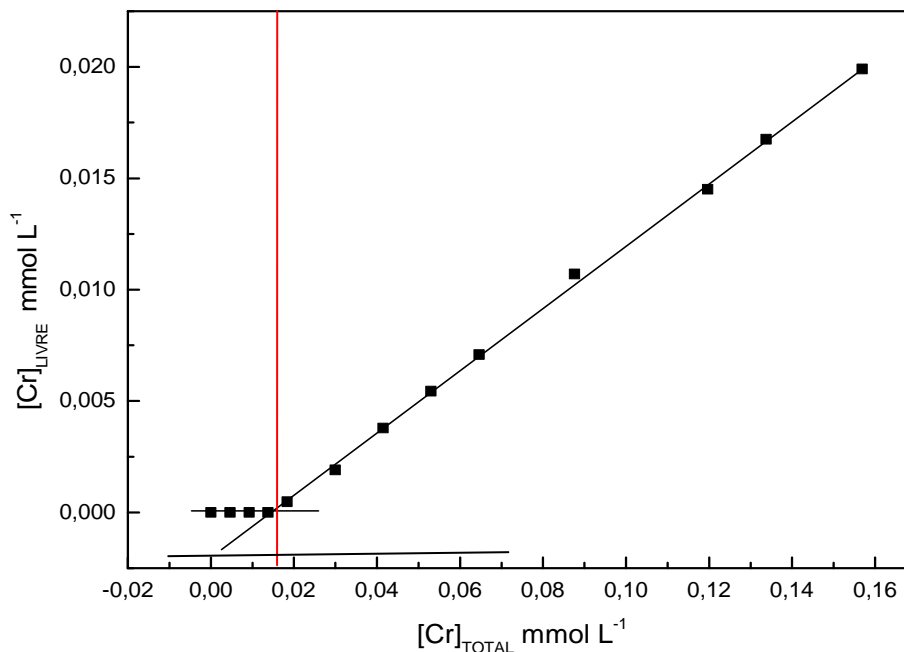


Figura 27 - Capacidade de complexação (por cromo) das substâncias húmicas extraídas de amostras de solo “testemunho” coletada na margem direita do Córrego da Paixão.

As capacidades complexantes determinadas para as SH extraídas de amostras de solo nos fornecem importantes informações quanto à afinidade das mesmas com a espécie metálica. Nos três primeiros pontos da Figura 27, não houve detecção de cromo livre nos filtrados. Ou seja, pode-se inferir que nessas concentrações o metal está sendo totalmente complexado pelas SH. A partir dessa fase, inicia-se a detecção de íons livres nos respectivos filtrados, indicando que a capacidade de formar espécies SH-Cromo foi atingida e, conseqüentemente não há mais sítios livres disponíveis para complexar cromo nas SH. Considerando a intersecção dos dois segmentos de retas da Figura 25, determinou-se que a capacidade de complexação da SH com o íon cromo é de 0,624 mmol Cr g⁻¹ de SH, ou seja, 32,45 g Cr kg⁻¹ de SH.

Considerando o valor calculado para a capacidade de complexação das SH extraídas da amostra “testemunho” com os dados da Tabela 10, pode-se inferir que as SH destes respectivos solos não estão saturadas com cromo. Ou seja, ainda dispõem de praticamente de todos os sítios livres para complexar.

Segundo PEARSON (1963), as espécies químicas podem ser classificadas como ácidos e bases “duros” e “moles” e os conceitos de “dureza” e “maciez”

ajudam a interpretar parte dos mecanismos envolvidos nas reações de complexação. A tendência de os ácidos “moles” ligarem-se às bases “moles” e a dos ácidos “duros” ligarem-se às bases “duras”, explica a forma que os elementos são encontrados na crosta terrestre. Nesta classificação existem duas classes principais: os elementos litofílicos e os elementos calcofílicos. Os elementos litofílicos são cátions duros, entre eles o magnésio, alumínio, lítio, cálcio, ferro, manganês e crômio possuindo grande afinidade por bases duras, como O^{2-} . Por outro lado os elementos calcofílicos (ácidos moles) são frequentemente encontrados em combinação com grupos aminos e cianos (bases moles) e incluem cobre, chumbo, mercúrio, zinco, cádmio, dentre outros.

Comparando o resultado obtido com dados da literatura (Tabela 14) observa-se que a capacidade complexante obtida para crômio neste estudo, corrobora com resultados obtidos também para outros cátions duros (Ca e Mg), com substâncias húmicas de característica estrutural similar à amostra em estudo. Essa maior afinidade provavelmente esta relacionada com a grande quantidade de grupos oxigenados (bases “duras”) presentes nas amostras de SH. A menor afinidade por ácidos moles (cobre, por exemplo) está associada provavelmente ao menor teor de grupos nitrogenados e ciano presente nessas SH.

Tabela 14. Capacidade complexante das substâncias húmicas extraída de amostra de solo “testemunho” coletada na margem direita do Córrego da Paixão comparadas à amostras da literatura.

| Amostras | Espécies metálicas / Capacidade complexante (mmol metal g ⁻¹ SH) | | | |
|--------------------|--|------|------|------|
| | Cr | Mg | Ca | Cu |
| Testemunho | 0,62 | --- | --- | --- |
| MENDONÇA, 2010 | --- | 0,69 | 0,61 | 0,51 |
| ROMÃO et al., 2003 | --- | --- | --- | 0,38 |

4.5.3.2 – Capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas da amostra de solo “SH – 2”

A Figura 28 apresenta a curva traçada para a determinação da capacidade complexante entre substâncias húmicas e crômio. Ela apresenta uma mudança de inclinação e a capacidade de complexação foi obtida pela intersecção das duas seções lineares da mesma (EINAX & KUNZE, 1996).

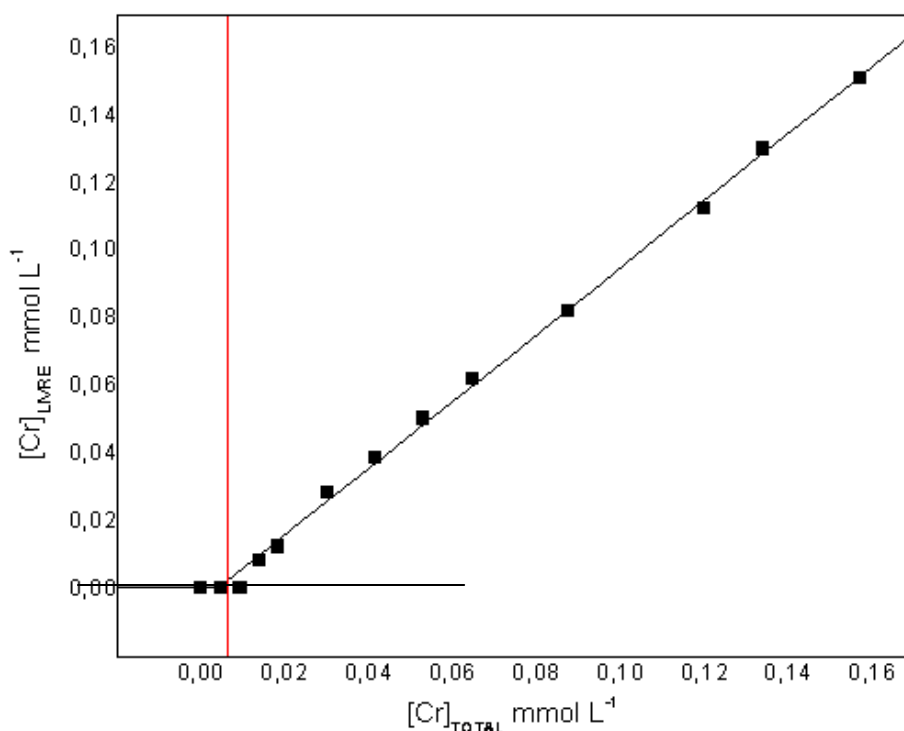


Figura 28 - Capacidade de complexação (por crômio) das substâncias húmicas extraídas de amostras de solo “SH – 2” coletada na margem direita do Córrego da Paixão.

Para a amostra SH – 2, de acordo com a Figura 28, não houve detecção de crômio livre nos filtrados dos dois primeiros pontos, ou seja, novamente nessas concentrações o metal está sendo totalmente complexado pelas SH. A partir dessa fase, inicia-se a detecção de íons livres nos respectivos filtrados, indicando que a capacidade de formar espécies SH-Crômio foi atingida e, conseqüentemente não há mais sítios livres disponíveis para complexar crômio nas SH. Considerando a intersecção dos dois segmentos de retas da Figura 28, determinou-se que a capacidade de complexação da SH com o íon crômio é de 0,249 mmol Cr g⁻¹ de SH, ou seja, 12,95 g Cr kg⁻¹ de SH.

Desta maneira, verifica-se que existe uma diferença significativa entre as capacidades de complexação dos dois pontos analisados, ou seja, a amostra impactada (SH – 2) possui um número de sítios livres muito menor do que a amostra testemunho. Entretanto, mesmo a amostra impactada ainda possui sítios livre para receber íons crômio, assim a matéria orgânica (SH) do solo ainda pode agir como barreira natural, complexando o crômio oriundo do depósito de retalhos de couro, evitando temporariamente seu aporte diretamente para o Córrego da Paixão.

5 – Conclusão

Os riscos do descarte indiscriminado de resíduos contendo metais potencialmente tóxicos ao solo estão associados principalmente ao transporte e destinação desses poluentes no ambiente. O descarte indiscriminado de resíduos de couro deve ser evitado, pois o cromo ainda é muito utilizado nesse processo industrial.

As características estruturais das SH estudadas mostraram elevado teor de oxigênio em sua estrutura, possuindo maior afinidade para complexar espécies classificadas como ácidos duros a exemplo dos íons cromo. Assim, a natureza estrutural das SH da região estudada favorece a complexação dos íons cromo introduzidos antropicamente no ambiente.

Assim, os resultados desse trabalho mostram que a matéria orgânica está exercendo uma importante função, complexando os íons cromo e agindo como uma barreira de proteção natural, minimizando temporariamente o impacto ambiental causado pela lixiviação do cromo diretamente para o Córrego da Paixão.

Entretanto, não se sabe qual foi a quantidade de cromo depositada indiscriminadamente. Logo, em função do tempo e das condições ambientais, esta quantidade pode ultrapassar a capacidade de complexação das substâncias húmicas presentes na margem direita (próximo ao local impactado) do Córrego da Paixão e neste caso, ocorrerá a contaminação por cromo do referido manancial. Mas, é importante ressaltar que pelos resultados obtidos já ocorre a contaminação das águas subterrâneas devido à mobilidade do cromo presente nos solos, verificando inclusive a influência sazonal nesta mobilidade.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. **Quím. Nova**, v. 22, n. 5, p. 661-665, 1999.
- AIKEN, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985. v. 1, cap. 5, p. 363-385.
- ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, J. A. C. Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. **Fresenius. J. Anal. Chem.**, v. 354, n. 2, p. 722-728, 1996.
- BARCELÓ, D. Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. **Analyst**, v. 116, p. 681-689, 1991.
- BLOOM, P. R.; McBRIGE, M. B.; WEAVER, R. M. Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 43, p. 488-493, 1979.
- BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach**. 2nd ed. New York: Ellis Horwood, 1990. 692 p.
- BUFFLE, J.; STAUB, C. Measurement of complexation properties of metal ion in natural conditions by ultrafiltration: measurement of equilibrium constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. **Anal. Chem.**, v. 56, n. 1, p. 2837-2842, 1984.
- BUFFLE, J.; GRETER, F. L.; HAERDI, W. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. **Anal. Chem.**, v. 49, n. 2, p. 216-221, 1977.
- BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; GRETER, F. L.; HAERDI, W. Study of the complex formation of copper(II) by humic and fulvic substances. **Anal. Chim. Acta**, v. 116, n. 1, p. 255-274, 1980.
- BURBA, P.; ROCHA, J. C.; SCHULTE, A. Cellulose TETPA: a chelating collector designed for multielement preconcentration in flow systems. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 346, p. 414-419, 1993.
- BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. **J. Anal. Chem.**, v. 351, p. 74-82, 1995.
- BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **J. Anal. Chem.**, v. 371, p. 660-669, 2001.

COMPANHIA TECNOLÓGICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo, 2002. 230 p. Disponível em: <[HTTP://www.cetesb.sp.gov.br/relatorios](http://www.cetesb.sp.gov.br/relatorios)>. Acesso em: 24 jan. 2009.

CURI, N.; LARACH, J. O. I.; KAMPF, N.; MONIZ, A. C.; FONTES, L. E. F. **Vocabulário de ciência do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 90 p.

DAVIES, G.; GHABBOUR, E. A.; STEELINK, C. Humic acids: marvelous products of soil chemistry. **J. Chem. Educ.**, v. 78, p. 125-128, 2001.

EINAX, J.; KUNZE, C. Complexation capacity of aquatic systems in dependence on different ligands and heavy metals – electroanalytical investigations and statistical evaluation. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 354, n. 1, p. 895-899, 1996.

FLORENCE, T. M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review. **Analyst**, v. 111, n. 1, p. 489-504, 1986.

HAN, F. X.; SU, Y.; SRIDHAR, M. B. B.; MONTS, D. L. Identification and characterization of heavy metal induced genes in barley leaves (*Hordeum vulgare* L.). **Plant Soil**, v. 223, p. 243-252, 2004.

HART, B. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. **Environ. Technol. Lett.**, v. 2, p. 95-110, 1981.

HAYES, M. H. B. Humic substances: progress towards more realistic concepts of structures. In: DAVIES, G.; GHABBOUR, E. A. **Humic substances: structures, properties and uses**. Cornwall: MPG Books, 1998. p. 259-267.

HOLT, M. S. Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. **Food Chem. Toxicol.**, v. 38, p. 21-27, 2000.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Quim. Nova**, v. 22, n. 1, p. 47-52, 1999.

KILDUFF, J.; WEBER, W. J. Jr. Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, n. 2, p. 569-577, 1992.

LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H. R. Differential thermal-analysis thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organicmatter. **Thermochim. Acta**, v. 200, n. 2, p. 151-158, 1992.

LU, Y.; ALLEN, E. H. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)-link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. **Water Res.**, n. 36, p. 5083-5101, 2002.

LUND, W. The complexation of metal ions by humic substances in natural waters. In: BROEKAERT, J. A. C.; GÜÇER, S.; ADAMS, F. (Ed.). **Metal speciation in the environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1990. p. 45-55.

MALCOLM, R. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. **Anal. Chim. Acta**, v. 232, p. 19-30, 1990.

MARQUES, J. C. **Caracterização química e espectroscópica de substâncias húmicas de solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 1998. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

MATHUTHU, A. S.; EPHRAIM, J. H. Calcium binding by fulvic acids studies by an ion selective electrode and an ultrafiltration method. **Talanta**, v. 40, n. 4, p. 521-526, 1993.

MORRISON, G. M. P. Trace element speciation and its relationship to bioavailability and toxicity in natural waters. In: BATLEY, G. E. (Ed.). **Trace element speciation: analytical methods and problems**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 25-41.

MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo: 2006. 224 p.

NIFANT'EVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. Y.; BURBA, P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. **Talanta**, v. 48, n. 1, p. 257-267, 1999.

NURNBERG, H. W. Voltammetric trace analysis in ecological chemistry of toxic metals. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 4, p. 853-878, 1982.

OLIVEIRA, L. C.; SERUDO, R. L.; BOTERO, W. G.; MENDONÇA, A. G. R.; SANTOS, A.; ROCHA, J. C.; CARVALHO NETO, F. S. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Quim. Nova**, v. 30, p. 274-280, 2007.

PARDO, R.; BARRADO, E.; VEJA, M.; DEBAN, L.; TASCÓN, M. L. Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. **Water Res.**, v. 28, n. 10, p. 2139-2146, 1990.

PICCOLO, A. Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. In: GHABBOUR, E. A.; DAVIES, G. (Ed.). **Humic substances versatile components of plants, soil and water**. Cornwall: Royal Society of Chemistry, 2000. p. 11-124.

PICCOLO, A.; CONTE, P.; COZZOLINO, A. Chromatographic and spectrophotometric properties of dissolved humic substances compared with macromolecular polymers. **Soil Sci.**, v. 166, p. 174-185, 2001.

PROCTOR, D. M.; FINLEY, B. L.; HARRIS, M. A.; PAUSTENBACH, D. J.; RABBE, D. **Chromium in soil: perspectives in chemistry, health and environmental regulation.** New York: Lewis, 1997. 797 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas.** São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 138 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** Porto Alegre: Bookman, 2004. 115 p.

ROCHA, J. C.; SENE, J. J.; BURBA, P.; KLOCKOW, D. Interaction of mercury(II) with humic substances from the River Negro (Amazonas State, Brazil) by means of an ion exchange procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 79-84, 1997.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, E.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. Multi-method study on aquatic humic substances from the "Rio Negro" – Amazona State, Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10, p. 169-175, 1999.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (River Negro) – a possible processo f the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 1, p. 551-559, 2000.

ROMÃO, L. P. C.; CASTRO, G. R.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; PADILHA, P. M.; SILVA, H. C. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 375, n. 8, p. 1097-1100, 2003.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, 2000.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, E. A flow procedure for extraction and fractionation of humic substances from soils. In: SWIFT, R. S.; SPARK, K. M. **Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters.** New York: Internation Humic Substances Society, 2001. p. 41-46.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M.; ZARA, L. F.; SANTOS, A. Oxidação das substâncias húmicas de turfa durante o processo de extração alcalina. Estudo espectroscópico na região do infravermelho e do visível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 27., 1998, Natal. **Anais...** Natal, 1998. v. 47, p. 25-28.

ROSA, A. H.; OLIVEIRA, L. C.; BELLIN, I. C.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C.; DIAS FILHO, N. L. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. **Thermochim. Acta**, v. 433, n. 2, p. 81-86, 2005a.

ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D. M. B. P. Multimethod study of the degree of humification of humic

substances extractes from different tropical soils profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v. 127, n. 2, p. 1-10, 2005b.

ROSIAS, M. F. G. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 148 p.

SANTOS, A. **Interações entres espécies metálicas e substâncias húmicas extraídas de solo da micro bacia de drenagem no reservatório de captação de águas Anhumas – Araraquaras-SP**. 2003. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SANTOS, A.; BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; BELLINI, I. C.; ROCHA, J. C.; MENDONÇA, A. G. R. Interaction between humic substances and metallic íons: a study of the selectivity of humic substances and their possible therapeutic application. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, p. 824-830, 2007.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Three dimensional models for humic acids and soil organic matter. **Naturwissenschaften**, v. 82, n. 2, p. 487-498, 1995.

SEIN, L. C.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, n. 3, p. 546-552, 1999.

SERUDO, R. L.; OLIVEIRA, L. C. ; ROCHA, J. C.; PATERLINI, W. C.; ROSA, A. H. ; SILVA, H. C. ; BOTERO, W. G. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, v. 138, n. 1, p. 229-236, 2007.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. **Cadernos de referência ambiental**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. 121 p.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley, 1991. 387 p.

STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. **Humus chemistry**. New York: Wiley & Sons, 1982. p. 26-53.

STEVENSON, F. J. **Cycles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York: John Wiley, 1985. 380 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition and reaction**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1994. 460 p.

SUFFET, I. H.; MacCARTHY, P. **Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. 838 p.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Maddison: SSSA, 1996. p. 1011-1069.

THOMAS, F. ; MASON, A.; BOTTERO, J. Y. ROUILLER, J.; MONTIGNY, F.; GENEVRIER, F. Aluminum(III) speciation with hydroxyl carboxylic acids. 27Al NMR Study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 2511-2516, 1993.

THURMAN, E. M. Humic substances in groundwater. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. (Ed.). **Humic substances in soil, sediments and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 87-104.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Elimination of adsorption effects in gel permeation chromatographic of humic substances. **Anal. Chim. Acta**, v. 256, n. 5, p. 81-86, 1992.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper(II) by soli-derived humic and fulvic acids. **Anal. Chim. Acta**, v. 279, p. 221-223, 1993.

TSCHÖPEL, P.; KOTZ, L.; SHULZ, W.; VEBER, M.; TÖLG, G. Zur Ursache und Vermeidung systematischer fehler bei elementbestimmungen in wäßrigen lösungen im ng/ml - und pg/ml. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 302, n. 3, p. 1-14, 1980.

TUSCHALL, J. R. Jr.; BREZONIK, P. L. Application of continuous-flow ultrafiltration and competing ligand/differential spectrophotometry for measurement of heavy metal complexation by dissolved organic matter. **Anal. Chim. Acta**, v. 149, p. 47-58, 1983.

VAN DEN BERGH, J.; JAKUBOWSKI, B.; BURBA, P. Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. **Talanta**, v. 55, n. 1, p. 587-593, 2001.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3th ed. Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941 p.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: the better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 294 p.

WERSHAW, R. L. Model for humus in soil and sediments. **Environ. Technol.**, v. 27, n. 1, p. 814-816, 1993.

WING, R. K.; FASSEL, V. A.; PETERSON, V. J.; FLOYD, M. A. **Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry an atlas of spectral information**. Amsterdam: Elsevier, 1985. 327 p.