

REGINA DE CARVALHO OLIVEIRA

**CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR ALGUNS  
RESÍDUOS DE CURTUME**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

O48c  
2008

Oliveira, Regina de Carvalho, 1976-  
Contaminação do solo por alguns resíduos de curtume /  
Regina de Carvalho Oliveira. – Viçosa, MG, 2008.  
xiii, 137f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Jaime Wilsom Vargas de Mello.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui Bibliografia.

1. Solos - Poluição. 2. Solos - Conservação. 3. Solos -  
Teor de metais pesados. 4. Curtumes - Eliminação de  
resíduos. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 631.4

REGINA DE CARVALHO OLIVEIRA

**CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR ALGUNS  
RESÍDUOS DE CURTUME**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 29 de fevereiro de 2008.

---

Prof<sup>a</sup> Maria Eliana Lopes  
Ribeiro de Queiroz

---

Prof<sup>a</sup> Maria Betânia Galvão  
dos Santos Freire

---

Prof. Walter Antônio Pereira Abrahão  
(Co-Orientador)

---

Prof. Raphael Bragança  
Alves Fernandes

---

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello  
(Orientador)

**Primeiramente, a Deus, por me iluminar nesta caminhada.**

**Aos meus pais João (*in memoriam*) e Julieta (*in memoriam*), fonte de incentivo, apoio e, principalmente, de ensinamentos de honestidade, luta e perseverança.**

**Aos meus irmãos Reginaldo e Carlos Henrique, exemplos de companheirismo e amizade.**

**E aos meus grandes amigos Leônidas Passos e Paulo César Gomes (*in memoriam*), fonte de estímulo para o início desta caminhada.**

**... a quem dedico esta realização!**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais João e Julieta (*in memoriam*), pelo constante apoio, estímulo e exemplo de vida.

Ao meu orientador Professor Jaime Wilson Vargas de Mello, pela orientação, paciência e pela amizade.

Ao Professor Walter Antônio Pereira Abrahão, pela atenção e pelas valiosas sugestões.

Ao Professor Ivo Ribeiro da Silva, pela atenção prestada e pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca Raphael Bragança Alves Fernandes, Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Maria Betânica Galvão dos Santos Freire, pelas sugestões e críticas na correção da tese.

Ao Professor Liovando Costa Marciano, pela amizade e atenção durante o curso.

Ao meu namorado Marcos, pelo apoio, pelo carinho e pela paciência.

À minha família, em especial aos meus irmãos: Reginaldo e Carlos Henrique; às minhas tias Aparecida, Marta e Lúcia; e às minhas primas Aline e Adriana, pela amizade, pelo apoio e pela compreensão que sempre tiveram durante a minha caminhada, sendo meu porto seguro.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas; e ao Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela oportunidade concedida e pelo apoio financeiro.

À Iracema Castanon Alves, a quem tenho um agradecimento especial, em virtude da sua dedicação, colaboração e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos estagiários Tatiana, Lauro, Natália e Sara pela ajuda durante a execução deste trabalho.

Aos meus colegas de curso especialmente: Karina, Ítalo, Eulene, Augusto, Rodiney, Jucimar, Mauro, Cristiane, Fabrício, Eliane, Roseli, Paloma, Edigley, Admilson, Rubens e Beno pelo convívio agradável durante o curso.

À querida família que fiz aqui em Viçosa, grandes amigos que com certeza vão deixar saudades: Emanuelle, D. Fátima, Simone, Luana, Alice, Daniela, Welson, Julberto, Lutércia, Lúcia, Pedro, Nilza, André, Eliane, Larisse, Juliana, Fernanda, Carol, Walcrislei, Cláudio, Ana Paula e tia Gine, pela força e compreensão.

Aos demais professores e colegas da Pós-Graduação do Departamento de Solos, que pela amizade e pelo incentivo, contribuindo para que este trabalho se tornasse realidade.

Aos funcionários do DPS/UFV Geraldo Robésio, Carlinhos, Cardoso, Beto, Janilson, Bráz, João Milagres, Cláudio, Fabinho, Carlos, Ciro, Luciana, Sônia, Tatiana, Sandra e Vicente pela amizade, pelo convívio agradável e pela ajuda durante a execução deste trabalho.

E a todos que, de alguma forma, tiveram sua parcela de ajuda na realização desta pesquisa.

Muito Obrigada!!!

## SUMÁRIO

	Página
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xii
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
CAPÍTULO 1 .....	3
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE COURO.....	3
RESUMO .....	3
1. INTRODUÇÃO .....	5
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	7
2.1. A indústria do couro nos cenários nacional e estadual .....	7
2.2. Processamento do couro.....	9
2.3. Teores de Nutrientes em Resíduos de Curtume .....	14
2.4. Teores de Cr nos Resíduos de Curtume .....	16
2.4.1. Métodos de Separação e Especificação do Cromo.....	18
2.5. Identificação de Compostos Orgânicos dos Resíduos de Curtume.....	20
2.6. Fracionamento químico da matéria orgânica presente nos resíduos de curtume .....	22
3. HIPÓTESES.....	24
4. OBJETIVOS .....	25

	Página
5. MATERIAL E MÉTODOS .....	26
5.1. Coleta dos resíduos da indústria de couro.....	26
5.2. Análises físico-químicas dos resíduos de curtume.....	28
5.2.1. Determinação do pH e condutividade elétrica .....	28
5.2.2. Teor de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis no resíduo líquido (resíduo 2).....	29
5.2.3. Determinação do potencial de neutralização (PN).....	31
5.2.4. Determinação da granulometria e da eficiência relativa do resíduo.....	31
5.2.5. Teores de Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn e Fe extraídos nos resíduos pelo extrator Mehlich-1 .....	32
5.2.6. Teores de Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn e Fe extraídos nos resíduos pelo extrator Mehlich-3 .....	32
5.2.7. Teores totais de Ca, Mg, K, Mn, Zn, Co, Cu, Fe, Cr, S, P, Cd, Pb e Na nos resíduos pelo Método USEPA 3051 .....	33
5.2.8. Extração, separação e determinação de Cr nos resíduos.....	33
5.2.8.1. Teores de Cr extraído por KCl e H <sub>2</sub> O .....	33
5.2.9. Separação e quantificação de Cr(III) e Cr(VI).....	34
5.2.9.1. Preparo do padrão, solução eluente e do reagente pós-coluna utilizados na análise por cromatografia de íons.....	34
5.2.9.2. Equipamentos e acessórios utilizados na cromatografia de troca iônica.....	34
5.2.10. Determinações de C e N nos resíduos.....	35
5.2.11. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias orgânicas	36
5.2.12. Identificação de compostos orgânicos através de espectroscopia do Infravermelho (IV).....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
6.1. pH, poder de neutralização, teores de sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e eficiência relativa dos resíduos.....	38
6.2. Teores “totais” de Ca, Mg, K, S, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Na e Cr nos resíduos de curtume .....	41

	Página
6.3. Teores de cromo, ferro, manganês, chumbo, zinco, cádmio e níquel nos resíduos após a extração com Mehlich-1, Mehlich-3, KCl 1 mol L <sup>-1</sup> e água.....	43
6.4. Especificação do cromo .....	46
6.5. Teores de C e N nos resíduos de curtume .....	49
6.6. Identificação dos grupos funcionais dos compostos presentes nos resíduos de curtume por espectroscopia no IV .....	52
7. CONCLUSÃO .....	57
8. REFERÊNCIA .....	59
CAPÍTULO 2.....	69
CONTAMINAÇÃO DE SOLO E AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE COURO APLICADOS AO SOLO ..	69
RESUMO .....	69
1. INTRODUÇÃO .....	71
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	72
2.1. Cromo em solos .....	72
2.2. Degradação de resíduos de curtume.....	73
3. HIPÓTESES.....	75
4. OBJETIVOS .....	76
5. MATERIAL E MÉTODOS .....	77
5.1. ETAPA 1: Avaliação de solos com resíduos de curtume aplicados por mais de 10 anos .....	77
5.1.1. Descrição da área e coleta de amostras de solo.....	77
5.1.2. Preparo e caracterização química das amostras de solo.....	78
5.1.3. Determinação dos teores de Cr .....	80
5.1.4. Determinações do carbono orgânico total e nitrogênio total do solo.....	80
5.1.5. Fracionamento de substâncias húmicas .....	81
5.1.6. Identificação de compostos orgânicos através de Espectroscopia do Infravermelho (IV).....	81
5.2. ETAPA 2: .....	82

	Página
5.2.1. Avaliação da mineralização de resíduos da indústria de couro aplicados ao solo .....	82
5.2.2. Fracionamento da matéria orgânica do solo incubado com resíduos de curtume .....	85
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	86
6.1. ENSAIO 1 .....	86
6.1.1. Teores de cromo nos solos .....	86
6.1.2. Teores de C e N nas frações húmicas do solo contaminado .....	88
6.1.3. Identificação de compostos orgânicos através de Espectroscopia do Infravermelho (IV).....	90
6.2. Ensaio 2.....	93
6.2.1. Avaliação da degradação dos resíduos.....	93
6.2.2. Fracionamento da matéria orgânica do solo incubado com resíduos de curtume .....	96
7. CONCLUSÕES .....	98
8. REFERÊNCIAS.....	99
CAPÍTULO 3.....	103
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO E MOBILIDADE DO CROMO .....	103
RESUMO .....	103
1. INTRODUÇÃO .....	105
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	106
2.1. Formas do Cr no solo .....	106
2.2. Minerais no solo.....	108
2.3. Retenção e mobilidade do Cr no solo .....	108
3. HIPÓTESES.....	110
4. OBJETIVOS .....	111
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	112
5.1. Amostras de solo e minerais .....	112
5.2. Ensaio de adsorção.....	114
5.2.1. Capacidade máxima de adsorção de cromo (CMACr) .....	114
5.2.1.1. Cromo remanescente.....	114

	Página
5.2.1.2. Isotermas de adsorção .....	115
5.3. Ensaio de mobilidade do Cr em solos .....	117
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	121
6.1. ENSAIO 1: ADSORÇÃO DE Cr .....	121
6.1.1. Isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich.....	121
6.2. Ensaio 2: mobilidade do Cr.....	127
6.2.1. Avaliação do pH em percolados coletados em dois Latossolos de textura distinta.....	127
6.2.2. Avaliação dos teores de Cr em percolados coletados em dois Latosolos de textura distinta.....	130
7. CONCLUSÕES .....	134
8. REFERÊNCIAS.....	135

## RESUMO

OLIVEIRA, Regina de Carvalho, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Contaminação do solo por alguns resíduos de curtume.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-Orientadores: Walter Antônio Pereira Abrahão e Maria Eleonora D. P. Carneiro.

Em razão da elevada carga orgânica e de nutrientes na composição dos resíduos de curtumes, sua utilização na agricultura, em especial para as pequenas empresas, apresenta-se como uma alternativa provisória para a reciclagem desses resíduos. No entanto, a presença de elementos tóxicos como sódio e cromo, entre outros elementos, geralmente contidos nos resíduos de curtume, pode proporcionar impactos negativos ao meio ambiente. Nesse sentido, este estudo foi desenvolvido no intuito de: (i) caracterizar a composição química de alguns resíduos de curtume, (ii) caracterizar quimicamente amostras de solo contaminadas com resíduos de curtume por mais de 10 anos, além de avaliar a degradação de resíduos de curtume quando adicionados aos solos em condições ambientais controladas e (iii) avaliar a capacidade máxima de adsorção e mobilidade do cromo em solos. Quatro tipos de resíduos foram amostrados: resíduo 1 (SR), resíduo 2 (LL/SGP), resíduo 3 (LS/SGP) e resíduo 4 (LS/TC) em microrregiões de Minas Gerais. Todos os resíduos apresentaram altos teores totais de Ca, Mg, S, N e C, indicando seu uso potencial como fonte de nutrientes para as plantas. Por outro lado, os elevados teores de Cr encontrados nos resíduos bem como a presença de Cr na forma hexavalente não

recomenda sua utilização. Amostras compostas (n=5) de um Argissolo Vermelho Amarelo antropizado nas profundidades 0-2 e 0-30 cm, no Município de São Gonçalo do Pará, MG foram usadas para avaliar a contaminação no local. Para o ensaio de degradação dos resíduos, sob condições ambientais controladas, foi utilizado um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) distrófico argiloso, incubado com resíduo de curtume e sais de Cr p. a. O solo coletado na área de descarte apresentou quantidades expressivas de resíduos, o que proporcionou elevadas concentrações de C, N, Cr tanto na profundidade de 0-2 cm quanto na profundidade de 0-30 cm. Os teores de Cr obtidos pelo método EPA-3051 se encontram acima do valor de intervenção ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Apesar destes resíduos de curtume apresentarem alto conteúdo de C e terem baixa relação C/N, os valores de  $\text{CO}_2$  emanados dos solos incubados com os resíduos, os teores de C e N na maior parte da fração húmica e os espectros de FTIR dos solos contaminados na profundidade de 0-2 e 0-30 cm sugerem que a matéria orgânica (MO) dos resíduos de curtume é constituída, predominantemente, por compostos recalcitrantes. Além disto verificou-se que, de modo geral, os valores de C- $\text{CO}_2$  parecem ter relação direta com os valores da relação IH (índice de hidrofobicidade), C-ácido húmico e C-ácido fúlvico dos resíduos de curtume do que propriamente com os teores de Cr nos resíduos. No ensaio de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) utilizou sais p.a aplicados em solos e minerais sintéticos (gibbsita e hematita). A mobilidade de Cr(III) e Cr(VI) foram avaliadas em colunas de solo preenchidas com dois tipos de solo (um com textura argilosa e o outro com textura franco arenosa) tratadas com resíduos de curtume (resíduo 1-SR, resíduo 2-LL/SGP, resíduo 3-LS/SGP, resíduo 4-LS/TC) e sais p.a ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). As colunas foram lixiviadas 14 vezes, uma vez por semana com água deionizada. O volume total de água aplicado nas colunas foi de aproximado de 1.300 mm. Os dados de adsorção ajustaram-se adequadamente aos modelos de Langmuir e Freundlich, tanto para o Cr na forma tri quanto hexavalente. A aplicação de Cr trivalente provocou decréscimo nos valores de pH dos lixiviados em ambos os solos, por outro lado, o pH aumentou com a aplicação de Cr hexavalente. A aplicação dos resíduos da indústria de couro não contribuiu para o aumento da mobilidade de Cr nas colunas de solo. Pelo contrário, a lixiviação de Cr, foi menor, para os tratamentos com os resíduos em relação à testemunha.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Regina de Carvalho, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2008. **Soil Contamination with some tannery residues.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-advisers: Walter Antônio Pereira Abrahão and Maria Eleonora D. P. Carneiro.

Due to the high organic contents and nutrients presence in tannery residues its use in agriculture, specially to small companies, it is a provisory alternative to recycle them. However, the presence of toxic elements such as sodium and chromium, commonly present in tannery residues, may have negative impact on the environment. In this context, this work was carried out aiming to: (i) characterize the chemical composition of tannery residues; (ii) characterize soil samples from disposal sites of tannery residues for more than 10 years, as well as evaluate the degradation of tannery residues when added to soils in controlled environmental conditions; (iii) evaluate the Cr adsorption and mobility in soils. Four types of residues were sampled from microregions of Minas Gerais: residue 1 (SR), residue 2 (LL/SGP), residue 3 (LS/SGP) and residue 4 (LS/TC). High total contents of Ca, Mg, S, N and C were found in all residues, indicating its potential use as nutrient source for plants. On the other hand, high Cr contents, as well as the presence of hexavalent chromium, do not recommend its use. Soil samples (n=5) of a anthropic Red-Yellow Argisol, collected at depths 0-2 and 0-30 cm, in the municipality of São Gonçalo do Pará – MG, were used to evaluate contamination of disposal sites. For the residue

degradation assay, under controlled environmental conditions, a dystrophic loamy Red yellow Latosol (LVA), were incubated with tannery residues and chromium high purity salts. Soil collected at the disposal area showed considerable amounts of residues, providing high concentrations of C, N and Cr, at both depths, 0-2 cm and 0-30 cm. Cr contents obtained by the EPA-3051 method were above the intervention value for soils from polluted areas ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ). In spite of high C contents and low C/N ratios,  $\text{CO}_2$  evolution from soils incubated with residues, C and N contents in most of the humine fraction and FTIR spectra of contaminated soils, at 0-2 and 0-30 cm depth, confirmed that the organic matter (MO) of tannery residues consists mainly of recalcitrant compounds. In addition, C- $\text{CO}_2$  evolution seemed to be more related with values of IH ratio (hydrophobicity index), C-humic acid and C-fulvic acid of tannery residues than with their Cr contents. The higher C content present in the fulvic acid fraction (C-fraction fulvic acid), the higher was the degradation rate of the residue added to soil. Adsorption of Cr(III) and Cr(VI) was performed with  $\text{CrCl}_3$  and  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  solutions added to soils and synthetic minerals (gibbsite and hematite). The mobility of Cr(III) and Cr(VI) was evaluated in soil columns, filled with two soil types (loamy and sandy texture) treated with tannery residues (residue 1 - SR, residue 2 - LL/SGP, residue 3 - LS/SGP and residue 4 - LS/TC) and salts p.a. ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Columns were leached 14 times, once a week, with deionized water. The total volume of water applied to the columns was approximately 1.300 mm. Adsorption data fitted to the Langmuir and Freundlich models suitably for both tri and hexavalent states. Application of trivalent Cr caused a decrease in the pH values of leachings in both soils, but pH increased with application of hexavalent Cr. The use of leather industry residues did not contribute to increase in Cr mobility of the soil columns. On the contrary, Cr leaching was lower in treatments with residues than in the control.

## INTRODUÇÃO GERAL

Estimativas do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) evidenciaram que a fabricação de couro no Brasil tem relevância socioeconômica, ocupando um lugar de destaque em nível mundial. O país é o quinto maior produtor de couros bovinos, perfazendo entre 10 e 11% da produção total mundial. O Estado de Minas Gerais contribui com uma parcela significativa, ou seja, cerca de 10% da produção nacional (SANTOS *et al.*, 2002).

Apesar do crescente aumento de incentivos por parte do governo federal para o setor, a destinação final da grande quantidade de resíduos de curtume gerada pela indústria de processamento e transformação ainda deixa a desejar. Isso tem grande relevância ambiental, pois o processo de industrialização do couro se caracteriza por ser altamente poluidor, empregando produtos tóxicos e grande quantidade de água nos processos produtivos, além de energia. Além do mais, infelizmente, os resíduos gerados durante o processamento do couro ainda são abandonados em corpos d'água, aterros industriais ou, mesmo, em lixeiras clandestinas sem qualquer tipo de tratamento.

Muitos projetos que tratam da questão são direcionados ao desenvolvimento de produtos e processos mais adequados do ponto de vista ambiental no processamento do couro. Entre as alternativas propostas, destacam-se a recuperação ou substituição de insumos químicos, os processos de auto-esgotamento dos produtos utilizados e o reaproveitamento dos resíduos. Entretanto, entre os diversos métodos disponíveis para reutilização de resíduos de couro, muitas vezes são utilizados

tratamentos drásticos, processos químicos e termoquímicos, agregando pouco valor ao material final, além de resultar em problemas secundários e poluição atmosférica quando os resíduos são incinerados (MU *et al.*, 2003).

Em razão da elevada carga orgânica e de nutrientes na composição dos resíduos de curtumes, sua utilização na agricultura, em especial para as pequenas empresas, apresenta-se como uma alternativa provisória com o intuito de reduzir ou evitar o descarte desses resíduos no ambiente, além de transformá-los em insumo agrícola.

Para garantir, no entanto, que o uso agrícola de qualquer resíduo orgânico ou mineral, seja realmente benéfico e ambientalmente seguro, normas regulamentadoras específicas vigoram em diversos países. No Brasil, destaca-se a norma da ABNT, cujo texto normativo da NBR 10.004 – Anexo B (2004), classifica os resíduos de curtume como substâncias que causam riscos potenciais ao meio ambiente e aos seres vivos, devido à presença de Cr. De acordo com a norma, os resíduos de curtume curtidos com cromo são considerados perigosos, Classe I. Portanto, independentemente do teor de Cr, a sua utilização agrícola em solos é proibida. Não obstante, na Itália resíduos de couro curtido com cromo (III) convertidos em farinha de couro são aceitos como fertilizantes ricos em nitrogênio orgânico e regulamentados através da Diretiva Italiana nº 748, devido à ótima resposta agrônômica (CIAVATTA; GESSA, 1997).

O Cr pode apresentar vários estados de oxidação, com propriedades físico-químicas e biológicas que diferem drasticamente. Nesse sentido, acredita-se que dados sobre a composição química dos resíduos e, em especial, a forma em que o Cr é encontrado nos resíduos são essenciais para avaliar a dinâmica e mobilidade do Cr quando esses resíduos são adicionados ao solo.

Este trabalho, portanto, parte do princípio de que estudos sobre a taxa de mineralização dos resíduos e a dinâmica das formas de Cr, quando adicionados ao solo, são informações relevantes para avaliar o potencial de utilização agrícola dos resíduos da indústria de couro.

Esta tese é composta por três capítulos: no primeiro o foco é a caracterização de resíduos da indústria de curtume, o segundo aborda a contaminação de solos e avaliação da mineralização de resíduos da indústria de couro aplicados ao solo e o terceiro aborda a avaliação da capacidade máxima de adsorção e mobilidade do cromo em solos.

## **CAPÍTULO 1**

### **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE COURO**

#### **RESUMO**

A qualidade de determinado resíduo para uso em solo está normalmente relacionada com a composição química do material, especialmente os teores de nutrientes, substâncias tóxicas e suas inter-relações. No caso dos resíduos de curtume, esses teores seriam de macronutrientes (N, P, Ca, Mg, S), cromo, sódio e compostos orgânicos, entre outros. O alto conteúdo de nutrientes dos resíduos pode ser responsável por altas taxas de decomposição e liberação de nutrientes para o solo, favorecendo o crescimento e a atividade dos organismos vivos. No entanto, a presença de elementos tóxicos como sódio e cromo, entre outros elementos, geralmente contidos nos resíduos de curtume, pode proporcionar impactos negativos ao meio ambiente. Diante do exposto, foi realizado este trabalho, com os objetivos de: (i) caracterizar os resíduos de curtume quanto aos teores de macronutrientes (Ca, Mg, S, N), C, micronutrientes (Fe, Zn e Mn) e alguns elementos potencialmente tóxicos (Cr, Cd, Pb e Na); (ii) separar e quantificar as espécies de Cr(VI) e Cr(III) em alguns resíduos de curtume utilizando a cromatografia de troca iônica com detecção no ultravioleta; e (iii) caracterizar a matriz orgânica em alguns resíduos de curtume, quanto à natureza dos grupos funcionais dos compostos orgânicos presentes

nos resíduos (por espectroscopia de infravermelho) e quanto aos teores de C associados às substâncias húmicas, fazendo inferência sobre o grau de humificação dos resíduos e suscetibilidade destes à decomposição quando adicionados ao solo. Neste estudo, quatro tipos de resíduos foram amostrados: resíduo 1 (SR), resíduo 2 (LL/SGP), resíduo 3 (LS/SGP) e resíduo 4 (LS/TC) em microrregiões de Minas Gerais. De modo geral, altos teores totais de Ca, Mg, S, N e C foram encontrados em todos os resíduos, indicando seu uso potencial como fonte de nutrientes para as plantas. No entanto, os elevados teores de Cr encontrados nos resíduos, bem como a presença de Cr em ambas as formas (tri e hexavalente), não recomendam sua utilização. A espectroscopia de infravermelho permitiu identificar nos resíduos, a presença de grupos funcionais constituintes de aminoácidos, carboidratos, ácidos graxos e carbonatos, entre outros. Os teores de SH (substâncias húmicas) foram variáveis nos resíduos o que fornece mais uma vez uma idéia da complexidade e variabilidade da composição química dos resíduos estudados. Considerando o índice de humificação (IH) e a razão de humificação (RH) de 19% e 28% para separar materiais decompostos daqueles ainda suscetíveis à decomposição, todos os resíduos de curtume estudados (resíduo 1 - SR, resíduo 2 - LL/SGP, resíduo 3 - LS/SGP e resíduo 4 - LS/TC) podem ser classificados como resíduos ainda não completamente humificados.

## 1. INTRODUÇÃO

O processamento do couro consiste em transformar a pele animal que passa por processos de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário e outros artigos. Nesse processamento, apenas 30 a 35% da pele bruta úmida e salgada é potencialmente convertida em couro. O restante da pele, juntamente com o excesso de produtos químicos e o enorme volume de água utilizado, é constituinte dos resíduos sólidos e dos efluentes líquidos. Esses resíduos contêm uma grande quantidade de cromo (Cr), sulfetos e outros compostos inorgânicos e orgânicos, que podem contaminar o ambiente.

O Cr é um elemento que possui vários estados de oxidação; no entanto, as formas de Cr(VI) e Cr(III) são mais comuns no meio ambiente. Essas formas de Cr possuem propriedades físico-químicas, reatividades química e bioquímica diferentes, e à proporção que ocorrem dependem fundamentalmente do pH e do Eh do meio (KOTÁS; STASICKA, 2000). O Cr(III) é a forma mais estável no solo, apresentando baixa solubilidade e mobilidade. É considerado um nutriente essencial para alguns seres vivos, potencializando a ação de insulina, com ingestão diária recomendada de 50-200  $\mu\text{g dia}^{-1}$  para o homem (ANVISA – BRASIL, 1998). Já o Cr(VI) possui alta solubilidade e mobilidade no solo, sendo tóxico e mutagênico para os animais superiores, plantas e microrganismos. Este assume posição de destaque (18º lugar) dentro da lista de substâncias tóxicas consideradas prioritárias para o controle nos EUA (ATSDR, 2000; LEE, 1991; GREENWOOD; EARNSHAW, 1989).

Apesar dos vários estudos sobre uso de resíduos advindos da indústria do couro como fertilizantes, esses resíduos não podem ser utilizados devido à presença de Cr, sendo considerado como resíduos perigosos pela legislação vigente. No entanto, a simples presença do cromo em resíduos ou nos solos não significa pronta assimilação e toxidez para os organismos vivos, o que torna questionável as leis vigentes no país. Dessa forma, a separação e quantificação das formas do Cr são importantes para avaliar sua disponibilidade e toxicidade. Também, dados sobre a composição química e as taxas de mineralização desses resíduos são relevantes para estudar a dinâmica das formas de Cr no solo.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. A indústria do couro nos cenários nacional e estadual**

Apesar de a indústria do couro ser uma atividade relativamente antiga, o seu desenvolvimento no Brasil teve início apenas no século XIX, com a chegada de imigrantes alemães e italianos ao Rio Grande do Sul, ocorrendo expansão após a Segunda Guerra (MICHELS, 2003). No plano mundial, houve o deslocamento do pólo produtor de sapatos e da indústria de curtimento dos países desenvolvidos para aqueles em desenvolvimento. Entre as razões para essa mudança, apontam-se a busca de mão-de-obra de menor custo e as restrições mais severas das políticas ambientais dos países produtores tradicionais.

Segundo informações do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), em 2006 a indústria do couro exportou 36,1 milhões de peças, o que representa incremento de 29,7% em relação a 2005. A receita gerada pelas exportações teve crescimento de 34%, com geração de renda de aproximadamente US\$ 1,87 bilhão, o que coloca o Brasil entre os maiores exportadores mundiais. O couro semibruto, de baixo valor agregado (wet blue), respondeu por 58% do volume exportado em 2006, e o couro acabado, produto de maior valor agregado, representou 31% das exportações. Dados divulgados pelo Banco de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) apontam que o setor coreiro é responsável pela geração de 700 mil empregos diretos e indiretos (RUPPENTHAL, 2001), possuindo importante efeito

multiplicador sobre os setores de plásticos, metais, químico, metalmeccânico e eletroeletrônico, entre outros.

Até 1985 existiam no país dois grandes *pólos* da indústria de couro: no Vale dos Sinos (RS), importante produtor de calçados femininos, e o de Franca (SP), importante produtor de calçados masculinos. Entretanto, com a Portaria do Ministério de Agricultura nº 145, de 1/09/1985, que atribuiu a função de desossa às regiões de abate – etapa então realizada pelos distribuidores – a configuração da localização das indústrias sofreu mudança. Com essa medida houve diminuição na oferta de peles no sul do país, fazendo que os curtumes se transferissem para outras regiões com maior disponibilidade de matéria-prima. Assim, criou-se uma estrutura de transformação de couros verdes/salgados em *wet blue*. No Vale do Rio dos Sinos ocorreu uma reestruturação dos curtumes, que passaram a trabalhar a partir do *wet blue* e a servir à produção local de calçados (SENAI, 2001 citado por MICHELS, 2003).

A produção e indústria de couros ainda se localizam principalmente no Sul e Sudeste do país, regiões responsáveis por cerca de 72% da produção nacional. Os principais estados produtores são Rio Grande do Sul, com 23,5%; e São Paulo, com 23%, além do Paraná, com 12%; e Minas Gerais, com 10% da produção nacional. Esses curtumes abastecem as empresas nacionais, especialmente as de calçados e artefatos de couro, além do mercado externo (SANTOS *et al.*, 2002).

Segundo a FEAM (2002), em Minas Gerais, até o ano de 2002, a grande maioria das empresas de curtume não cumpria com as normas de licenciamento ambiental, e poucas possuíam sistema de tratamento dos resíduos. A bacia hidrográfica do Rio Grande era a bacia que possuía a maior concentração de indústrias de couro do Estado de Minas Gerais (Quadro 1).

As principais regiões produtoras em Minas Gerais são, atualmente, São Sebastião do Paraíso e Divinópolis (envolvendo o Arranjo Produtivo Local de Nova Serrana), com 34% e 25% da produção do Estado de Minas Gerais, respectivamente. Todos os dados disponíveis para o Estado não abrangem a produção da Braspelco, maior curtume do país e que está localizado na região de Uberlândia, no Triângulo Mineiro. Essa indústria é responsável por 12% do faturamento do mercado e possui unidades em cinco estados (FIEMG, 2001; IBGE, 2004).

Quadro 1 – Número total de empreendimentos presentes nas bacias hidrográficas em Minas Gerais

<b>Bacia Hidrográfica</b>	<b>Número Total de Empreendimentos</b>
Rio Grande	41
Rio São Francisco	21
Rio Paranaíba	5
Rio Doce	4
Rio Jequitinhonha	3
Rio Mucuri	2
Rio Paraíba do Sul	2

Fonte: FEAM, 2002

## **2.2. Processamento do couro**

O processamento do couro consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. Durante o processo, a pele animal passa por etapas de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário e revestimento de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos.

Esse processo está dividido em três etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento. A ribeira é caracterizada por um conjunto de operações em meio aquoso que promovem a hidratação, limpeza, depilação e preparo da pele para curtir. Nessa etapa também são incluídas as operações de descarte e divisão da pele nas camadas superior e inferior, denominadas, respectivamente, de flor e raspa. São utilizados vários produtos químicos, entre eles estão os álcalis, sulfetos, sais de amônio, enzimas proteolíticas e ácido sulfúrico, que promovem a degradação do sistema epidérmico e dos pêlos, além de promover a abertura da estrutura fibrosa (BRAILE; CALVACANTI, 1993; CLASS; MAIA, 1994).

O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis. O curtimento ocorre em duas etapas, uma inicial de difusão, em que são favorecidas a penetração dos reagentes pelo ajuste do pH das peles e a etapa final de fixação, na qual se procura

favorecer a reação das moléculas curtentes com a estrutura protéica das peles. Embora haja muitos reagentes utilizáveis no curtimento, apenas cinco são empregados em quantidades expressivas: tanino vegetal, taninos sintéticos, cromo, sais de alumínio e zircônio. Desses, o que vem sendo mais utilizado é o cromo, pois, além de diminuir o tempo de curtimento, produz um couro com maior resistência ao calor e ao desgaste. Visualmente, o couro curtido ao cromo tem aspecto umedecido, de cor azul, razão que o torna conhecido como couro *wet blue* (BRAILE; CALVACANTI, 1993; CLASS; MAIA, 1994).

A etapa de acabamento compreende várias operações, por via úmida ou seca, e destina-se a conferir ao couro aspecto e propriedades necessários ao produto final. Entre as operações de acabamento, incluem-se: prensagem, lavagem, tingimento, engraxamento, secagem e lixamento (BRAILE; CALVACANTI, 1993; CLASS; MAIA, 1994).

As etapas do processamento do couro com indicação dos insumos adicionados e de alguns compostos orgânicos e inorgânicos, presentes nos efluentes, podem ser visualizadas nas Figuras 1A e 1B.

Os curtumes podem ser caracterizados de acordo com a função da realização parcial ou total das etapas do processamento do couro (SANTOS *et al.*, 2002). Dessa forma, têm-se os seguintes tipos de curtumes:

**Curtumes de *wet blue*** – basicamente englobam empresas responsáveis pela primeira etapa do processamento do couro, ou seja, remoção de pêlos, gorduras, graxas até o primeiro banho de Cr, em que este passa a exibir um tom azulado e molhado.

**Curtume de semi-acabado** – utiliza como matéria-prima o couro *wet-blue* e o transforma em couro *crust* (semi-acabado);

**Curtumes de acabamento** – transforma o couro *crust* em couro acabado.

**Curtumes integrados** – são empresas que realizam todas as etapas, desde o couro cru até o couro acabado.

A geração de efluente nos curtumes varia em cada etapa de produção, assim como de curtume para curtume, dependendo dos processos industriais utilizados e do nível tecnológico, entre outros fatores (IPPC, 2003; CAMPOS, 1991).

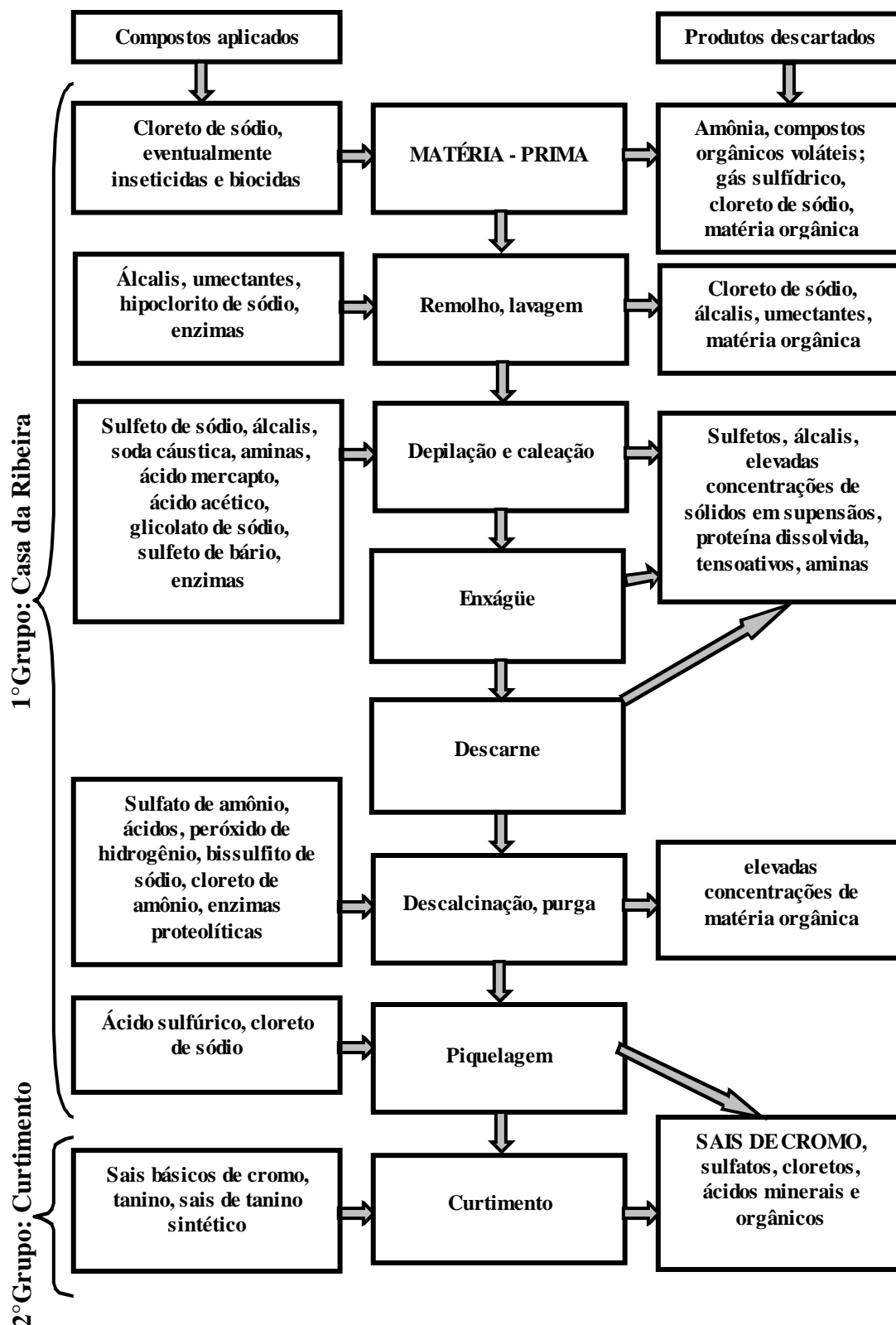


Figura 1A – Fluxograma da produção de couro com indicação dos compostos adicionados e de alguns produtos descartados nos efluentes do 1º e 2º grupos

Fonte: BRAILE; CALVACANTI, 1993; CLASS; MAIA, 1994.

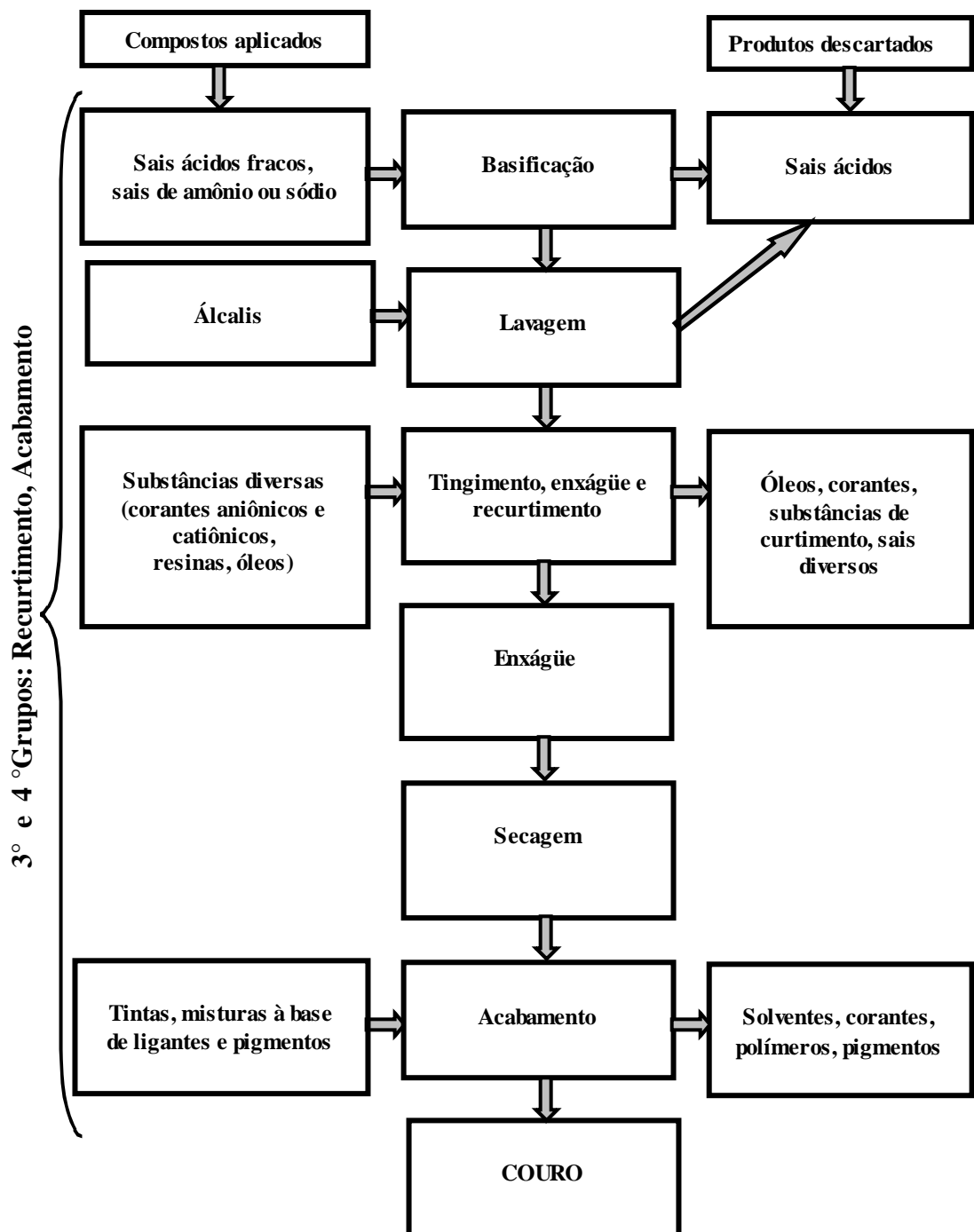


Figura 1B – Fluxograma da produção de couro com indicação dos compostos adicionados e de alguns produtos descartados nos efluentes do 3° e 4° grupos.

Fonte: BRAILE; CALVACANTI, 1993; CLASS; MAIA, 1994.

Os resíduos sólidos gerados nos curtumes compreendem os não-curtidos (carnaça, aparas não caleadas e aparas do couro dividido); os curtidos (aparas de couro, pó de lixadeira e serragem da operação de rebaixamento); e por fim o lodo gerado na Estação de Tratamento de Efluentes (BRITO *et al.*, 2002). Após o curtimento, as peles são aparadas para ganhar uniformidade na sua espessura e cortadas, de acordo com um padrão de tamanho de peles de cada curtume. Porém, durante esses processos é gerado enorme volume de resíduos sólidos, conhecidos como serragens e aparas de couro *wet blue*, considerados pela norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) como resíduo industrial perigoso. Os efluentes líquidos contêm os produtos químicos, e a água, que é utilizada durante o processamento da pele. As principais características dos efluentes líquidos gerados nos curtumes são: elevado pH, presença de sulfetos e cromo; grande quantidade de matéria orgânica (elevada DBO); elevado teor de sólidos em suspensão (principalmente pêlos, fibras, sujeiras etc.); e elevada salinidade. Os resíduos sólidos também apresentam algumas características similares aos resíduos líquidos (IULTCS, 2002; CLASS; MAIA, 1994).

Aspectos relacionados à produção de resíduo (60% do peso inicial da pele – matéria-prima), seu descarte, além do consumo de água (630 L de água por pele processada), energia (2.600 a 11.700 kWh por tonelada de peles salgadas) e produtos químicos (insumos, na ordem de 0,4 kg kg<sup>-1</sup> de pele em média) são problemas preocupantes tanto do ponto de vista econômico quanto social e ambiental (PACHECO, 2005; IPPC, 2003). A dimensão do problema pode ser avaliada, considerando-se, por exemplo, a geração de resíduos das 85 empresas em atividade, em 2002, no estado de Minas Gerais. Essas produziam uma carga orgânica (CO) de 40.025 kg DBO dia<sup>-1</sup> (CO bruta), 80 kg DBO dia<sup>-1</sup> (CO tratada) e 14 milhões kg DBO anual<sup>-1</sup> (CO lançada), o que era equivalente à carga gerada pelos despejos de uma cidade de aproximadamente três milhões de habitantes, portanto maior que a capital mineira, Belo Horizonte (FEAM, 2002).

Entre as alternativas propostas para a minimização dos resíduos gerados pelos curtumes, destacam-se a reciclagem de banhos residuais, a recuperação ou substituição de insumos químicos, os processos de auto-esgotamento dos produtos utilizados (membranas de ultrafiltração são utilizadas para reter os resíduos orgânicos e deixam passar o cromo solúvel em água, possibilitando a reutilização do cromo em circuito fechado) (PACHECO, 2005; CASSANO *et al.*, 2001, 2003). Já entre as técnicas estudadas ou desenvolvidas para a reciclagem dos resíduos, destacam-se

o aproveitamento dos resíduos para fabricação de placas divisórias de ambientes, tijolos de alvenaria, placas de forro (substituição do amianto), placas para construção de móveis, portas e outros; a utilização de aparas de couro para fazer aglomerados para palmilhas e saltos de sapatos; e o aproveitamento dos resíduos sólidos após a dissolução total dos sólidos e precipitação do Cr na forma de hidróxido (COMPASSI, 1992).

O descarte dos resíduos de curtume em áreas agrícolas vem sendo estudado por vários pesquisadores. Considera-se que essa alternativa de uso agrícola pode contribuir para o rendimento das culturas tanto pelo aporte de nutrientes como N, Ca, Mg e S, quanto pelo efeito corretivo da acidez do solo (COSTA *et al.*, 2001; FERREIRA, 1998) e adição de matéria orgânica. Atualmente, no entanto, tal uso não é recomendado pelas agências ambientais, em razão da possibilidade de contaminação do ambiente pelo cromo.

Não obstante, neste trabalho considera-se que o descarte desses resíduos no solo pode ser uma alternativa provisória, em especial para as pequenas empresas, até que estas tenham condições de se adequar às atuais exigências das agências ambientais. Obviamente, essa alternativa depende de uma avaliação mais detalhada não só dos resíduos, mas também da capacidade dos solos absorverem tal impacto, especialmente no que diz respeito à biodisponibilidade e mobilidade do cromo no ambiente, que são objetos desta pesquisa.

### **2.3. Teores de Nutrientes em Resíduos de Curtume**

Os resíduos de curtume em geral são constituídos de compostos orgânicos e sais inorgânicos. Seus principais constituintes são: nitrogênio (N), carbono (C), enxofre (S), oxigênio (O), cálcio (Ca) e cromo (Cr). Outros elementos como Mg, K, Na e P, além de Fe, Zn e Mn, são também encontrados nos resíduos, embora em quantidades menores.

A utilização de resíduos de curtume no solo encontra-se, de modo geral, alicerçada na fração orgânica do resíduo. O fornecimento de C e nutrientes, como N, Ca, Mg e S, entre outros, bem como seus efeitos no pH, na capacidade de troca de cátions (CTC) e na agregação do solo, são alguns benefícios relacionados com a decomposição dos resíduos de curtume adicionados ao solo.

O N é um dos macronutrientes encontrados em quantidades expressivas no resíduo de curtume, devido à natureza protéica de grande parte dos seus constituintes (BAILEY *et al.*, 1998). Para alguns resíduos ricos em N, a recomendação de utilização é feita em função de sua taxa de mineralização. A taxa de aplicação de resíduos, em t ha<sup>-1</sup>, não deve exceder o quociente entre a quantidade de N recomendada para a cultura (kg ha<sup>-1</sup>) e o teor de N mineralizável que é considerado o N disponível para as culturas (g kg<sup>-1</sup>). A taxa de mineralização é relevante devido à alta mobilidade dos íons nitrito e nitrato, especialmente em solos eletronegativos, o que pode provocar a contaminação das águas subterrâneas. Altas concentrações de nitrato na água utilizada para consumo humano (>10 mg L<sup>-1</sup>) podem causar meta-hemoglobinemia, doença que dificulta o transporte de oxigênio na corrente sanguínea (MEURER *et al.*, 2006). Por isso, um sincronismo entre a mineralização de N do resíduo e a absorção pelas plantas é desejável. Na Norma P4.233 (CETESB, 1999), isso é contemplado no cálculo da dose de resíduo a ser aplicado em função da taxa de mineralização do N (TMN) do resíduo e da necessidade do nutriente pela cultura agrícola considerada. Pesquisas nacionais com alguns tipos de resíduos têm evidenciado não haver problemas de fitodisponibilidade no solo ou lixiviação de N para o lençol freático das espécies químicas potencialmente tóxicas (BERTONCINI, 1997; ANJOS, 1999; ANDRADE; MATTIAZZO, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2002).

A maior parte dos resíduos líquidos e sólidos provenientes de curtumes é alcalina, devido ao fato de substâncias alcalinas serem utilizadas durante o processamento do couro. Teixeira (1981) demonstrou a possibilidade do uso de resíduo de curtume como fonte de nitrogênio e como corretivo da acidez, com a consequente elevação do pH do solo e redução nos teores de Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> trocáveis.

De modo geral, os resíduos de curtume possuem baixos teores de K, mas apresentam teores de Na elevados em sua composição. Devido a esse fato, um dos critérios utilizados na Norma P4.233 (CETESB, 1999) para determinar a taxa de aplicação de alguns tipos de resíduos de curtume no solo era o teor de Na presente no resíduo. Em solos arenosos e silto-arenosos, a taxa de aplicação anual máxima era de 400 kg ha<sup>-1</sup> de Na total, ao passo que em solos orgânicos, siltosos, silto-argilosos e argilosos a taxa da aplicação anual máxima era de 1.000 kg ha<sup>-1</sup> de Na total (CETESB, 1999). Essa preocupação era justificada pela possibilidade de problemas como dispersão da argila, diminuição da estabilidade dos agregados, contaminação do lençol freático, além do desbalanço de nutrientes no solo pela aplicação desses resíduos.

O fósforo contido no resíduo de curtume encontra-se, preferencialmente, em formas orgânicas, devido à pequena utilização de sais fosfatados no processo de curtimento. O cálcio e o magnésio provenientes dos resíduos estão na forma de sais pouco solúveis (carbonatos) e hidróxidos, que são adicionados no processo para basificar o banho e abrir a estrutura da pele (BRAILE; CAVALCANTI, 1993; AQUIM *et al.*, 2004).

O enxofre é um componente mineral encontrado em altas quantidades no resíduo de curtume, tanto na forma de sulfeto (utilizado na depilação) quanto na forma de sulfato (usado na acidificação das peles). Além disso, a pele que recobre o corpo dos animais é constituída, em sua estrutura primária, de cadeias de aminoácidos unidas entre si. Interações entre as cadeias de aminoácidos produzem filamentos e fibras de colágeno, que é uma proteína essencial à pele rica em S (HOINACKI, 1989; BAILEY *et al.*, 1998).

#### **2.4. Teores de Cr nos Resíduos de Curtume**

Embora o uso de resíduos de curtume no solo agrícola possa ser interessante pela sua elevada carga orgânica, como fertilizante e corretivo da acidez do solo, a presença de constituintes tóxicos deve ser considerada. Entre esses, destacam-se o cromo (Cr) e os sulfetos, além de outros compostos catiônicos e aniônicos.

Geralmente, o cromo utilizado no processamento do couro está na forma de óxido de cromo [ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ]. Sua principal função é atuar como ponte, interligando os grupos protéicos do couro, o que proporciona maior estabilidade hidrotérmica, resistência física, maciez e elasticidade ao produto final. Além disso, a presença do cromo, mesmo após a sua complexação com a rede protéica do couro (Figura 2), amplia as possibilidades de interações iônicas entre o couro “wet blue” e os corantes. Isso se deve ao caráter eletropositivo do Cr, que interage com compostos de caráter aniônico, proporcionando maior capacidade de adsorção dos corantes (MK QUÍMICA DO BRASIL, 2002; HOINACKI, 1989).

Algumas possibilidades de substituição do cromo no processo de curtimento vêm sendo testadas, por exemplo, por taninos sintéticos, sais de alumínio e zircônio, entre outros. No entanto, até hoje não se desenvolveu nenhuma alternativa que se igualasse ao uso do cromo quanto à sua eficiência de desempenho e custos.

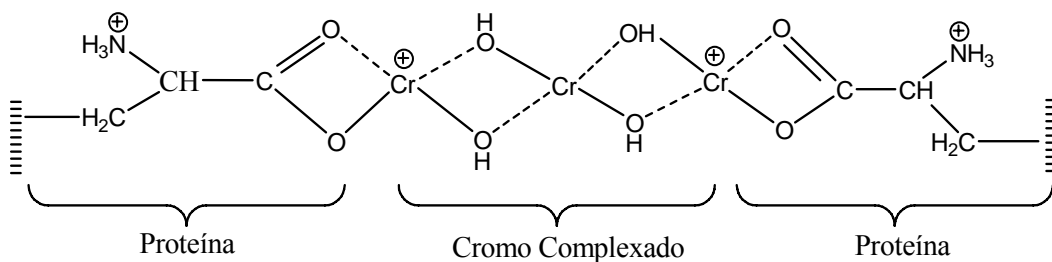


Figura 2 – Complexação do Cr na estrutura do couro “wet blue”, após o processo de curtimento.

Fonte: DALLAGO *et al.*, 2005.

Tanto nos resíduos sólidos quanto nos resíduos líquidos gerados nos curtumes, há grande quantidade de Cr, pois apenas aproximadamente 60% do total utilizado é aproveitado durante o curtimento. O restante, cerca de 40%, é descartado juntamente com os resíduos líquidos, o que acarreta problemas sérios para sua deposição. Selbach *et al.* (1991), estudando efluentes de curtume encontraram teores de cromo entre 90 e 125 mg L<sup>-1</sup> nesses efluentes, ao passo que Class e Maia (1994) encontraram teores de 94 mg L<sup>-1</sup> de Cr total em resíduos de indústrias que não reciclavam os banhos residuais e teores de 15 mg L<sup>-1</sup> de Cr total em resíduos das indústrias que reciclavam os banhos de calceiro e curtimento.

O Cr é um elemento que possui vários estados de oxidação, entretanto apenas dois estados são mais comuns no meio ambiente: Cr(III) e o Cr(VI), cujas propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica diferem drasticamente. Em pH baixo, o Cr(III) é frequentemente encontrado como espécie catiônica hidratada, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, entretanto, com o aumento do pH, as moléculas de água são sucessivamente substituídas por íons hidróxidos até que ocorra a substituição dos três ligantes, ocorrendo nesse ponto a precipitação. O Cr(VI) geralmente existe como íon cromato, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e pode possuir vários graus de protonação, dependendo do pH (GREENWOOD; EARNSHAW, 1989; LEE, 1991; SHRIVER *et al.*, 1994).

Devido à sua toxicidade, a presença de Cr em elevadas concentrações é preocupante, especialmente na forma hexavalente. Portanto, é relevante o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para identificar e quantificar as diferentes espécies (estados de oxidação) desse elemento. Muitas vezes, o fato de o cromo estar presente no solo, água, atmosfera ou resíduos não significa que esteja

numa forma prontamente assimilável e tóxica para organismos vivos. Portanto, para o conhecimento de uma possível contaminação da biosfera torna-se necessário determinar as formas do cromo presentes nas possíveis fontes de contaminação por esse elemento, assim como a dinâmica desses íons no solo. Considera-se que as técnicas analíticas de extração sequencial de Cr, bem como a especiação das formas solúvel do Cr, são essenciais para avaliar convenientemente o risco associado à presença de Cr nos solos.

#### **2.4.1. Métodos de Separação e Especiação do Cromo**

A determinação das concentrações das espécies de cromo pode ser realizada através de dois procedimentos: a) pela determinação das concentrações das espécies individualmente e b) pela diferença entre a concentração total e a concentração de uma das espécies do elemento. As seguintes técnicas são utilizadas na determinação das concentrações das espécies de cromo, em níveis de traços: a) espectrometria de absorção molecular (LYNCH *et al.*, 1984; SHOFSTAHL *et al.*, 1989; MILACIC *et al.*, 1992; WALSH; O'HALLORAN, 1996; JUNG *et al.*, 1997); espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (SPERLING *et al.*, 1992ab; BEINROHR *et al.*, 1996); espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) (BERGMANN; HARDT, 1997; SPERLING *et al.*, 1992b); espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (POSTA *et al.*, 1996), quiluminescência (GAMMELGAARD *et al.*, 1997), fluorimetria (KABASAKALIS, 1993); voltametria (BOUSSEMART *et al.*, 1992), espectrometria de massa (MS) (STEWART; HORLICK, 1996), espectrometria de massa com plasma acoplado (ICP-MS) (ZOOB *et al.*, 1995; TOMLINSON *et al.*, 1996).

A maior parte das vezes, a determinação direta das espécies de cromo em baixas concentrações não é possível de ser efetuada com sensibilidade suficiente, mesmo com o uso de métodos analíticos mais sofisticados, como espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). Por isso, diversos métodos de extração e pré-concentração têm sido desenvolvidos.

Várias técnicas têm sido utilizadas para separar e determinar o Cr em amostras sólidas, líquidas e gasosas. Entre as técnicas de separação das espécies de Cr estão: a) complexação acompanhada ou não de extração com solventes orgânicos

(WALSH; O'HALLORAN, 1996); b) adsorção ou troca iônica em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (SPERLING *et al.*, 1992ab; JUNG *et al.*, 1997); e c) evaporação seletiva no espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ARPAJAN; KRIVAN, 1986).

A separação das espécies pode ser acompanhada ou não de pré-concentração e ser acoplada à técnica de determinação através de sistemas com técnicas hífenadas (SPERLING *et al.*, 1992a; POSTA *et al.*, 1996). Em geral, o uso dessas técnicas requer aparelhos dispendiosos e de elevado custo de manutenção.

Uma das técnicas mais utilizadas na estimativa do cromo hexavalente é o método colorimétrico do 1,5-difenilcarbazida (BARTLETT; KIMBLE, 1979, 1976a, 1976b; WALSH; O'HALLORAN, 1996). Por meio desse método, são medidas pequenas quantidades do Cr(VI). Na análise pelo método colorimétrico, o Cr(VI) reage com a 1,5-difenilcarbazida, reagente altamente seletivo a essa forma do elemento, produzindo um complexo vermelho-violeta, cuja absorbância é medida espectrofotometricamente a 540 nm. Geralmente, o teor de Cr(III) é calculado pela diferença entre o teor total do Cr e o de Cr(VI). Em alguns casos, realiza-se a extração direta do Cr(III), embora se trate de um procedimento mais complicado, já que a formação de complexo do Cr(III), em meio aquoso, apresenta dificuldade devido à inércia química natural dos íons Cr(III) fortemente solvatados  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (RAO; SASTRI, 1980; COTTON; WILKINSON, 1980). O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) também forma um complexo violeta, extremamente estável, com o Cr(III), e é utilizado freqüentemente na determinação espectrofotométrica de maiores quantidades de cromo; entretanto, essa reação é muito lenta e incompleta à temperatura ambiente (COTTON; WILKINSON, 1980).

No lodo produzido pelo decantador primário dos curtumes, o Cr(III) é encontrado predominantemente na forma de quelatos com compostos orgânicos ou com carbonatos e hidróxidos precipitados, em razão de seu elevado pH (GROVE; ELIS, 1980). A presença de compostos orgânicos impede a formação de Cr(VI), tanto pela disponibilidade de elétrons quanto pela formação de complexos estáveis com o Cr(III). Entretanto, se esses resíduos contendo Cr forem aplicados em solos ácidos, na presença de Mn, ou outro oxidante, o Cr presente nos resíduos na forma trivalente -Cr(III) pode ser oxidado para hexavalente - Cr(VI), o que poderá acarretar sérios problemas.

## 2.5. Identificação de Compostos Orgânicos dos Resíduos de Curtume

Tão importante quanto a quantidade de Cr adicionado aos solos via resíduos de curtume, é a qualidade do material introduzido, isto é, a composição da fração orgânica do resíduo. A abundância relativa dos diversos compostos presentes nos resíduos determina sua taxa de degradação após a aplicação no campo e, por conseguinte, a liberação e mobilidade de nutrientes e elementos tóxicos.

A camada epidérmica dos animais é composta por unidades básicas (subunidades relativamente pequenas) com estrutura química bem definida, como carboidratos, lipídios, aminoácidos, proteínas até substâncias formadas a partir da polimerização de unidades básicas (macromoléculas: polímeros de alto peso molecular) ricas em carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, entre outros elementos (Figuras 3A e 3B). Entretanto, ao serem transformadas em couro, esses compostos da epiderme passam por diversos processos químicos e físicos que alteram a sua composição química. Após a transformação da pele em couro, a composição se torna extremamente heterogênea, resultante dos produtos de reações das biomoléculas da pele com compostos inorgânicos e orgânicos que são utilizados durante o processo.

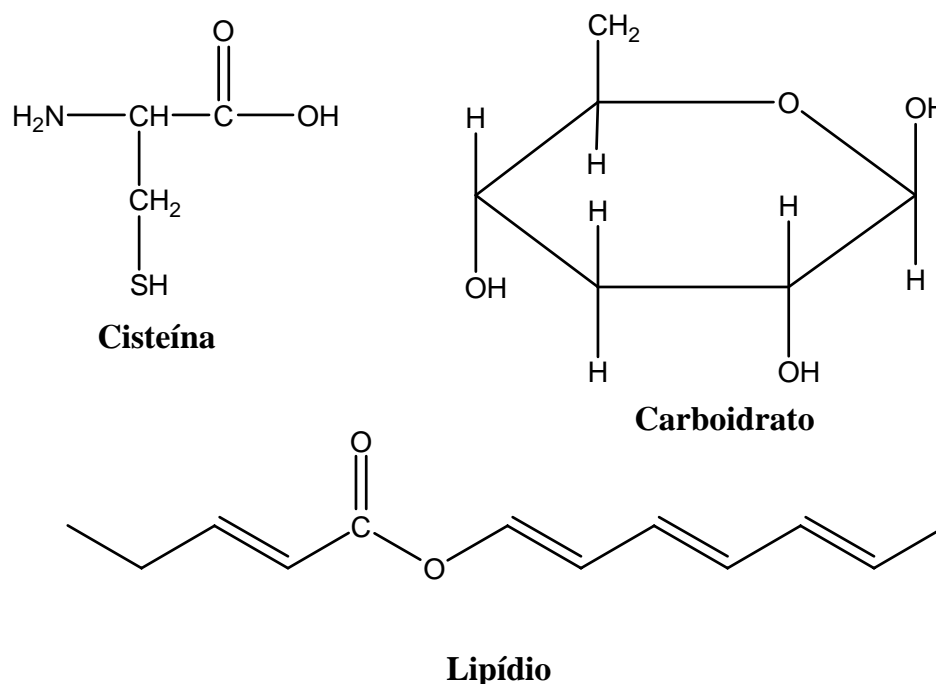


Figura 3A – Representação de algumas biomoléculas, com seus grupamentos funcionais, encontradas na camada epidérmica dos animais.

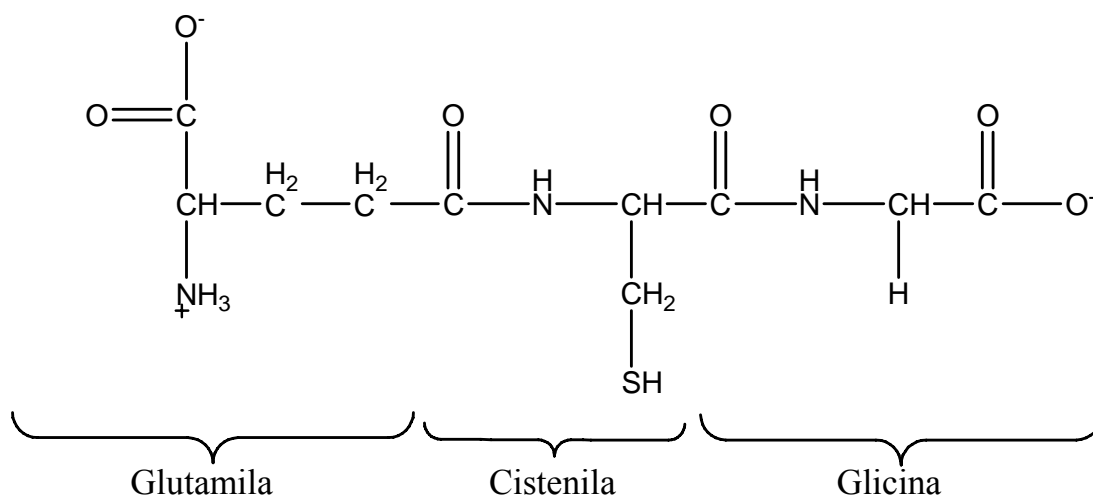


Figura 3B – Representação esquemática de uma biomolécula carregada negativamente, presente na estrutura da pele, formada a partir da polimerização de aminoácidos.

Fonte: BAILEY *et al.*, 1998.

Apesar de existirem métodos para a caracterização de compostos orgânicos em geral, as informações sobre compostos em resíduos de curtume são relativamente escassas na literatura.

Existem diversas técnicas utilizadas para identificação da natureza dos compostos orgânicos, com destaque para a ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ) e  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ), espectroscopia de infravermelho (IR) e espectroscopia de massa, entre outras. Um dos métodos bastante difundidos nos estudos de compostos orgânicos é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permite a identificação de grupos funcionais presentes nos compostos. No entanto, a espectroscopia FTIR não permite elucidar a estrutura das substâncias, fornecendo apenas informações genéricas sobre alguns grupos funcionais. Essa técnica se baseia nas alterações dos modos rotacionais e vibracionais de uma molécula quando esta absorve radiação na faixa do infravermelho. Dois tipos fundamentais de vibrações moleculares podem ser observados nos espectros de IR: a) estiramento ( $\nu$ ), em que os átomos vibram no mesmo eixo da ligação, variando a distância entre eles; e b) deformação ( $\delta$ ), em que a posição dos átomos em vibração muda em relação ao eixo da ligação (SILVERSTEIN; WERSTER, 2002; BARBOSA, 2007).

Os equipamentos do FTIR disponíveis no mercado possuem acessórios que permitem a obtenção de espectros por transmitância ou por reflectância, de modo que as informações, do ponto de vista da composição química, são as mesmas. A obtenção de informações sobre a composição química de uma amostra, utilizando-se a espectroscopia IR, é feita por comparações das bandas de absorção presentes no espectro da amostra com valores de referência tabelados, disponíveis em livros, baseados nos estiramentos e vibrações dos átomos (SILVERSTEIN; WERSTER, 2002; BARBOSA, 2007; RIBEIRO; SOUZA, 2007).

A identificação e quantificação de compostos orgânicos presentes em resíduos auxiliam na compreensão da dinâmica do C, N, S e outros elementos adicionados ao solo via resíduos de modo geral (REINERTSEN *et al.*, 1984; HATTORI; MUKAI, 1986; JANZEN; KUCEY, 1988; LERCH *et al.*, 1992). Uma informação típica dos espectros de IR é a obtenção de índices de hidrofobicidade e alifacidade. Quanto maior o índice de hidrofobicidade (IH) de uma molécula orgânica, maior é a sua recalcitrância (FREIXO *et al.*, 2002). Portanto, a utilização de técnicas analíticas como o FTIR pode promover avanços no estudo da composição orgânica de resíduos oriundos de curtume até então pouco discutidos.

## **2.6. Fracionamento químico da matéria orgânica presente nos resíduos de curtume**

Outra técnica que permitiria obter informações a respeito do material orgânico presente em resíduos de curtume é o fracionamento dos compostos orgânicos com base em sua solubilidade diferencial em ácido e em base. Tal procedimento é denominado fracionamento químico da matéria orgânica (MO) e tem sido amplamente utilizado para estudos da MO em solos (STEVENSON; COLE, 1999).

O fracionamento químico da matéria orgânica do solo (MOS) consiste na extração de substâncias húmicas e posterior obtenção de três principais componentes: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas. Uma vez separadas, algumas propriedades físico-químicas dessas frações podem ser avaliadas quanto às suas tendências, sendo a presença de grupos funcionais [como: carboxílico (COOH), fenólico (-OH), cetonas e aldeídos (C=O)], cor, massa molecular, grau de polimerização e composição elementar (teores de C, O, H, N e S). Essas

propriedades são bastante variáveis entre as frações da matéria orgânica (STEVENSON, 1994).

A presença de MOS é de extrema relevância nos solos, principalmente em solos intemperizados, uma vez que altos teores de matéria orgânica presente nos resíduos orgânicos contribuem para maior armazenamento de C no solo, aumento da CTC, maior complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, melhoria da estrutura, maior infiltração e retenção de água, aumento da aeração e da atividade microbiana e, ou, até mesmo como liberação de elementos ou compostos poluentes (SIMONETE, 2001; CERETTA *et al.*, 2003; ROCHA *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2008). No entanto, esse papel desenvolvido pela MO e a velocidade de reação dessa MO com o solo dependem em grande parte, do grau de humificação dessa MO, que é representada pelas proporções de C-substâncias húmicas em relação ao C-total do resíduo.

Moral *et al.* (2005), em estudo amplo que visou caracterizar a matriz orgânica de esterco de diversas origens, verificaram que os teores de matéria orgânica nos resíduos variaram de 39,6 a 69,7 dag kg<sup>-1</sup>, os de N total de 1,5 a 2,9 dag kg<sup>-1</sup>, a relação C/N de 11,1 a 20,8, os teores de C-ácido fúlvico medidos dentro da faixa de 0,93-2,55 dag kg<sup>-1</sup> e os teores de C-ácido húmico de 0,43 a 1,35 dag kg<sup>-1</sup>, constatando, portanto, que: em razão da grande variação nos valores dos atributos ligados à MO, que não era possível fazer generalizações quanto às frações orgânicas predominantes e à velocidade de liberação de nutrientes por cada resíduo, daí a necessidade de se caracterizar a matriz orgânica antes da adição desses materiais ao solo.

Nesse sentido, acredita-se que estudos sobre o carbono presente nos resíduos de curtume em função do C presente nas substâncias húmicas em relação ao C total no resíduo possam auxiliar a avaliação da disponibilidade e mobilidade de nutrientes, assim como o impacto ambiental provocado pela aplicação desses resíduos nos solos. Para resíduos de curtumes, essas informações ainda são escassas.

### **3. HIPÓTESES**

(i) Os resíduos de curtume apresentam características químicas, como a presença de nutrientes e poder de neutralização, que suportariam seu uso como fertilizante ou corretivo de solos. No entanto, a presença de substâncias nocivas ao ambiente em altas concentrações, como Cr e Na, limitam seu uso agrícola.

(ii) A maior parte do Cr presente nos resíduos de curtume encontra-se na forma de Cr(III).

(iii) A matriz orgânica dos resíduos de curtume apresenta composição química complexa e variável.

#### **4. OBJETIVOS**

(i) Caracterizar os resíduos de curtume quanto aos teores de C, N, Ca, Mg, S, alguns micronutrientes (Fe, Zn e Mn) e elementos potencialmente tóxicos (Cr, Cd, Pb e Na).

(ii) Determinar os teores de Cr(VI) e Cr(III) presentes em alguns resíduos de curtume de Minas Gerais.

(iii) Caracterizar a matriz orgânica dos resíduos de curtume quanto à natureza dos grupos funcionais dos compostos orgânicos presentes nos resíduos (por espectroscopia de infravermelho) e quanto aos teores de C associados às substâncias húmicas, fazendo inferência sobre o grau de humificação dos resíduos e sua susceptibilidade à decomposição.

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1. Coleta dos resíduos da indústria de couro**

Amostras de três tipos de resíduos: serragem de rebaixadeira (SR), dois lodos da Unidade de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) nas formas líquida (LL) e sólida (LS), foram coletadas, em diferentes regiões do Estado de Minas Gerais. A quantidade de resíduo líquido perfiz 2 L de amostragem, em que foi utilizados frascos de polietileno de 1 L cada, ao passo que as amostras sólidas foram coletadas em sacos de plástico. A amostragem desses resíduos foi realizada em apenas uma campanha de coleta (março de 2005). Em todas as amostragens, utilizou-se amostragem simples ao acaso, as quais foram usadas posteriormente para obtenção de amostras compostas.

A serragem de rebaixadeira (RS) foi obtida na etapa final do acabamento da pele, em Prados; o resíduo na forma líquida pastosa (polpa - LL) foi coletado no reservatório destinado aos efluentes da estação de tratamento (ETE) em São Gonçalo do Pará, e os demais resíduos sólidos (LS/SGP e LS/TC) foram coletados após a prensagem do lodo líquido da ETE, em São Gonçalo do Pará e Três Corações, MG (Quadro 2, Figuras 4A e 4B). Os locais de amostragem foram escolhidos por gerar grande quantidade de resíduos.

Quadro 2 – Tipos, aspectos e locais de obtenção das amostras analisadas

<b>Resíduo</b>	<b>Amostra</b>	<b>Aspecto</b>	<b>Local de Obtenção</b>
<b>SR</b>	Serragem de rebaixadeira	Sólido cinza-azulado	Prados
<b>LL/SGP</b>	Lodo líquido	Resíduo cinza pastoso	São Gonçalo do Pará
<b>LS/SGP</b>	Lodo sólido	Sólido cinza-claro	São Gonçalo do Pará
<b>LS/TC</b>	Lodo sólido	Sólido cinza-claro	Três Corações

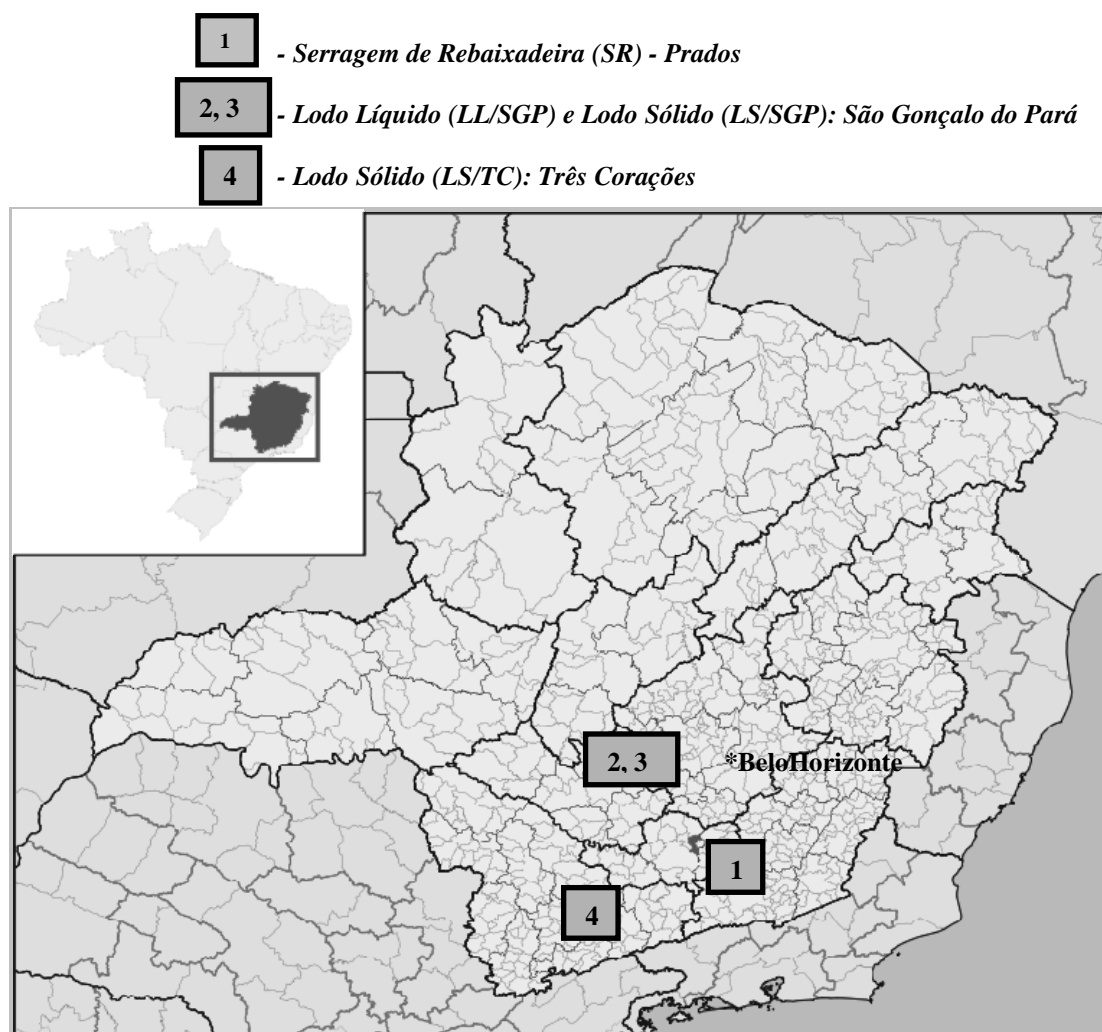


Figura 4A – Localização dos municípios onde foi feita a amostragem dos resíduos ([www. webcarta.net/carta/mapa](http://www.webcarta.net/carta/mapa)).

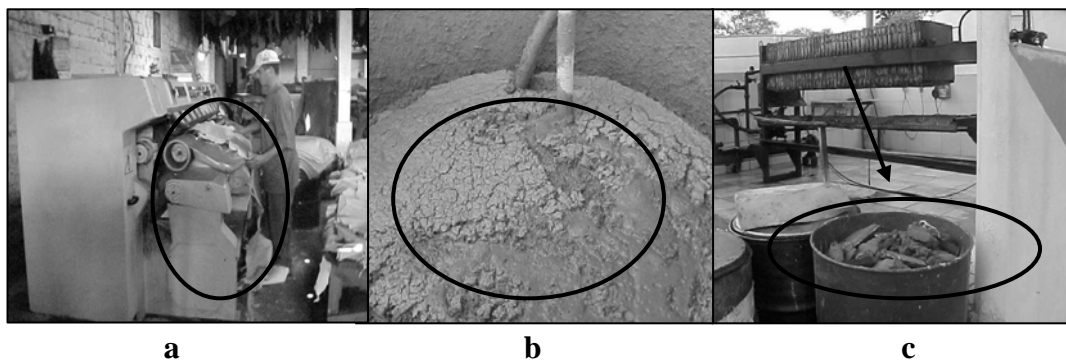


Figura 4B – Fotografias dos resíduos obtidos para caracterização físico-química: (a) serragem de rebaixadeira - SR, (b) lodo líquido - LL e (c) lodo sólido – LS/SGP.

## 5.2. Análises físico-químicas dos resíduos de curtume

O preparo dos resíduos sólidos para a caracterização química consistiu de secagem em estufa a  $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 72 h. Posteriormente, as amostras secas foram peneiradas a 60 mesh (0,250 mm) e acondicionadas em sacos de plástico, os quais foram fechados para evitar qualquer tipo de contaminação.

A caracterização química dos resíduos consistiu em determinações analíticas em triplicatas dos teores de Cr, Ca, Mg, Na, P, S, K, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn e Cd; C-orgânico e N-orgânico; fracionamento químico da matéria orgânica, com determinação do C nas frações, determinação dos grupos funcionais presentes nos resíduos; pH, condutividade elétrica, extração e especiação do Cr. Os métodos utilizados na caracterização química são apresentados a seguir.

Os resultados da caracterização dos resíduos foram expressos por meio dos valores médios e respectivos desvios-padrão de cada variável.

### 5.2.1. Determinação do pH e condutividade elétrica

Foram preparadas suspensões aquosas de resíduos na razão de 1:2,5 (sólido:líquido), para os resíduos 2, 3 e 4, e para o resíduo 1 na razão de 1:10 (sólido:líquido), em água deionizada e em KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ . A quantidade de solução utilizada para a serragem de rebaixadeira (resíduo 1) foi maior devido à elevada capacidade de absorção de água desse resíduo. As suspensões foram agitadas por 5

min e ficaram em repouso por 1 h. Após esse período de repouso, as soluções foram novamente agitadas, determinando-se em seguida a leitura do pH por potenciometria (TEDESCO *et al.*, 1995).

As condutividades elétricas (CE) foram determinadas nos extratos dos resíduos 1, 2, 3 e 4 (filtrados), com o auxílio de condutivímetro calibrado com solução-padrão de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> (CE igual a 1,412 dS m<sup>-1</sup> a 25 °C). Para a determinação das condutividades elétricas nos resíduos 3 e 4 utilizaram-se extratos aquosos preparados na razão de 1:2,5 (sólido:água) e de 1:10 para o resíduos 1. No resíduo 2, a condutividade elétrica foi medida direta no líquido após filtragem deste.

Obs: Antes das determinações das condutividades elétricas, todas as amostras foram agitadas por 30 min e deixadas em repouso por 16 h.

### **5.2.2. Teor de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis no resíduo líquido (resíduo 2)**

#### **A. Sólidos Totais**

Amostras do lodo líquido (resíduo 2-LL/SGP) com volume de 5 mL foram agitadas e transferidas para cápsulas de porcelana (P1), evaporadas em banho-maria, completando-se a secagem em estufa a 105 °C, por 2 h. Após esse período, as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas (P2). Para o cálculo da determinação da quantidade de sólidos totais nas amostras, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\text{Cálculo: (A) sólidos totais (g L}^{-1}\text{)} = \frac{(P2 - P1) 1.000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

em que:

P1 = massa das cápsulas de porcela em g; e

P2 = massa das cápsulas de porcela + resíduo, após a secagem a 105 °C em g.

#### **B. Sólidos Totais Fixos**

Após a determinação dos sólidos totais, as cápsulas foram colocadas em mufla, elevando-se a temperatura até 600 °C e mantidas nesta temperatura por cerca de 40 min, quando ocorreu o aparecimento de cinzas brancas. O material foi retirado

da mufla, resfriado em dessecador e pesado (P3). O cálculo da quantidade de sólidos totais fixos no resíduo foi feito através da seguinte fórmula:

$$\text{Cálculo: (B) sólidos totais fixos(g L}^{-1}\text{)} = \frac{(P3 - P1) 1.000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

em que:

P1 = massa das cápsulas de porcelana em g;

P3 = massa das cápsulas de porcelana + resíduo, após as amostras serem evaporadas (g), secadas em estufa a 105 °C e colocadas na mufla até 600 °C em g.

### **C. Sólidos Totais Voláteis**

Para o cálculo da quantidade de sólidos totais voláteis presente no resíduo, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Cálculo: (C) sólidos totais voláteis(g L}^{-1}\text{)} = \frac{(P2 - P3) 1.000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

em que:

P2= massa das cápsulas de porcelana + resíduo após as amostras serem evaporadas e secas em estufa a 105 °C (g); e

P3= massa das cápsulas de porcelana + resíduo após as amostras serem evaporadas, secas em estufa a 105 °C e colocadas na mufla até 600 °C, em g.

### **D. Porcentagem de Sólidos Totais Voláteis**

Para o cálculo do material volátil (%) presente nas amostras, foram utilizados os valores obtidos no item C e A:

Material volátil (%) = (C/A) x 100, em que C é a quantidade de sólidos totais voláteis, e A é a quantidade de sólidos totais nas amostras dos resíduos.

### **E. Cinzas**

O cálculo da porcentagem de cinzas presente na amostra do resíduo foi calculado por:

Cinzas (%) = 100 - % material volátil.

Essas determinações (A, B, C, D, E) seguiram as metodologias descritas por APHA (1995).

### 5.2.3. Determinação do potencial de neutralização (PN)

Esta determinação foi baseada na metodologia descrita por Tedesco *et al.* (1995). Em erlenmeyers de 250 mL, pesou-se 0,5 g da amostra de cada resíduo (resíduo 1-SR, resíduo 2-LL/SGP, resíduo 3-LS/SGP e resíduo 4-LS/TC), e foram adicionados 25 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e tampadas com filme plástico. A mistura foi aquecida em banho-maria a 90 ± 5 °C por 30 min. Após isso, adicionaram-se mais 30 mL de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), deixando a mistura ferver em placa de aquecimento por mais 5 min, seguido de resfriamento por 1 h. A seguir, a mistura foi homogeneizada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se esse volume com água Milli-Q. Posteriormente, a suspensão foi filtrada, e alíquotas de 50 mL dessas soluções foram transferidas para um erlenmeyer de 125 mL, em que foram tituladas com NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>, usando-se a fenolftaleína 1,0% como indicador, sendo o PN foi calculado a partir do excesso de HCl.

### 5.2.4. Determinação da granulometria e da eficiência relativa do resíduo

Três amostras (100 g) dos resíduos sólidos (1-SR, 3-LS/SGP e 4-LS/TC) que não passaram por peneiras (assim como chegaram da indústria) foram pesadas e transferidas para um jogo de peneiras colocadas umas sobre as outras, na seguinte ordem: a peneira ABNT 10 (abertura de 2 mm), seguida da peneira ABNT 20 (abertura de 0,84 mm), peneira ABNT 45 (abertura de 0,35 mm) e fundo (F). As peneiras foram adaptadas sobre um agitador mecânico e agitadas por 5 min a 50 rpm. Após a agitação, as frações retidas em cada peneira foram pesadas (g), e calculou-se a eficiência relativa dos resíduos com as fórmulas:

Quantidade de material retido na peneira (%) = 100 – (R1 \* 100/G), em que:

G = massa total do resíduo em g; e

R = massa que ficou retida na peneira em g.

Considerando R<sub>A</sub>, R<sub>B</sub>, R<sub>C</sub> e R<sub>D</sub>, as quantidades de resíduos retidos nas peneiras ABNT 10, ABNT 20, ABNT 45 e no fundo (F), respectivamente, o cálculo da taxa de reatividade ou de eficiência relativa do resíduo (ER), considerando-se como referencial o tempo de três meses de reação, foi feito utilizando a fórmula:

$$ER (\%) = 0,0 * A + 0,2 * B + 0,6 * C + 1 * D$$

Para todas essas determinações foram seguidas as metodologias para análise de corretivos, descritas por EMBRAPA (1999).

#### **5.2.5. Teores de Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn e Fe extraídos nos resíduos pelo extrator Mehlich-1**

Amostras de aproximadamente 5 g dos resíduos 2(LL/SGP), 3(LS/SGP) e 4(LS/TC) e 1 g do resíduo 1(SR) foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e colocadas para agitar com 50 mL de extrator Mehlich – 1 ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  - Defélipo e Ribeiro, 1997) durante 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm.

Após repouso “overnight” ( $\pm 16 \text{ h}$ ), os extratos foram filtrados e armazenados em frascos de plástico até as determinações dos teores de Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn e Fe por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

#### **5.2.6. Teores de Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn e Fe extraídos nos resíduos pelo extrator Mehlich-3**

Amostras de aproximadamente 5 g dos resíduos 2(LL/SGP), 3(LS/SGP) e 4(LS/TC) e 1 g do resíduo 1(SR) foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e colocadas para agitar com 50 mL de extrator Mehlich–3 durante 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm. Após repouso “overnight”, as amostras foram filtradas para frascos de plásticos e os teores dos metais (Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn e Fe) nos extratos determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A solução extratora Mehlich-3 foi preparada a partir de uma mistura de reagentes:  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido etilenodiaminintetraacético (EDTA) +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) +  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) +  $0,013 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) +  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) conforme MEHLICH (1984).

### **5.2.7. Teores totais de Ca, Mg, K, Mn, Zn, Co, Cu, Fe, Cr, S, P, Cd, Pb e Na nos resíduos pelo Método USEPA 3051**

Para as análises dos teores “totais” de Ca, Mg, S, K, Mn, Zn, Co, Cu, Fe, Cr, Cd, Pb, K e Na nos resíduos, foi utilizado o método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998). A metodologia consistiu dos seguintes passos:

- (i) amostras 0,5000 g dos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) e 0,2500 g do resíduo 1(SR) foram pesadas e transferidas para tubos de digestão;
- (ii) adicionou-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em cada tubo;
- (iii) após o resfriamento das amostras, essas foram levadas para o forno de microondas 550 W, onde foram digeridas com 70 psi (0,70 MPa), durante 10 min;
- (iv) em seguida, as amostras digeridas foram resfriadas e transferidas para um balão de 50 mL e o volume, completado com água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Posteriormente, esses extratos foram transferidos para recipientes plásticos e armazenados;
- (v) os teores de Ca, Mg, S, Mn, Zn, Co, Cu, Fe, Cr, Cd e Pb foram determinados nos extratos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ao passo que os teores de K e Na foram determinados por fotometria de chama.

Obs: Previamente à digestão, os resíduos: 1 (SR), 3 (LS/SGP) e o 4 (LS/TC) foram passados em peneiras com malhas de 0,25 mm de abertura antes da digestão, ao passo que o 2 (LL/SGP) foi digerido *in natura*.

### **5.2.8. Extração, separação e determinação de Cr nos resíduos**

#### **5.2.8.1. Teores de Cr extraído por KCl e H<sub>2</sub>O**

Foram preparadas suspensões em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e água de Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) de resíduos na razão de 1:10 (sólido:líquido) nos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC), e na razão de 1:100 (sólido:líquido), no resíduo 1 (SR). As amostras foram agitadas por 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm e deixadas em repouso por ± 16 h. Após esse período, as amostras foram

filtradas e os teores de Cr, determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS).

Os resultados dos teores de cromo nos resíduos foram comparados por meio dos valores médios e dos respectivos desvio-padrão.

### **5.2.9. Separação e quantificação de Cr(III) e Cr(VI)**

#### **5.2.9.1. Preparo do padrão, solução eluente e do reagente pós-coluna utilizados na análise por cromatografia de íons**

A solução mista de Cr nas formas tri e hexavalente foi preparada a partir de sais com 99,9% de pureza. Foram preparadas soluções-estoque de Cr(III) (cloreto de cromo hexaidratado) e Cr(VI) (dicromato de potássio) nas concentrações de 1.000 mg L<sup>-1</sup> e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, utilizando água de Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). A partir das soluções-estoque, foi preparada, através de diluição, a solução mista contendo as duas formas de cromo em matriz de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O pH da solução contendo o Cr(III) foi mantido na faixa de 3-3,5.

A solução-estoque da fase móvel utilizada na cromatografia foi preparada a partir da mistura dos seguintes reagentes: 2,6 - ácido piridínico dicarboxílico 20 mmol L<sup>-1</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> - PDCA); hidróxido de lítio monoidratado 28 mmol L<sup>-1</sup> (LiOH.H<sub>2</sub>O); fosfato disódico heptaidratado 20 mmol L<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O); iodeto de sódio 100 mmol L<sup>-1</sup> (NaI); e acetato de amônio 500 mmol L<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>). A partir da solução-estoque foi feita a diluição para obtenção de um eluente diluído quatro vezes, com o pH ajustado entre 6,7 e 6,8.

O reagente pós-coluna foi preparado a partir do 1,5 difenil carbazida 2 mmol L<sup>-1</sup> (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O - DPC) solubilizado em 10% de metanol (CH<sub>3</sub>OH) e 0,45 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### **5.2.9.2. Equipamentos e acessórios utilizados na cromatografia de troca iônica**

Foi feita a caracterização dos resíduos de curtume quanto aos teores de Cr(III) e Cr(VI). Para isso, amostras dos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> na razão de 1:10 (sólido:líquido) e na razão de 1:100 (sólido:líquido) para o resíduo 1(SR), foram agitadas por 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm e deixadas em repouso por ± 16 h. Após esse período, as amostras foram

filtradas e diluídas duas vezes. Posteriormente, uma alíquota de cada material foi passada em filtro de 0,45 µm de abertura de poros e novamente diluída quatro vezes com reagente 2,6 – ácido piridínico dicarboxílico 20 mmol L<sup>-1</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> - PDCA), aquecidas a 80 °C por 20 min, sendo finalmente acondicionadas no recipiente do sistema de injeção automática do cromatógrafo.

Os íons de Cr(III) e Cr(VI) foram separados em um cromatógrafo iônico (Dionex Sunnyvale, CA), equipado com uma coluna analítica CS5 Dionex, utilizando uma única fase móvel e quantificados em um detector de ultravioleta (UV) a 520 e 365 nm, conforme metodologia da DIONEX (1991). As condições de operação do cromatógrafo se encontram no Quadro 3.

Nos extratos dos resíduos após a filtragem, também foram determinados o teor de Cr total por espectroscopia de absorção atômica.

Quadro 3 – Condições de operação do cromatógrafo para especiação de Cr

Volume do loop da amostra	250 µL
Coluna	HPIC-CS5
Fase Móvel	2 mmol L <sup>-1</sup> PDCA, 2 mmol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> , 10 mmol L <sup>-1</sup> NaI, 50 mmol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> , 2,8 mmol L <sup>-1</sup> LiOH
Taxa de fluxo	0,5 mL min <sup>-1</sup>
Reagente pós-coluna	2 mmol L <sup>-1</sup> DPC, 10% CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Comprimento de onda utilizado	520 e 365 nm

Fonte: DIONEX (1991).

### 5.2.10. Determinações de C e N nos resíduos

Determinações dos teores de C e N em subamostras dos resíduos (1, 3 e 4) trituradas e passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm), e no resíduo 2 *in natura* foram feitas essas determinações.

A determinação do C orgânico foi feita conforme Yeomans e Bremner (1988) e a do N total, de acordo com Bremner e Mulvaney (1982), adaptadas por Tedesco *et al.* (1995).

#### **5.2.11. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias orgânicas**

Para avaliar a qualidade da matéria orgânica dos resíduos, utilizou-se o método de extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas descrito por Benites *et al.* (2003). Nessa análise, a matéria orgânica do solo é fracionada em função da solubilidade diferenciada das substâncias húmicas em meios alcalino e ácido. Posteriormente, determinou-se o teor de carbono nas frações obtidas, ou seja, o C associado ao resíduo insolúvel em álcali (F1-humina), a fração solúvel em meio básico e precipitada em pH ácido (F2-ácido húmico) e a fração solúvel em álcali, que não precipita em meio ácido (F3-ácido fúlvico).

A extração das substâncias húmicas foi feita usando-se solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> na relação de 1,0 g de resíduo e 10,0 mL da solução extratora. Após repouso por 24 h, a fração insolúvel em álcali (F1-humina) foi separada das frações solúveis (F2 + F3: ácido húmico + ácido fúlvico) por centrifugação a 2.500 rpm por 10 min, seguida de lavagens com a mesma solução (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). As soluções resultantes das lavagens foram adicionadas aos extratos das frações solúveis (F2 + F3), constituindo o extrato alcalino (EA). O extrato alcalino (F2 + F3: ácido húmico + ácido fúlvico), teve o pH ajustado para 1,5 ± 0,5 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20%, permanecendo a seguir em repouso por 18 h até a decantação do precipitado formado. O precipitado denominado fração 2 (F2:ácido húmico) foi separado da fração 3 (F3: ácido fúlvico) solúvel por centrifugação a 2.500 rpm por 10 minutos, seguida de lavagem. O precipitado (F2:ácido húmico) foi redissolvido em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, completando-se o volume completado para 50 mL, e o volume da F3:ácido fúlvico também foi ajustado para 50 mL com água destilada. Nas frações F2 e F3, utilizaram-se alíquotas de 5 mL dos extratos obtidos no fracionamento, para a determinação de C pelo método de Yeomans e Bremner (1988).

Para cada resíduo, diferentes índices de humificação foram calculados de acordo com Jouraphy *et al.* (2005), entre eles IH, ou índice de humificação corresponde à porcentagem de C ácido fúlvico em relação ao C orgânico total (COT); RH, ou razão de humificação, que estabelece a porcentagem de substâncias

húmicas (SH) em relação ao C total; PAH, ou porcentagem de C ácido húmico em relação ao C total das substâncias húmicas; GP, ou grau de polimerização, que representa o C ácido húmico em relação ao C ácido fúlvico; e SH representa as substâncias húmicas (C-ácido húmico + C-ácido fúlvico).

#### **5.2.12. Identificação de compostos orgânicos através de espectroscopia do Infravermelho (IV)**

Amostras liofilizadas com aproximadamente 1 mg dos resíduos 1, 2, 3 e 4 foram maceradas em almofariz de ágata e misturadas com 100 mg de KBr. A mistura obtida foi transferida para prensa hidráulica, obtendo-se uma pastilha transparente, que foi analisada em espectrofotômetro Perkin – Elmer FT – IR 1.600. Essas operações foram realizadas em curto espaço de tempo, de forma a evitar a absorção de umidade do ambiente devido à alta higroscopicidade do KBr. A pastilha obtida foi analisada no espectrofotômetro no intervalo de número de onda de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Após a obtenção dos espectros foi determinado, de cada resíduo, o índice de hidrofobicidade (IH) e o índice de condensação (IC) descrito por Freixo (2002). O IH é uma relação entre a área sobre o pico da banda de absorção de 2.929  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento C-H do grupamento apolar  $\text{CH}_3$  alifático, e a área sobre o pico de absorbância da banda de 1.050  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento dos grupamentos –O-H e C-O. No entanto, o IC é calculado pela relação dos picos nas regiões de 1.660  $\text{cm}^{-1}$  e 2.929  $\text{cm}^{-1}$  e expressa a proporção de grupos conjugados e alifáticos, estabelecendo uma análise indireta do grau de condensação/humificação da molécula.

$$\text{IH} = \text{área } 2.929 \text{ cm}^{-1} / \text{área } 1.050 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{IC} = \text{área } 1.660 \text{ cm}^{-1} / \text{área } 2.929 \text{ cm}^{-1}$$

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. pH, poder de neutralização, teores de sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e eficiência relativa dos resíduos

As características granulométricas variaram significativamente entre os resíduos sólidos, conforme se observa pelo ensaio de eficiência relativa obtida (Quadro 4).

Quadro 4 – Porcentagem de retenção dos resíduos nas diferentes peneiras e respectivas taxas de reatividade ou eficiência relativa

Resíduos	Dimensão das Partículas (mm)				Eficiência Relativa <sup>1/</sup>
	> 2	2 a 0,84	0,84 a 0,30	< 0,30	
	-----%-----				---%---
1 (SR)	42,67	2,29	20,66	34,38	47,23
2 (LL/SGP)	nd <sup>2/</sup>	nd <sup>2/</sup>	nd <sup>2/</sup>	nd <sup>2/</sup>	nd <sup>2/</sup>
3 (LS/SGP)	70,98	13,80	6,91	8,31	15,22
4 (LS/TC)	94,81	2,78	1,64	0,77	2,30

<sup>1/</sup> EMBRAPA, 1999.

<sup>2/</sup> nd: não determinado.

Essa variação na granulometria deve refletir na reatividade desses resíduos quando aplicados ao solo. Para calcários, assume-se que partículas com granulometria  $< 0,3$  mm reagem com o solo num período de três meses (VALE *et al.*, 1997). Embora essa análise tenha sido idealizada para calcário, espera-se que o resíduo 1 (SR), por apresentar a maior porcentagem de partículas com diâmetro inferior a  $0,30$  mm, seja mais reativo em relação aos resíduos 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC). Quanto menor a partícula, maior a área superficial de contato das partículas dos resíduos com o solo, o que resulta em maior velocidade de reação e, portanto, maior reatividade.

Os valores de PN dos resíduos 3 e 4 foram 26,74 e 27,56%, respectivamente (Quadro 5). A legislação brasileira exige para os calcários um valor de PN de no mínimo 67%. Para escórias básicas o PN mínimo exigido é de 60%. Portanto, os valores de PN dos resíduos podem ser considerados muito baixos (BRASIL, 2004; VALE *et al.*, 1997). Não obstante, pode-se esperar efeito corretivo da acidez do solo pelo uso desses resíduos em doses relativamente elevadas, especialmente dos resíduos 3 e 4. Vale ressaltar que as taxas de aplicação recomendadas para resíduos orgânicos geralmente são muito superiores às doses aplicadas de calcário em solos. Ferreira *et al.* (2003) encontraram diminuição da acidez do solo e diminuição dos teores de  $Al^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  trocáveis com aplicação de um lodo gerado por ETE de curtume com PN = 16% após 180 dias.

Os valores de pH dos resíduos, tanto em água quanto em cloreto de potássio, podem ser considerados altos, com exceção do resíduo 1 (SR), que apresentou pH em torno de 3 (Quadro 5). O pH mais alto nos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) deve-se à presença de quantidades significativas de carbonatos, principalmente o de cálcio, e hidróxidos, oriundos da etapa de depilação e caleiro. No entanto, o pH baixo do resíduo 1 (SR) provavelmente se deve ao ácido sulfúrico ou outros ácidos que são utilizados durante a etapa de piquelagem. Os ácidos são usados para evitar o inchamento da pele e a precipitação de sais de Cr. Segundo o Ministério da Agricultura (BRASIL, 2004), um composto orgânico e um fertilizante organo mineral, para serem comercializados, deverão apresentar, respectivamente, valores de pH maiores que 6,0. Portanto, de acordo com esse critério, o resíduo 1 (SR) não poderia ser comercializado, ao passo que os demais resíduos (2, 3 e 4) poderiam ser comercializados. Teixeira (1981), trabalhando com resíduos líquidos provenientes da ETE de curtumes, também encontraram valores de pH altos, cerca de 9,5. Já Ferreira *et al.* (2003) obtiveram valores de pH de 7,8 e 3,4 no lodo de ETE de curtume e serragem cromada de couro, respectivamente.

Quadro 5 – Caracterização química dos resíduos de curtume

Variável	RESÍDUOS			
	1 (SR)	2 (LL/SGP)	3 (LS/SGP)	4 (LS/TC)
pH (água) <sup>1/</sup>	3,19 ± 0,03	7,76 ± 0,39	7,98 ± 0,10	9,72 ± 0,12
pH (KCl 1mol L <sup>-1</sup> ) <sup>2/</sup>	3,60 ± 0,02	8,09 ± 0,06	8,12 ± 0,22	8,18 ± 0,06
PN (%) <sup>3/</sup>	nd	0,00 ± 0,00	26,74	27,56
Condutividade elétrica (dS m <sup>-1</sup> )	6,91 ± 0,25	2,93 ± 0,04	5,11 ± 0,07	5,98 ± 0,05
Sólidos totais (g L <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	nd	58,82 ± 2,05	nd	nd
Sólidos totais fixos (g L <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	nd	29,98 ± 2,74	nd	nd
Sólidos totais voláteis (g L <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	nd	28,84 ± 3,21	nd	nd
Sólidos totais voláteis (%) <sup>4/</sup>	nd	49,04 ± 0,73	nd	nd
Cinzas (%) <sup>4/</sup>	nd	50,97 ± 0,73	nd	nd
Cr (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	26,82 ± 0,53	2,92 ± 0,09	24,13 ± 0,14	25,17 ± 0,69
Ca (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	8,16 ± 0,01	2,27 ± 0,04	34,40 ± 0,69	36,4 ± 0,36
Mg (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	0,09 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,44 ± 0,01
Na (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	3,94 ± 0,18	1,13 ± 0,31	4,52 ± 0,12	4,77 ± 0,13
P (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	2,36 ± 0,11	2,66 ± 0,02	0,87 ± 0,10	0,52 ± 0,01
S (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	16,53 ± 0,57	3,81 ± 0,22	18,6 ± 0,78	15,0 ± 0,47
K (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	0,13 ± 0,00	0,10 ± 0,03	0,28 ± 0,00	0,41 ± 0,02
Fe (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	1,84 ± 0,18	0,15 ± 0,00	2,89 ± 0,25	7,94 ± 1,26
Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	11,38 ± 0,99	93,64 ± 2,01	56,40 ± 1,45	104,06 ± 1,46
Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	0,00 ± 0,00	1,07 ± 0,48±	9,70 ± 0,05	16,68 ± 0,13
Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5/</sup>	4,26 ± 0,81	0,00 ± 0,00	2,68 ± 0,07	6,26 ± 0,20

\* nd: não determinado.

<sup>1/</sup>, <sup>2/</sup> e <sup>3/</sup> Tedesco *et al.*, 1995; <sup>4/</sup> APHA (1995); <sup>5/</sup> Método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA, 1998.

A condutividade elétrica variou de 2,9 a 7 dS m<sup>-1</sup> aproximadamente nos resíduos de curtume e pode ser considerada alta nos resíduos 1 (SR), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC). Segundo Craul e Switzenbaum (1998), citados por Kiehl (1998), a aplicação de resíduos com valores acima de 4,0 dS m<sup>-1</sup> em solos deve ser evitada, pois a carga e a frequência desses no solo podem contribuir para salinização do solo. Portanto, baseado nesse critério, apenas os resíduos 2 (LL/SGP) poderiam ser utilizados para fins agrícolas.

Os teores de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis no resíduo 2 (LL/SGP) (Quadro 5) foram de 58,82 g L<sup>-1</sup>; 29,98 g L<sup>-1</sup> e 28,84 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Tedesco *et al.* (1991) encontraram teores de sólidos totais de 87 g L<sup>-1</sup> e 79 g L<sup>-1</sup> e teores de sólidos fixos de 81 g L<sup>-1</sup> e 73 g L<sup>-1</sup> em resíduos de

curtumes (lodo tanino e lodo cromo, respectivamente). Esses resultados indicam grande variabilidade dos resíduos em curtumes diferentes. O valor da relação entre sólidos voláteis/sólidos totais foi de 0,46, valor menor que o recomendado (0,70) para lodos de esgoto para fins agrícolas, conforme CONAMA (2005). Portanto, esse resíduo, ao ser comparado com o lodo de esgoto, pode ser considerado estável e não precisaria de tratamento biológico para uso agrícola.

## **6.2. Teores “totais” de Ca, Mg, K, S, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Na e Cr nos resíduos de curtume**

De modo geral, os resíduos 3 (LS/SGP) e 4(LS/TC) apresentaram teores totais de Ca mais altos em relação aos resíduos 1 (SR) e 2 (LL/SGP), respectivamente. Os teores de Mg foram baixos em todos os resíduos, em comparação com os teores encontrados em calcários, que apresentam em média 12% de Mg. Os teores de Ca e Mg mais baixos do resíduo 2 se devem à forma líquida desse resíduo (Quadro 5).

A presença de Ca em quantidades relativamente altas nesses resíduos deve-se à adição de CaOH durante o processamento das peles, para promover a destruição da camada epidérmica (Figura 1). No entanto, esses teores mais elevados de Ca em relação ao Mg nos resíduos podem induzir a falta de Mg às plantas se os resíduos forem adicionados em grandes quantidades em solos com baixa disponibilidade desse elemento. Isso ocorre devido à competição entre Ca e Mg pelos sítios de absorção presentes nas membranas plasmáticas das raízes das plantas (FAQUIM, 1999). Castilhos *et al.* (2002), trabalhando com lodo de uma ETE e com resíduo de rebaixadeira e aparas de couro, encontraram resultados semelhantes, ou seja, 68,0; 1,6; e 0,7 g kg<sup>-1</sup> de Ca e 6,0; 0,4 e 0,2 g kg<sup>-1</sup> de Mg, respectivamente, o que proporcionou aumentos nos teores de Ca e Mg total do solo com aplicação do lodo de curtume.

Os teores de S são relativamente altos em todos os resíduos, ao passo que os teores de P são baixos (Quadro 5). A presença de proteínas (como elastina) e colágeno nesses resíduos, compostos químicos contendo S, em parte explica esses resultados. Além disso, são utilizados sulfetos durante o processamento do couro, o que contribui para elevar os teores de S nos resíduos. Castilhos *et al.* (2002),

trabalhando com lodo de uma ETE, resíduo de rebaixadeira e aparas de couro, encontraram 19,0 e 16,0 g kg<sup>-1</sup> de S e 2,4; 0,3; e 0,4 g kg<sup>-1</sup> de P, respectivamente.

A concentração de K nos resíduos foi baixa, ao passo que os teores de Na foram de aproximadamente 3,94; 1,13; 4,52; e 4,77% nos resíduos 1, 2, 3 e 4 (Quadro 5). A adição de quantidades moderadas a altas de Na ao solo não é recomendada, pois pode provocar a dispersão de argila e substâncias orgânicas. A dispersão desses colóides normalmente prejudica a parte física do solo, com efeitos negativos na disponibilidade e no fluxo de água e de ar. A dispersão dos colóides acontece porque o Na, por ter um grande raio hidratado, tem dificuldade de se aproximar das superfícies sólidas do solo carregadas negativamente. Com isso, há aumento da espessura na dupla camada elétrica, favorecendo a dispersão dos colóides. A concentração de K foi de aproximadamente 0,01% (Quadro 5), valor similar ao encontrado no lodo de esgoto, um resíduo muito utilizado como fertilizante do solo. Martines *et al.* (2006) encontraram teores de aproximadamente 59,9 g kg<sup>-1</sup> de Na e 0,6 g kg<sup>-1</sup> de K em lodo de curtume.

Os teores de Cu (0,0; 1,1; 9,7; 16,7 mg kg<sup>-1</sup>) e de Zn (4,3; 0,0; 2,7 e 6,3 mg kg<sup>-1</sup>) nos resíduos (Quadro 5) podem ser considerados baixos em relação a outros produtos utilizados como fertilizantes do solo, como é o caso dos adubos fosfatados naturais, cuja concentração aproximada varia de 20 a 50 mg kg<sup>-1</sup> em Cu e de 50 a 600 mg kg<sup>-1</sup> em Zn (CAMPOS *et al.*, 2005).

Os resíduos 1, 2, 3 e 4 apresentaram concentrações de 11,4; 93,64; 56,40; e 104,06 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, respectivamente (Quadro 5). Esses valores são baixos em relação aos teores encontrados em lodo de esgoto de cidades como Jundiaí, Barueri e Franca no Estado de São Paulo, cujos valores variaram entre 230 e 690 mg kg<sup>-1</sup> (SILVA *et al.*, 2006; GALDOS *et al.*, 2004). Não obstante, os valores obtidos neste trabalho são similares aos teores encontrados por Castilhos *et al.* (2002), que trabalharam com lodo de uma ETE, resíduo de rebaixadeira e aparas de couro. No entanto, os teores de Mn devem ser avaliados com atenção, pois alta concentração de Mn pode ocasionar a oxidação do Cr(III) a Cr(VI), que é altamente tóxico.

Os teores de Fe encontrados nos resíduos foram relativamente baixos. As concentrações de Cd, Pb e Ni encontradas nos resíduos também foram baixas, ficando abaixo dos limites de detecção do aparelho.

Os resíduos apresentaram teores muito elevados de cromo “total”, ficando acima das concentrações de Cr encontrados em calcários, fertilizantes (por ex., em termofosfato, os teores são de  $1,07 \text{ g kg}^{-1}$ ) e esterco animais (GABE; RODELLA, 1999). Os teores também ficaram acima da concentração máxima de poluente na massa bruta de resíduos, usada como referência pelo ministério do meio ambiente da França para classificação de resíduos quanto à sua periculosidade:  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr (Cr VI ou seus componentes). Esses teores de Cr elevados alertam para uma possível contaminação se esses resíduos forem utilizados como fertilizantes e corretivos. Os teores totais de Cr encontrados nos resíduos 1, 3 e 4 (Quadro 5) não apresentaram muitas diferenças por esse método.

Em suma, os resíduos poderiam ser utilizados como fonte de nutrientes para as plantas. No entanto, a presença de Cr em teores totais relativamente altos impede seu uso em solo.

### **6.3. Teores de cromo, ferro, manganês, chumbo, zinco, cádmio e níquel nos resíduos após a extração com Mehlich-1, Mehlich-3, KCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ e água**

De modo geral, os teores de Cr foram maiores no extrator Mehlich-3. Apenas no resíduo 2 a solução de Mehlich-1 extraiu mais Cr em relação ao Mehlich-3 (Quadro 6). Os teores mais elevados, obtidos pelo extrator Mehlich-3, explica-se pela ação dos agentes quelantes e das soluções-tampão utilizados. Os metais presentes nos resíduos carregados positivamente (Cr) são atraídos pelos pares eletrônicos livres do EDTA, formando complexos solúveis, o que resulta no aumento do potencial de extração do Mehlich-3 em relação ao extrator Mehlich-1.

Possivelmente, o extrator Mehlich-1 extrai apenas o Cr presentes na superfície dos colóides (minerais e orgânicos) dos resíduos de curtume, principalmente em sítios com alta afinidade por prótons. No entanto, no resíduo 2, o qual estava na forma líquida, pode-se considerar que ocorreu a formação de complexos inorgânicos entre os metais extraídos e os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  fornecidos pelo extrator, principalmente cloro complexo, com conseqüente formação de pares iônicos.

Quadro 6 – Médias e desvios-padrão dos teores de Cr extraídos por Mehlich-3, Mehlich-1, KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O nos diferentes resíduos. Os valores entre parênteses se referem às porcentagens de extração dos teores de Cr por Mehlich-3, Mehlich-1, KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O em relação ao HNO<sub>3</sub> (método 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA /USEPA-1998)

RESÍDUOS				
EXTRATOR	1 (SR)	2 (LL/SGP)	3 (LS/SGP)	4 (LS/TC)
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Mehlich 3 <sup>1/</sup>	2.032,28 ± 12,6 (7,6%)	74,93 ± 2,3 (2,5%)	92,31 ± 5,9 (0,38%)	20,26 ± 0,9 (0,08%)
Mehlich 1 <sup>2/</sup>	1.112,29 ± 79,2 (4,2%)	479,10 ± 40,78 (16,5%)	17,50 ± 1,6 (0,1%)	0,00 ± 0,00 (0,0%)
KCl <sup>3/</sup>	90,74 ± 3,7 (0,3%)	20,00 ± 0,2 (0,7%)	23,18 ± 0,1 (0,1%)	9,55 ± 0,6 (0,04%)
H <sub>2</sub> O <sup>4/</sup>	42,36 ± 1,3 (0,2%)	1,43 ± 0,0 (0,05%)	3,55 ± 0,6 (0,01%)	0,34 ± 0,1 (0,001%)

<sup>1/</sup> MEHLICH, 1984; <sup>2/</sup> DEFELIPO; RIBEIRO, 1997; <sup>3/</sup> Solução KCl 1mol L<sup>-1</sup>; <sup>4/</sup> Água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

Os mecanismos das reações entre as biomoléculas presentes nos resíduos e os extratores, KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e água, podem ser previstos a partir da natureza dos grupos funcionais das macromoléculas. Como os resíduos foram obtidos em etapas diferentes de processamento de couro, pressupõe-se que possuem composição química diferenciada. Como consequência, espera-se o surgimento de cadeias carbônicas diferentes com teores de Cr solúveis diferenciados extraídos por água e pelo KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Quadro 6). O couro é um material constituído por longas cadeias poliméricas de monômeros de alfa-amino-ácidos {RCH(NH<sub>2</sub>)COOH, em que R é um grupo orgânico}. Estas cadeias estão unidas por ligações amídicas (-CO-NH-) que conferem aos materiais características como hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, acidez ou basicidade (HOINACKI, 1989). Portanto, apesar de os resíduos apresentarem capacidade de realizar ligações de hidrogênio, as interações predominantes entre as moléculas provavelmente são forças de Van der Waals. Os resíduos 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) em solução aquosa tenderam a reduzir sua superfície de contato com o meio aquoso, adotando forma esférica. Esse efeito, observado visualmente, possivelmente

se deve ao fato de que a água, apesar de ser muito polar, não interage com resíduos que possuem cadeia longa com parte apolar, tornando os resíduos pouco solúveis em água, o que explica os baixos teores de Cr extraível em água. No entanto, o extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, por ser um extrator que tem interações íon-dipolo com força relativamente alta, consegue extrair mais Cr do que a água (Quadro 6). Assim, a capacidade de retenção de água ou outros extratores também são influenciados pela proporção de anéis aromáticos (hidrofóbicos) e dos radicais laterais (hidrofílicos) nas moléculas.

Os maiores teores de Cr extraível por KCl em relação aos extraíveis por Mehlich-1, nos resíduos 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC), surpreendem pelo fato de o Mehlich-1 ser um extrator ácido e, portanto, com maior capacidade de extração em relação às soluções salinas. Não há uma explicação plausível para esses resultados, mas talvez possam ser relacionados à especiação do Cr presente em extratos de KCl, conforme discutido mais adiante. Supõe-se que o predomínio do Cr hexavalente entre as formas mais solúveis poderia limitar a sua extração em meio ácido.

Apesar dos baixos teores de Cr extraíveis por KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e água, esses extratores são ideais para avaliar as formas do Cr [Cr(III) e Cr(VI)] nos resíduos, pois não alteram as condições de pH e Eh da amostra. Portanto, para separar e avaliar a quantidade de Cr(III) e Cr(VI) presentes nos resíduos, foram preparadas novamente extratos de soluções contendo padrões de íons de Cr(III) e Cr(VI) e extratos dos resíduos em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Esses extratos foram diluídos e analisados por cromatografia iônica de alta performance.

Todos os resíduos dos curtumes, apesar da solubilidade relativamente baixa do Cr (Quadro 6), podem ter seu uso agrícola comprometido pelo teor de cromo. Isso porque eventualmente, depois da decomposição desses resíduos no solo, ao longo dos anos parte considerável do Cr total pode-se tornar disponível. Segundo a legislação ABNT (2004), esses resíduos não poderiam ser utilizados porque são classificados como resíduos perigosos, independentemente do teor de Cr.

Os teores de Fe e Mn, de modo geral, foram maiores no extrator Mehlich-3 nos resíduos 1 (SR), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC). Apenas no resíduo 2 (LL/SGP) a solução de Mehlich-1 extraiu mais Cr em relação ao Mehlich-3 (Quadro 7). Estes teores mais altos pelo extrator Mehlich-3 também se devem à ação dos agentes quelantes e às soluções-tampão utilizados no extrator Mehlich-3.

Nos outros elementos (Pb, Zn, Cd e Ni), os teores ficaram abaixo do limite de detecção, por isso não constam no Quadro 7.

Quadro 7 – Teores de Fe e Mn em Mehlich-1 e Mehlich-3 nos diferentes resíduos

Variável	Extrator	Resíduos			
		1 (SR)	2 (LL/SGP)	3 (LS/SGP)	4(LS/SGP)
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Fe	Mehlich 1 <sup>1/</sup>	288,26	142,64	2,48	0,11
	Mehlich 3 <sup>2/</sup>	2.166,27	128,41	127,66	75,64
Mn	Mehlich 1 <sup>1/</sup>	1,32	107,35	43,91	0,45
	Mehlich 3 <sup>2/</sup>	5,01	87,66	44,30	14,87

<sup>1/</sup> DEFELIPO; RIBEIRO, 1997; <sup>2/</sup> MEHLICH, 1984.

#### 6.4. Especificação do cromo

O cromatograma obtido para a solução mista contendo Cr(III) (2,5 mg L<sup>-1</sup>) e Cr(VI) (50 µg L<sup>-1</sup>) no comprimento de onda a 520 nm, mostrou três picos (1°, 2° e 3°), enquanto no comprimento de onda a 365 nm se verificou a presença de apenas dois picos (1° e 2°) (Figura 5). O aparecimento do 2° e 3° pico no padrão misto a 520 nm evidencia a existência das formas de Cr-III e Cr-VI no padrão misto, o que confirma a eficiência do método na separação do Cr-III e Cr-VI pela cromatografia iônica de alta performance. A separação do Cr(III) e do Cr(VI) se deve a diferenças de afinidade dos íons na fase móvel e a fase estacionária. Tais afinidades estão relacionadas com a razão carga-massa e fatores estruturais. Como o Cr(III) é ligado mais fracamente à fase estacionária em relação ao Cr(VI), este sai primeiro da coluna e é detectado primeiro. O não surgimento do 3° pico no comprimento 365 nm evidencia que o comprimento de onda (520 nm) foi o melhor para detectar tanto o Cr(III) quanto o Cr(VI) (Figura 5). Volderheide *et al.* (2004), utilizando a cromatografia iônica de alta performance para separar o Cr nas formas Cr(III) e Cr(VI), com detecção através da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), encontraram resultados semelhantes aos deste estudo.

O surgimento de pico no tempo de aproximadamente 1,1 min no cromatograma (1° pico) em todas as amostras provavelmente está relacionada a presença de íons cloreto nas amostras, uma vez que a matriz tanto nos resíduos quanto nos padrões apresentavam o íon cloreto (KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), apesar de essas amostras terem sido passadas por um filtro.

- Resíduo 1 (SR) - 365 nm
- Resíduo 2 (LL/SGP) - 520 nm
- Resíduo 3 (LS/SGP) - 520 nm
- Resíduo 4 (LS/TC) - 520 nm
- Padrão misto: 2,5 mg L<sup>-1</sup> de Cr (III) + 50 µg L<sup>-1</sup> de Cr (VI) -520 nm
- Padrão misto: 2,5 mg L<sup>-1</sup> de Cr (III) + 50 µg L<sup>-1</sup> de Cr (VI) -365 nm

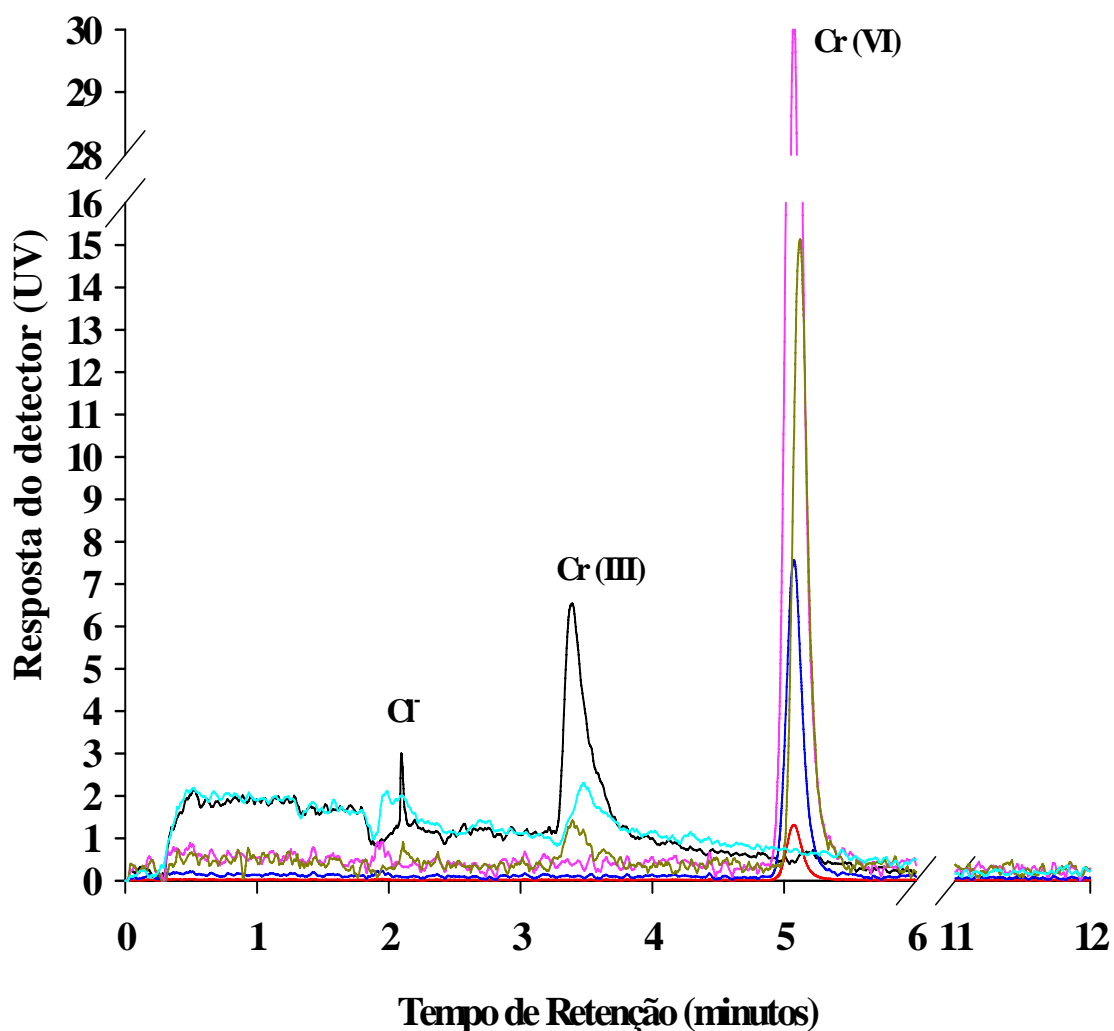
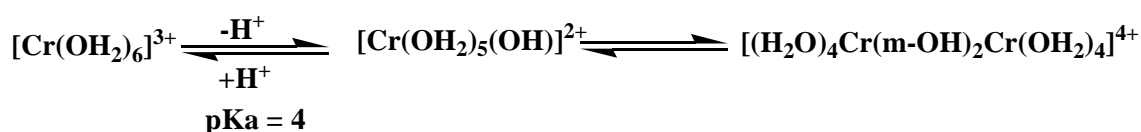


Figura 5 – Cromatogramas dos extratos dos resíduos: 1 (SR), 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP), 4 (LS/TC) e do padrão misto contendo 2,5 mg L<sup>-1</sup> de Cr(III) + 50 µg L<sup>-1</sup> de Cr(VI). O Cr(III) foi detectado em 3,7 min (2º pico), aproximadamente, enquanto o Cr(VI) (3º pico) foi detectado em 5,4 min, aproximadamente. Os íons cloretos surgem em 1,1 min (1º pico).

Nos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) foram detectados apenas o Cr(VI) (3° pico), ao passo que no resíduo 1 (SR) apenas o Cr(III) (2° pico). Essa diferença pode ser atribuída ao pH, que foi de 3,6 no resíduo 1 (SR) e acima da neutralidade nos demais resíduos. O cromo existe nas formas de Cr(III) em pH abaixo de 5, mas precipita como Cr(OH)<sub>3</sub> em pH igual ou superior a 5. No entanto, em baixas concentrações, o Cr(VI) existe, principalmente, como HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> em pH baixo, dissociando-se completamente a pH acima de 7. Outro fator que provavelmente contribui para o não-surgimento de picos do Cr(III) (2° pico) do cromatograma nos resíduos 2, 3 e 4 se deve ao fator temperatura, que por sua vez influencia significativamente as reações de complexação do Cr(III). Apesar de ter sido utilizada temperatura de aproximadamente 80 °C na reação entre o complexante e a matriz contendo os íons Cr, essa temperatura, provavelmente, não foi suficiente para facilitar a formação do complexo PDCA-Cr(III), por isso as bandas do íon Cr(III) dos resíduos 2, 3 e 4 não aparecem no cromatograma. O Cr(III) para ser separado tem que reagir com o PDCA, formando um complexo PDCA-Cr(III) carregado negativamente, ao passo que o Cr(VI) é separado como íon cromato CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

O íon Cr(III) possui estrutura octaédrica muito estável, apresentando uma inércia muito grande, com reações de troca de ligantes nos complexos de Cr(III) muito lentas. Por exemplo, no caso do [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> a constante de velocidade de troca da H<sub>2</sub>O é k = 4.5 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> na temperatura ambiente, como descrito na equação a seguir:



Existem vários métodos de separação relatados na literatura, considerando-se a importância tanto do pH quanto do efeito da temperatura na formação de complexos de Cr. Byrdy *et al.* (1995), por exemplo, quelaram Cr(III) com EDTA para estabilizar o íon trivalente na fase móvel básica, aquecendo as soluções a 50 °C durante 1 h antes da separação. Tomlinson e Caruso (1996) complexaram o Cr(III) com a fase móvel, contendo 2,6-ácido piridínicodicarboxílico e hidróxido de lítio, a 65 °C.

A exatidão dos procedimentos foi verificada através da comparação dos resultados da cromatografia iônica com aqueles obtidos para o cromo extraído por KCl 0,12 mol L<sup>-1</sup> por EAA nos extratos dos resíduos (Quadro 8). De modo geral, o cromo extraído por KCl 0,12 mol L<sup>-1</sup> supera a soma das formas tri e hexavalente nos resíduos 2, 3 e 4. A diferença provavelmente se deve à complexação do Cr com compostos orgânicos dos resíduos, por isso não foi detectado através da cromatografia iônica de alta performance. O teor de Cr extraído por KCl 0,12 mol L<sup>-1</sup> encontrado no resíduo 1 foi menor que o teor na forma trivalente do Cr. Provavelmente, esses resultados são decorrentes da energia insuficiente utilizada por espectroscopia de absorção atômica na determinação do Cr presente no extrato ou no complexo Cr(III) formado, subestimando, portanto, os valores encontrados.

Quadro 8 – Teores de cromo nos extratos dos resíduos 1 (SR), 2 (LL/SGP), 3 (RS/SGP) e 4 (RS/TC)

Resíduo	Cr total no extrato de KCl 0,12 mol L <sup>-1</sup> após filtragem <sup>1/</sup>		
	Cr(III) (365 nm) <sup>2/</sup>	Cr(VI) (520 nm) <sup>2/</sup>	
	----- mg L <sup>-1</sup> -----	----- µg L <sup>-1</sup> -----	
1 (SR)	0,26	2,35	nd
2 (LL/SGP)	0,06	nd <sup>3/</sup>	5,26
3 (RS/SGP)	0,62	nd <sup>3/</sup>	16,12
4 (RS/TC)	0,13	nd <sup>3/</sup>	118,30

<sup>1/</sup> Teores de Cr total quantificados por espectroscopia de absorção atômica. <sup>2/</sup> Teores de Cr(III) e Cr(VI) separados em um cromatógrafo iônico (Dionex Sunnyvale, CA) e quantificados em um detector de ultravioleta (UV) a 520 e 365 nm. <sup>3/</sup> nd: não determinado.

### 6.5. Teores de C e N nos resíduos de curtume

Os teores de C e N total, relação C/N, C nas diferentes frações (C-ácido fúlvico e C-ácido húmico), os teores de substâncias húmicas e os índices de humificação (IH, RH e GP) dos resíduos: 1 (SR), 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) são apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 – Teores de C orgânico, N total, relação C/N, C nas frações da matéria orgânica, teores de substâncias húmicas (SH) e índices de humificação do resíduo 1 (SR), resíduo 2 (LL), resíduo 3 (LS-SGP) e resíduo 4 (LS-TC)

Resíduo	COT <sup>1/</sup>	N total <sup>2/</sup>	C/N <sup>3/</sup>	C-AH <sup>4/</sup>	C-AF <sup>5/</sup>	SH <sup>6/</sup>	IH <sup>7/</sup>	RH <sup>8/</sup>	PAH <sup>9/</sup>	GP <sup>10/</sup>
	----- dag kg <sup>-1</sup> -----			----- g kg <sup>-1</sup> -----			----- % -----			
R1 - SR	30,20	11,52	2,62	0,00 ± 0,00	4,70 ± 0,70	4,70	0,00	1,56	0,00	0,00
R2 – LL/SGP	12,00	1,50	8,00	1,33 ± 0,03	1,45 ± 1,37	3,78	0,67	11,43	58,25	1,40
R3 – LS/SGP	38,60	1,54	25,06	8,45 ± 0,01	3,93 ± 0,61	10,72	2,19	2,78	78,82	3,72
R4 – LS/TC	15,20	1,57	9,68	2,34 ± 0,01	2,71 ± 0,17	5,05	1,53	3,32	46,34	0,86

<sup>1/</sup>C: carbono total; <sup>2/</sup>N: nitrogênio total; <sup>3/</sup>C/N: relação C/N; <sup>4/</sup>C-AH: carbono associado à fração ácido húmico; <sup>5/</sup>C-AF: carbono associado à fração ácido fúlvico; <sup>6/</sup>SH: substâncias húmicas C-FAH+C-FAF; <sup>7/</sup>IH: índice de humificação (C-FAH/COT)\*100; <sup>8/</sup>RH: razão de humificação (SH/COT)\*100; <sup>9/</sup>PAH - porcentagem de ácido húmico: C-FAH/CSH x 100; e <sup>10/</sup>GP: grau de polimerização: C-FAH/C-FAF.

O resíduo 1 (SR) apresentou teor de N mais elevado, o que provavelmente, se deve à natureza protéica constituinte desse resíduo (Quadro 9). Nos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC), os teores de N foram similares e semelhantes a resultados relatados em literatura em outros resíduos orgânicos: 2,8% em esterco de aves, 1,6% em esterco bovino, 1,3% em húmus de minhoca e 3% em resíduo de gelatina (LISBOA, 2004).

De modo geral, os teores de C foram similares entre os resíduos 1 (SR) e 3 (LS/SGP), 2 (LL/SGP) e 4 (LS/TC). A relação C/N nos resíduos 1, 2, 3 e 4 foi de 2,62; 8,00; 25,06; e 9,68, respectivamente. Segundo o Ministério da Agricultura (BRASIL, 2004), um composto orgânico e um fertilizante orgânico mineral para serem comercializáveis deverão apresentar mais de 22% e 14% de carbono orgânico, respectivamente, e 1% de N total, portanto apenas os resíduos 1, 3 e 4 poderiam ser comercializados utilizando esse critério. Chacón (2006), trabalhando com resíduos provenientes de diferentes fontes, encontrou valores da relação C/N de 14, 24 e 9 na vinhaça de cachaça, torta de filtro e lodo de esgoto, respectivamente.

O teor de C associado à fração substância húmica (C-ácido húmico + C-ácido fúlvico) foi variável e crescente na seguinte ordem: resíduo 3 (LS/SGP) > 4 (LS/TC) > 1 (SR) > 2 (LL/SGP). Esses resultados indicam que, apesar de todos os resíduos terem sido obtidos durante o processamento do couro, a composição química dos resíduos estudados é complexa e variável. Espera-se, portanto, que a velocidade de reação dos resíduos seja diretamente proporcional aos teores de C nas substâncias húmicas desses resíduos quando adicionados ao solo, o que foi constatado pelo ensaio de degradação (Capítulo 2).

Se for considerar o índice de humificação (IH) de 19%, que corresponde ao carbono da fração ácido húmico em relação ao carbono orgânico total; e a razão de humificação (RH) de 28%, que estabelece a porcentagem de substâncias húmicas (C-FAH + C-FAF) em relação ao carbono orgânico total estabelecidos por Jouraiphy et al. (2005), em estudo da compostagem de lodo de esgoto com resíduos de plantas após 135 dias, para separar material compostado dos parcialmente decompostos, todos os resíduos analisados apresentaram baixo estágio de humificação. No entanto, ao comparar a porcentagem de ácidos húmicos (PAH) de 69%, apresentado como a porcentagem de carbono da fração ácido húmico em relação ao total das substâncias húmicas, pelos autores citados anteriormente, apenas o resíduo 3 (LS/SGP) apresenta alto estágio de humificação.

Pelo grau de polimerização (GP), que representa a relação entre o C-FAH e o C-FAF, o C-FAF foi maior que o C-FAH, nos resíduos 1, 2 e 4, com exceção apenas do resíduo 3(LS/SGP), o que indica que a matéria orgânica desses resíduos não se encontrava completamente decomposta (MORAL *et al.*, 2005). O valor de 1,9 foi proposto por Iglesias-Jimenez e Perez-Garcia (1992) como um índice para separar composto de lixo e lodo de esgoto estáveis daqueles não completamente curados. Considerando-se esse atributo, os materiais estudados possuem baixo grau de humificação. Esse índice é apontado por vários autores (SANCHES-MONEDERO *et al.*, 1999; TOMATI *et al.*, 2000) como o mais sensível para monitorar o processo de humificação. O aumento nesse índice é explicado pela formação de moléculas complexas (AH) a partir de moléculas simples (AF) ou pela biodegradação de componentes facilmente decomponíveis da fração ácido fúlvico, seguidas pela formação de estruturas húmicas mais policondensadas, à medida que avança o processo de decomposição e de humificação (JOURAIPHY *et al.*, 2005).

A variabilidade dos resultados dos teores de C na matriz orgânica encontrados nos resíduos estudados se justifica, uma vez que os resíduos estudados foram obtidos em etapas diferentes durante o processamento do couro, assim como também foram oriundos de indústrias diferentes. Portanto, espera-se que cada resíduo tenha suas características peculiares.

## **6.6. Identificação dos grupos funcionais dos compostos presentes nos resíduos de curtume por espectroscopia no IV**

De modo geral, todos os resíduos apresentaram banda de absorção intensa entre 3.400-3.200  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo O-H e/ou N-H ( $\nu$  O-H,  $\nu$  N-H); bandas na região de 2.800-2.900  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento de C-H de grupos alifáticos; uma banda na região de 1.650  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo carbonila ( $\nu$  C=O) ou às deformações angulares entre N-H ( $\delta$  N-H) ou até mesmo ao estiramento da ligação entre C=C ( $\nu$  C=C); uma banda em 1.454  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação angular do grupo C-H alifático e de grupos metila; uma banda em 1.100  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo C-O-C ou à presença do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Figura 6). Essas bandas indicam a presença de grupos funcionais que caracterizam grupos como aldeídos, alquenos, aminas, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres, sais de ácidos carboxílicos; o que evidenciam a presença de

polissacarídios, aminoácidos, proteínas e lipídios nesses resíduos, devendo-se ressaltar que esses compostos são característicos de moléculas que constituem a camada epidérmica da pele.

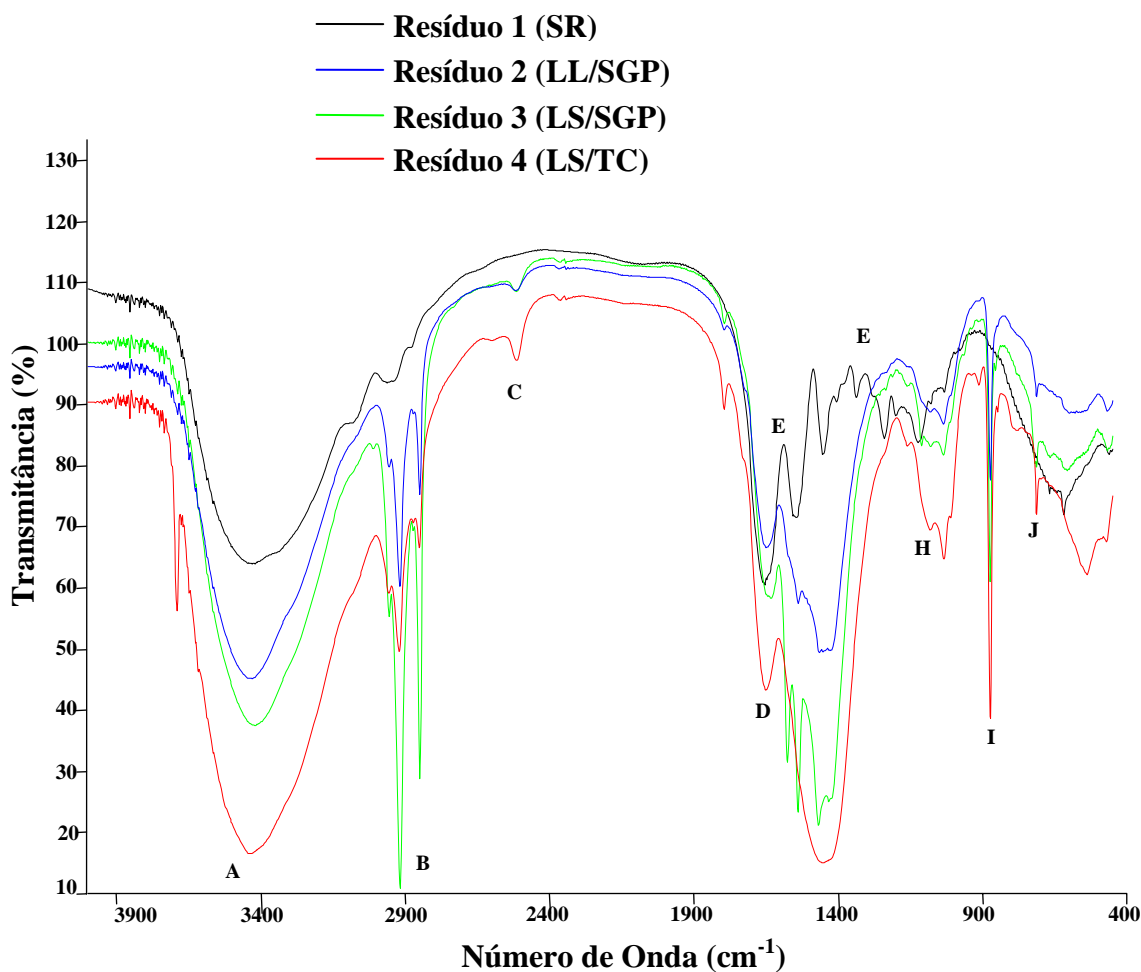


Figura 6 – Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos resíduos: 1 (SR), 2 (LL – SGP), 3 (LS – SGP) e 4 (LS – TC). A: 3.600-3.200 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  O-H,  $\nu$  O-N); B: 3.100-2.800 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H alifático); C: 2.520 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  S-H,  $\nu$  C-S); D: 1.650 cm<sup>-1</sup> (C=O ou  $\nu$  C=C ou  $\delta$  N-H); E: 1.545 e 1.337 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O e  $\nu$  C=N), 1.408 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  SO<sub>2</sub>); F: 1.454 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  C-H alifático e de grupos metila); G: 1.238 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P=O,  $\nu$  C-O-C,  $\nu$  C-O,  $\nu$  C=O); H: 1.100 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-O-C ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); I: 870 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  Si-H); e J: 715 cm<sup>-1</sup> (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>).

As principais diferenças dos espectros no IV dos resíduos 1 (SR), 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) encontradas foram nas intensidades das bandas de 2.520, 1.545, 1.238, 873 e 715  $\text{cm}^{-1}$ .

A presença de uma banda de absorção na região de 2.520  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC), ausente no resíduo 1 (SR), é uma banda característica do estiramento do grupo S-H ( $\nu$  S-H), evidenciando a presença de tióis nesses resíduos. Aminoácidos que compõem as proteínas em pêlos podem apresentar este tipo de grupamento, a exemplo do aminoácido cisteína. Como o resíduo 1 (SR) é oriundo da etapa final do couro, este apresenta ausência de pêlo. A retirada de pêlos é feita durante o processamento do couro com hidróxido de sódio, que promove a destruição da camada epidérmica.

O resíduo 1, no entanto, apresenta absorções nas regiões de 1.238  $\text{cm}^{-1}$ , referente à frequência de absorção da ligação P=O ( $\nu$  P=O) e uma banda em 1.545  $\text{cm}^{-1}$ , que sugere a presença do grupo C=N ( $\nu$  C=N) do composto tiazol ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ ).

A banda aguda 873  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC), ausente no espectro do resíduo 1 (SR), se deve à presença de carbonato de cálcio nos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC). Possivelmente, esses carbonatos se formaram durante o processamento do couro e precipitaram devido à sua baixa solubilidade em água. Dados de pH e da concentração de Ca corroboram essa hipótese. Cruz *et al.* (2006), ao caracterizarem extratos de resíduos da indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*, resíduos alcalinos ricos em Ca encontraram bandas de absorção de carbonato de cálcio presentes nos resíduos semelhantes dos descritos anteriormente.

A presença da banda 715  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC), ausente no espectro do resíduo 1 (SR), evidencia a presença de íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  nesses resíduos. O resíduo 1 (SR), por ter um pH mais baixo, não possui Cr na forma hexavalente. Dados da especiação (Figura 5, Quadro 8) e o pH (Quadro 5) dos resíduos corroboram essa hipótese.

No Quadro 10 são apresentadas, resumidamente, as principais bandas de absorção dos resíduos.

Quadro 10 – Principais bandas de absorção dos resíduos 1 (SR), 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC)

Região	Resíduo	Máximo de Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
A (3.600–3.200 cm <sup>-1</sup> )	1	3.423	ν O-H, ν N-H
	2	3.432	
	3	3.422	
	4	3.440	
B (3.100-2.800 cm <sup>-1</sup> )	1	2.963, 3.088	ν C-H (alifático)
	2	2.956 e 2.850	
	3	2.956, 2.919 e 2.850	
	4	2.851	
C (2.520 cm <sup>-1</sup> )	2	2.520	ν S-H
	3	2.516	
	4	2.515	
D (1.650 cm <sup>-1</sup> )	1	1.655	ν C=O (grupo carbonila) ou ν C=C ou δ C=N
	2	1.651	
	3	1.634	
	4	1.652	
E (1.545 – 1.300 cm <sup>-1</sup> )	1	1.545 e 1.337	ν C=O, ν N-H ν SO <sub>2</sub>
		1.408	
F (1.454 cm <sup>-1</sup> )	1	1.455	δ C-H alifático e de grupos metila
	2	1.450	
	3	1.450	
	4	1.455	
G (1.238 cm <sup>-1</sup> )	1	1.238	ν P=O ν C-O-C (polissacarídeo) ν C-O (aril-éteres, ésteres, aromático) ν C=O (ácidos carboxílicos, ésteres, fenólicos) e δ O-H do ácido carboxílico
H (1.100 cm <sup>-1</sup> )	1	1.123	ν C-O-C (estrutura do tipo de polissacarídeo)
	2	1.086	
	3	1.112	
	4	1.086	
I (870 cm <sup>-1</sup> )	2	872	δ Si-H
	3	873	
	4	873	
J (715 cm <sup>-1</sup> )	2	715	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
	3		
	4		

O resíduo 1 apresentou o maior Índice de Hidrofobicidade (IH = 12,76), em comparação com os resíduos 2, 3 e 4 (Quadro 11). Quanto maior o IH, maior a presença de grupamentos  $-CH_3$  em cadeias alquílicas. Estes resultados podem resultar em menores taxas de decomposição do resíduo 1, apesar de esse resíduo apresentar teores elevados de C e N, com baixa relação C/N. Os índices de humificação mais baixos observados nesse resíduo em relação aos demais resíduos corrobora com esta hipótese (Quadro 9).

Quadro 11 – Índice de hidrofobicidade (IH) e índice de condensação (IC) dos resíduos de curtume

<b>Resíduo</b>	<b>IH</b>	<b>IC</b>
1 (SR)	12,76	0,03
2 (LL/SGP)	0,74	1,53
3 (LS/SGP)	0,42	1,84
4 (LL/TC)	1,06	2,55

De modo geral, os resíduos 2, 3 e 4 apresentaram IC maiores (1,53; 1,06; e 2,55, respectivamente) em relação ao resíduo 1 (0,03). Esses índices evidenciam que esses resíduos apresentam algumas propriedades dos resíduos, por exemplo capacidade de hidratação variável. Visualmente, durante a extração de Cr pela água nos resíduos, foi constatado que, quanto maior o IC nos resíduos, menor sua capacidade de hidratação.

## 7. CONCLUSÃO

Os resíduos de curtume apresentam atributos que os tornam interessantes do ponto de vista agrícola (teores relativamente elevados de Ca, Mg S, N e C), mas, por apresentarem concentrações de cromo elevadas e teores de Na relativamente altos, estes, se utilizados, causam preocupações, principalmente pelo fato de serem aplicados normalmente de modo indiscriminado.

O método de separação e quantificação do Cr(III) e Cr(VI), através do HPLC, com detecção no UV foi eficiente. Os resíduos 2 (LL/SGP), 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC) apresentaram apenas Cr hexavalente, ao passo que no resíduo 1 (SR) foi detectado apenas o Cr trivalente.

Os teores de C associados às SH (substâncias húmicas) foram variáveis nos resíduos, o que fornece mais uma vez uma idéia da complexidade e variabilidade da composição química dos resíduos estudados. No entanto, são justificáveis, uma vez que os resíduos estudados foram obtidos em etapas diferentes durante o processamento do couro, assim como também foram oriundos de indústrias diferentes. Portanto, espera-se que cada resíduo tenha suas características peculiares.

Considerando o índice de humificação (IH) e a razão de humificação (RH) de 19% e 28% para separar material decomposto daqueles ainda suscetíveis à decomposição, todos os resíduos de curtume estudados (1-SR, 2-LL/SGP, 3-LS/SGP e 4-LS/TC) podem ser classificados como resíduos ainda não completamente humificados.

Por meio dos espectros de infravermelho, identificou em todos os resíduos a presença de grupos funcionais constituintes de aminoácidos, carboidratos, ácidos graxos e carbonato, entre outros. Foi constatado também que apenas os resíduos 2, 3 e 4 apresentaram carbonatos e o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

## 8. REFERÊNCIA

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **Classificação de Resíduos Sólidos**, NBR 10 004, Rio de Janeiro, 2004.

ANDRADE, C.A.; MATTIAZZO, M.E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após aplicação de biossólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, n. 58, p. 59-72, 2000.

ANJOS, A.R.M. **Lixiviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. Piracicaba, SP: USP, 1999. 191f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 1999.

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. New York: APHA, WWA, WPCR, 19<sup>a</sup>. ed, 1995.

AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. **INDÚSTRIA DO COURO – Análises químicas da pele e do banho nos processos de curtimento**. XV COBEQ. 26 a 29 de setembro de 2004.

ARPADJAN, S.; KRIVAN, V. Preatomization separation of chromium(III) and total Cr in waters for flame AAS in a flow-through electrochemical/sorption cell, *Fresenius Z. Analytic Chemistry*, v. 355, p. 528-531, 1986.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Control. Toxicological profile for chromium. Syracuse, US. Department of Health Human Services, 2000. <http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html> acesso Set.2005.

BAILEY, A. J.; PAUL, R. G.; KNOTT, L. Mechanisms of maturation and ageing of collagen. **Mechanism of Ageing and Development**, v. 106, p. 1-56, 1998.

BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007, 189 p.

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

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

BARTLETT, R. J.; KIMBLE, J. M.. Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, p. 383-386, 1976b.

BEINROHR, E.; MANOVÁ, A.; DZUROV, J. Preconcentration of Cr(III) and total Cr in waters for flame AAS in a flow-through electrochemical/sorption cell, Fresenius Z. **Analytic Chemistry**, v. 355, p. 528-531, 1996.

BENITES, V.M.; MÁDARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado e de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa, 2003. 7 p. (Comunicado Técnico, 16).

BERGMANN, H.; HARDT, K. Analysis of dissolved Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup> in water by APDC-MIBK extraction and atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal Analytic Chemistry**, v. 297, p. 381-383, 1997.

BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. Piracicaba, SP: USP, 1997. 90f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 1997.

BOUSSEMART, M.; VAN DE BERG, C. M. G.; GHADDAF, M. The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Quim. Acta**, v. 262, p. 103-115, 1992.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – São Paulo, Brasil), 764 p., 1993.

BRASIL. **Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura**. Brasília: Ministério da Agricultura. Secretaria de Fiscalização Agropecuária, Decreto No. 4.954, 2004. 45p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº33, de 13 de janeiro de 1998. **Dispõe sobre a adoção de ingestão diária recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 de janeiro de 1998. Seção I-E, p.5.

BREMNER, J. M.; MULVANEY, C. S. Nitrogen total. In: PAGE, A. L (Ed) **Methods of soil analysis**. Madison: **American Society of Agronomy**. p. 595-624, 1982.

BRITO, A. L. F.; MUNIZ, A. C. S.; LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S. Processo de codisposição de resíduos sólidos industriais de curtume. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 4, p. 144-150, 2002.

BYRDY, F. A.; OLSON, L. K.; VELA, N. K.; CARUSO, J. A. **Journal Chromatograf.** p. 712, 1995.

CAMPOS, J.R. **Efluentes de Curtume: origem, caracterização e tratamento**, São Paulo: EESP/USP, 1991.

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 111-126, 2001.

CASSANO, A.; ADZET, J.; MOLINARI, R.; BUONOMENNA, M. G.; ROIG, J.; DRIOLI, E. Membrane treatment by nano.filtration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. **Water Research**, v. 37, p. 2426-2434, 2003.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N. DA; NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rochas. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 40, p. 361, 2005.

CASTILHOS, D. D.; TEDESCO, M. J.; VIDOR, C. Rendimentos de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 1083-1092, 2002.

CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; BASSO, C. J.; BARCELLOS, L. A. R.; VIEIRA, F. C. B. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem naturais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 729-735, 2003.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - São Paulo). **Lodos de Curtumes – Critérios para o uso em áreas agrícolas e procedimentos para apresentação de projetos**. Manual Técnico–P4 233, setembro de 1999.

CHACÓN, E. A. V. **Caracterização, decomposição e biodisponibilidade de nitrogênio e fósforo de materiais orgânicos de origem animal e vegetal**. Viçosa, MG: UFV, 2006. 143f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

CIAVATTA, C.; GESSA, C. Chromium-Containing Fertilizers and Their Production. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. and SEQUI, P. **Chromium Environmental Issues**. Milano-Italy, Franco Angeli, p. 63-82, 1997.

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

COMPASSI, M. K. **Processo de dissolução termo-química de serragem e/ou retalhos e aparas de couros curtidos ao cromo**. Br PI 9202408, 1992.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução **CONAMA nº 357**, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em Março de 2006.

COSTA, C. N.; CASTILHOS, D. D.; CASTILHOS, R. M.V.; KONRAD, E. E.; PASSIANOTO, C. C.; RODRIGUES, C. G. Efeito da adição de lodos de curtume sobre as alterações químicas do solo, rendimento de matéria seca e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 7, n. 3, p. 189-191, set. 2001.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Chromium**. In: Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text, 4th Edition. John Wiley, New York, p. 719-736, 1980.

CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. de A.; MALTHA, C. R. A.; GOMIDE, J. L.; MILANEZ, A. F. Caracterização química do “pich” em indústria de celulose e papel de Eucalyptus. **Química Nova**, v. 2, p. 459-466, 2006.

DALLAGO, R. M.; SAMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. de. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433 – 437, 2005.

DEFELIPO, B. V. & RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo (metodologia)**. 2. ed. Viçosa, MG: UFV, 1997. 26p. (Boletim de extensão 29).

DIONEX. **Determination of Chromium by Ion Chromatography**. Technical Note, 24, July, 1991.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de análise química de solos, plantas e fertilizantes**. Organizado por: Fabio César da Silva.- Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de Tecnologia, 1999, 370p.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1999. p. 227.

FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente – Minas Gerais). **Proposta: Estratégia de Atuação FEAM: Tipologia Curtumes**, 1º semestre de 2002.

FERREIRA, A. S.; CAMARGO, F. A. O.; TEDESCO, M. J.; BISSANI, C. A. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p. 755-763, 2003.

FERREIRA, A. S. **Efeitos da adição de resíduos de curtume e carboníferos nas plantas e no solo**. Porto Alegre, RS: UFRGS, 1998. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1998.

FIEMG - Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais. **Avaliação Econômica da Cadeia Produtiva da Indústria do Couro**. Programa de desenvolvimento sustentável da indústria do couro em Minas Gerais e no Rio Grande do Sul, 2001. Disponível em: <<http://www.fiemg.com.br>> Acesso em: 20 set. 2006.

FREIXO, A. A.; CANELLAS L. P.; MACHADO, P. L. O. A. Propriedades Espectrais da Matéria Orgânica leve-livre e leve intra-agregado de dois Latossolos sob Plantio Direto e Preparo Convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 445-453, 2002.

GABE, U.; RODELLA, A. A. Trace elements in brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, p. 605-620, 1999.

GALDOS, M. V.; MARIA, I. C. DE; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutrófico tratado com lodo de esgoto. **Revista brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 569-577, 2004.

GAMMELGAARD, B.; LIAO, Y.; JONS, O. Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous solution by ion chromatography and chemiluminescence detection. **Analyt. Chim. Acta**, v. 354, p. 107-113, 1997.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. University of Leeds, U.K.: Department of Inorganic and Structural Chemistry, 1989. 1542p.

GROVE, J. H. & ELLIS, B. G. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 238-242, 1980.

HATTORI, H.; MUKAI, S. Decomposition of sewage sludges in soil as affected by their organic matter composition. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 32, n.3, p. 421-432, 1986.

HOINACKI, E. **“Peles e couros; origens, defeitos, industrialização”**. 2ª ed. Porto Alegre, SENAI/RS, CFP de Artes Gráficas, 1989.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa industrial inovação tecnológica, 2004. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2004/default.shtm>> Acesso em: 20 set. 2006.

IGLESIAS-JIMENEZ, E.; PEREZ-GARCIA, V. Determination of maturity indices for city refuse. composts. **Agricola Ecosystem Environmental**. v. 38, p. 331-343, 1992.

[IPPC] INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL – Joint Research Centre – European Commission. Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins. Sevilha, fev. 2003. Disponível em: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>

[IULTCS] INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES. **Minutes of the annual meeting of the IUE environment and waste commission** – CTC Lyon, França, abril 2002.

JANZEN, H.H.; KUCEY, R.M.N. C, N, and S mineralization of crop residues as influenced by crop species and nutrient regime. **Plant and Soil**, v. 106, p. 35-41, 1988.

JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; EL GHAROUS, M.; REVEL, J.; HAFIDI, M. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v. 56, n. 2, p. 101-108, Sept. 2005.

JUNG, G. Y.; KIM, Y.S.; LIM, H. B. Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI) in aqueous solution by capillary electrophoresis with on-column UV-Vis detection. **Analy. Sci**, v. 13, p. 463-467, 1997.

KABASAKALIS, V. Fluorometric Cr(VI) and Cr(III) speciation with crystal violet. **Analytical Letters**, v. 26, n° 10, p. 2269-2275, 1993.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba: E. J. Kiehl, 1998. 171p.

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

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Edgard Blücher Ltda, Juergen Heinrich Maar, 4. ed., 1991. 452p.

LERCH, R.N.; BARBARICK, K.A.; SOMMERS, L.E.; WESTFALL, D.G. Sewage sludge proteins as labile carbon and nitrogen sources. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, p. 1470-1476, 1992.

LISBOA, C.C. **Nitrogênio e adubação orgânica: lixiviação, efeito homeopático, mineralização e métodos de determinação de nitrato**. Lavras, MG. UFLA, 2004, 142f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2004.

LYNCH, T. P.; KERNOGHAN, N. J.; WILSON, J. N. Speciation of metals in solution by flow injection analysis. Part 1. Sequential spectrophotometric and atomic absorption detectors. **Analyst**. v. 109, p. 839-843, 1984.

MARTINEZ, A.M.; ANDRADE, C. A; CARDOSO, E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 7, julho 2006.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractante. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, p. 1409-1416, 1984.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. de O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 101-110, 2008.

MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 3ª Edição, Porto Alegre: Gênese, 2006. 285p.

MICHELS, Ido. **Estudo das cadeias produtivas de Mato Grosso do Sul: couro bovino**. Campo Grande: UFMS, 2003.

MILACIC, R.; STUPAR, J.; KOZUH, N.; KOROSIN, J. Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium (VI) in soil extracts. **Analyst**, v. 117, p. 125-130, 1992.

MK QUÍMICA DO BRASIL. **Presença de cromo hexavalente em couros**. *MK News*, Porto Alegre, nº 21, p. 7, abr. 2002.

MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PERREZ-MURCIA, M. D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; RUFETE, B.; PAREDES, C. Characterization of the organic matter pool in manures. **Bioresource Technology**; 96: 153-158, 2005.

MU, C.; LIN, W.; ZHANG, M.; ZHU, Q. Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. **Wastes Manag.**, 23:835-843, 2003.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ROSSETO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 505-519, 2002.

PACHECO, J. W. F. Curtumes. São Paulo : CETESB, 2005. 76 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 31 out. 2007.

POSTA, J.; GÁSPAR, A.; TOTH, R.; OMODI, L. On-line preconcentration and high performance flow flame emission spectrometric determination of Cr(III) and Cr(VI) in natural samples. **Magyar Kémiai Folyóirat**, v.102, n. 12, p. 535-541, 1996.

RAO, V. M.; SASTRI, M. N. Solvent extraction of chromium: a review. **Talanta**, v. 27, p. 771-777, 1980.

REINERTSEN, S. A.; ELLIOTT, L. F.; COCHRAN, V. L.; CAMPBELL, G. S. Role of available carbon and nitrogen in determining the rate of wheat straw decomposition. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 16, p. 459-464, 1984.

RIBEIRO, C. M. R.; SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e eletrométrico. **Química Nova**, v. 30, p. 1026-1031, n 4, 2007.

ROCHA, G. N.; GONÇALVES, J. L. M.; MOURA, I. M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 623-639, 2004.

RUPPENTHAL, J. E. **Perspectivas do setor couro do estado do Rio Grande do Sul**. Florianópolis, SC: PPGEP- UFSC 2001, 244f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.

SANCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; CEGERRA, J.; BERNAL, M.P. Relationships between water soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. **Biores. Technol.**, v. 70, p. 193-201, 1999.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. **Panorama do setor de couro no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, set. 2002. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2007.

SELBACH, P.A.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo. **Revista do Couro**, v. 4, p. 51-62, 1991

SHRIVER, D. R.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2<sup>o</sup> ed. Oxford University Press, Oxford, 1994.

SHOFSTAHL, J. H.; KEEK, L.; HARDY, J. K. Method for the determination of chromium (VI) as chromium (VI)-Dibenzylidithiocarbamate. **Mikrochimica Acta**, v. 11, p. 67-76, 1989.

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em Latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 353-364, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. New York: John Wiley, 2000. 460p.

SIMONETE, M. A. **Alterações nas propriedades químicas de um Argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho**. Piracicaba, SP: USP, 2001. 89f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2001.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Analytic Chemistry**, v. 64, p. 3101-3108, 1992a.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Differential determination of chromium (VI) and total chromium in natural water using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometric detection. **Analytic Chemistry**, v. 117, p. 629-636, 1992b.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. **Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients**. 2.ed. New York, Wiley. 1999. 427p.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, composition and reactions**. 2.ed. New York, Wiley & Sons Inc., 1994. 496 p.

STEWART, I.; HORLICK, G. Investigations into chromium speciation by electrospray mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 1, n. 2, p. 1203-1214, 1996.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed., Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 215 p. (Boletim Técnico, 5).

TEDESCO, M. J.; SELBACH, P. A.; CAMARGO, F.; BISSANI, C. A. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. **Revista Couro**, 1991.

TEIXEIRA, J. A. O. S. **Descarte de resíduo de curtume no solo**. Porto Alegre, RS: UFRGS, 1981. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1981.

TOMATI, U.; MADEJON, E. & GALLI, E. Evaluation of humic acid molecular weight as an index of compost stability. **Compost Sci. Utiliz.**, v. 8, p.108-115, 2000.

TOMLINSON, M. J.; CARUSO, J. A. Speciation of chromium using thermospray nebulization as sample introduction into ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 322, p. 1-9, 1996.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3051 A: Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils. Sw-846: Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods; Office of Solid Waste, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998. p. 1-20. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/3051a.pdf>.

VALE, F. R.; GUILHERME, L. R. G.; GUEDES, G. A. G.; NETO, A. E. F. **Manejo da fertilidade do solo**. UFLA/FAEPE, Lavras, 1997. 206 p.

VONDERHEIDE, A. P.; MEIJA, J.; TEPPERMAN, K.; PUGA, A.; PINHAS, A.R.; STATES, J. C.; CARUSO, J. A. Retention of Cr(III) by high-performance chelation ion chromatography interfaced to inductively-coupled plasma mass spectrometric detection with collision cell. **Journal of Chromatography A**, v. 1024, p. 129-137, 2004.

WALSH, A. R.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent-I. An assessment of techniques and role of organic Cr(III) complexes. **Water Research**, v. 30, p. 2.393-2.400, 1996.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n° 13, p. 1467-1476, 1988.

ZOOROB, G.; TOMLINSON, M.; WANG, J. S.; CARUSO, J. Evaluation of the direct-injection nebulizer in the coupling of highperformance liquid-chromatography to inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, n° 5, p. 353-358, 1995.

## **CAPÍTULO 2**

### **CONTAMINAÇÃO DE SOLO E AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE COURO APLICADOS AO SOLO**

#### **RESUMO**

A pesquisa em áreas de descarte de resíduos de curtumes fornece elementos indispensáveis para a elaboração de estratégias de gerenciamento para o descarte desses resíduos, com os objetivos de se evitarem problemas futuros de contaminação. Assim, trabalhos que visam estudar as características e atributos dos solos com resíduos de curtume são importantes. Portanto, este trabalho foi realizado com o intuito de caracterizar quimicamente amostras de solo contaminadas com resíduos de curtume por mais de 10 anos, além de avaliar a degradação de resíduos de curtume quando adicionados aos solos em condições ambientais controladas. A execução deste trabalho foi realizada em duas etapas: (i) análises químicas e físicas de amostras de solos coletadas em uma área de descarte de resíduos de curtume; (ii) avaliação da mineralização dos resíduos de curtume adicionados ao solo em condições de temperatura e umidade controladas, correlacionando o processo de degradação dos resíduos com sua composição química. Na realização da primeira etapa, foram utilizadas amostras compostas (n=5) de um Argissolo Vermelho Amarelo antropizado, coletadas nas profundidades de 0-2 e 0-30 cm, no Município de São Gonçalo do Pará, MG; ao passo que no ensaio de degradação dos resíduos,

sob condições ambientais controladas, foi utilizado 50 g de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) distrófico argiloso, sem correção de acidez, incubado com resíduos de curtumes e sais de cromo p.a., em potes plásticos, durante 112 dias. Os tratamentos testados foram em número de 8, além do controle (testemunha – somente Terra Fina Seca ao Ar – TFSA), com três repetições cada, num total de 27 unidades experimentais, dispostas inteiramente ao acaso para incubação. A quantidade de resíduos nas unidades experimentais aplicada foi de aproximadamente 1,5 t ha<sup>-1</sup> de Cr “total” presente no resíduo, ao passo que a quantidade de sais p.a. aplicados em cada unidade experimental foi equivalente a 0,5 e 1,0 t ha<sup>-1</sup> de Cr. De modo geral, o solo coletado na área de descarte apresenta quantidades expressivas de resíduos que proporciona elevadas concentrações de C, N e Cr, tanto na profundidade de 0-2 cm quanto na de 0-30 cm. Os teores de Cr obtidos pelo método EPA-3051 se encontram acima do valor de intervenção dos solos de áreas contaminadas sugeridos pela CETESB (2005) para solos do Estado de São Paulo (400 mg kg<sup>-1</sup>). Os valores de CO<sub>2</sub> emanados dos solos incubados com os resíduos, os teores de C e N na maior parte da fração humina e os espectros de FTIR dos solos contaminados na profundidade de 0-2 e 0-30 cm indicam que a matéria orgânica (MO) dos resíduos de curtume é constituída, predominantemente, por compostos recalcitrantes, apesar de esses resíduos de curtume apresentarem alto conteúdo de C e terem baixa relação C/N. Além disso verificou-se que, de modo geral, os valores de C-CO<sub>2</sub> parecem ter relação direta com os valores da relação IH (índice de hidrofobicidade), C-ácido húmico e C-ácido fúlvico dos resíduos de curtume do que propriamente com os teores de Cr nos resíduos. Foi observado que, quanto maior o teor de C presente na fração ácido fúlvico (C-fração ácido fúlvico) da matéria orgânica do resíduo, maior a taxa de degradação do resíduo quando adicionado ao solo.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação do setor de processamento de couro em adequar-se às normas internacionais de gestão ambiental vem estimulando a realização de diversos trabalhos, com a finalidade de promover uma destinação adequada dos resíduos gerados durante o processamento de couro.

Vários trabalhos de tratamento de resíduos contendo metais pesados, entre eles o cromo, indicam as seguintes alternativas, em ordem de preferência, para minimizar os impactos ambientais: (a) não-geração de resíduos contendo cromo ou a redução do cromo nos resíduos; (b) reciclagem dos resíduos ou o reaproveitamento do cromo em outros processos; (c) tratamento físico, químico ou biológico dos resíduos para a sua inertização; e, por último, (d) deposição em aterros. No Brasil, a opção por aterros convenientemente licenciados pelo órgão ambiental é a mais utilizada, apesar das dificuldades de garantia de estanqueidade dos resíduos (SCHNEIDER et al., 2000).

Efeitos benéficos da utilização de resíduos de curtume na agricultura (disponibilidade de nutrientes para as culturas) têm sido evidenciados por alguns pesquisadores (FERREIRA et al., 2003; KONRAD; CASTILHOS, 2002; SELBACH et al., 1991). No entanto, existem poucas informações disponíveis referentes à qualidade da matéria orgânica do solo e aos teores de Cr em áreas de descarte de resíduos, além da dinâmica de degradação dos resíduos. Por isso, este estudo teve como objetivo avaliar a degradação dos resíduos de curtume e os teores de Cr em solos submetidos à aplicação de resíduos de curtume.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Cromo em solos

A concentração média de cromo na crosta terrestre é de  $\sim 100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nas rochas máficas, a concentração é de  $\sim 200 \text{ mg kg}^{-1}$ , em granitos  $\sim 4 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto nas rochas ultramáficas esta concentração chega até  $\sim 2.980 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo a cromita o principal mineral de Cr. Nas rochas sedimentares, os teores são menos heterogêneos com  $\sim 11 \text{ mg kg}^{-1}$  nas rochas carbonáticas;  $\sim 35 \text{ mg kg}^{-1}$  nos arenitos; e  $\sim 4 \text{ mg kg}^{-1}$  nos folhelhos (ALLOWAY, 1990).

Quanto à origem, o cromo presente no solo pode ser classificado como *litogênico* (cromo liberado das rochas por processos de intemperismo e ciclado, através dos vários compartimentos, por processos bióticos e abióticos, que dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu) ou *antropogênico* (cromo adicionado por fontes antropogênicas: resíduos de curtume, rejeitos industriais e de mineração) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O teor total de cromo na maioria dos solos não contaminados está situado entre 5 e  $1.000 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo o teor médio mundial de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  (ALLOWAY, 1990). Entretanto, solos derivados de serpentina são conhecidos por seus teores elevados de Cr com cerca de 2.000 a  $4.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . No Brasil, alguns estudos revelam teores bastante variáveis. Ker (1995), trabalhando com Latossolos do Cerrado brasileiro, encontrou um teor médio de  $144 \text{ mg kg}^{-1}$ , ao passo que Pinto e

Kämpf (1997) relataram teores de até 4.265 mg kg<sup>-1</sup> de Cr, em solos derivados de rochas serpentinas.

## 2.2. Degradação de resíduos de curtume

A qualidade de um resíduo para uso em solos está relacionada com a sua composição química e pode ser medida pelos teores de nutrientes, elementos tóxicos e suas inter-relações (MENDONÇA; STOTT, 2003; WANG et al., 2004). No caso dos resíduos de curtume, esses teores seriam de macronutrientes (N, P, Ca, Mg, S), C e elementos tóxicos, como o Cr.

O alto conteúdo de nutrientes em resíduos orgânicos pode ser responsável por altas taxas de decomposição desses resíduos, com liberação de nutrientes no solo. No entanto, a estabilidade de estruturas orgânicas presentes nos resíduos pode provocar efeito adverso.

A avaliação da degradação de resíduo orgânico, de modo geral, é feita a partir de ensaios de incubação em laboratórios com medidas periódicas do CO<sub>2</sub> emanado. Ao final dos 70 a 90 dias, obtém-se a taxa de degradação do material. Nesses experimentos, presume-se que a liberação do CO<sub>2</sub> é proveniente da degradação da matéria orgânica (HSIEH et al., 1981; TERRY et al., 1979ab). O CO<sub>2</sub> evoluído representa a oxidação da matéria orgânica por organismos edáficos, que utilizam O<sub>2</sub> como aceptor de elétrons, tendo o CO<sub>2</sub> como produto final do processo metabólico. Nesses experimentos, presume-se que a diferença entre a liberação de CO<sub>2</sub> do solo incubado sozinho e do mesmo solo tratado com o resíduo é proveniente da degradação da fração orgânica adicionada, isto é, do C-orgânico introduzido com a dose do resíduo. Sabe-se, no entanto, que isso não é totalmente verdadeiro e que parte do CO<sub>2</sub> evoluído do solo tratado é proveniente da degradação da matéria orgânica edáfica original (TERRY et al., 1979a; HSIEH et al., 1981); é o chamado “priming effect”, ou efeito priming.

Nos solos tratados com resíduos orgânicos, a decomposição é altamente dependente da composição do resíduo, sobretudo da relação C/N (MENGEL, 1996), além das características química e física do solo que receberá o resíduo (CHAE; TABATABAI, 1986). No lodo de curtume, a relação C/N normalmente é muito baixa, da ordem de 7/1 (FERREIRA et al., 2003), ou até menor do que 5/1 (BARAJAS-ACEVES; DENDOOVEN, 2001), o que sugere alta taxa de degradação.

Considerando que a qualidade da MO de resíduos é determinante na taxa de degradação do carbono adicionado ao solo (HATTORI; MUKAI, 1986), pode-se pensar na quantificação e uso de alguns compostos orgânicos, ou índices calculados a partir destes, para previsão da degradação de resíduos de curtume no solo, reduzindo custos, facilitando o acesso à informação e, conseqüentemente, ao uso agrícola do resíduo. A Norma Técnica P4.233 da CETESB (CETESB, 1999), que regulava o uso agrícola de resíduos de curtume sem cromo no Estado de São Paulo, considerava valor teórico de 35% de degradação, durante o período em que os ensaios de mineralização eram feitos, para lodos de caleiro sem cromo. No entanto, resíduos de curtume contendo Cr podem conter pequena quantidade de compostos facilmente degradáveis, predominando compostos orgânicos parcialmente estabilizados, o que conduz a modestas taxas de degradação no solo e menor disponibilização de nutrientes, concomitantemente com aumentos no estoque de carbono, benefícios como melhoria na retenção de água e capacidade de troca catiônica, além do acúmulo de Cr.

Tendo em vista que as taxas de decomposição e liberação de nutrientes está relacionada com a composição química e bioquímica dos resíduos e de suas inter-relações, em face da importância que a matéria orgânica exerce sobre a sustentabilidade de ecossistemas brasileiros e do processo de contaminação ambiental, a avaliação do processo de mineralização dos resíduos de curtume para estabelecer estratégias de manejo mais eficientes na utilização desses resíduos são imprescindíveis. Embora exista aparente consenso quanto à importância das reações de degradação do C orgânico e de síntese de substâncias húmicas a partir do material orgânico introduzido no solo, há carência de trabalhos na literatura especializada acerca da qualidade da fração orgânica dos resíduos de curtume, sua dinâmica após a adição ao solo e efeitos nas propriedades químicas e físicas dos solos tratadas com resíduos de curtume.

Diante do exposto, estudos da matéria orgânica de solos (MOS) (teores totais, compartimentalização e composição), além da determinação dos teores de Cr presentes em solos que receberam resíduos de curtume, parecem ser um bom instrumento para compreensão dos processos de decomposição dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos resíduos de curtume.

### **3. HIPÓTESES**

(i) O descarte de resíduos de curtume em solos pode acarretar aumento do C na fração húmica, concomitantemente a problemas ambientais, como acúmulo de Cr.

(ii) Apesar de serem de natureza orgânica, os resíduos de curtume quando adicionados ao solo apresentam taxa de degradação lenta.

#### **4. OBJETIVOS**

(i) Avaliar a contaminação por Cr de um Argissolo Vermelho Amarelo coletado em áreas de descarte de resíduos de curtume no Município de São Sebastião do Pará, MG.

(ii) Avaliar os teores de carbono (C) orgânico, nitrogênio total, assim como a presença destes nas frações húmicas da matéria orgânica em solos que receberam resíduos de curtume.

(iii) Avaliar a mineralização de resíduos de curtume quando adicionados ao solo, em condições de temperatura e umidade controladas, correlacionando o processo de degradação desses resíduos com a sua composição química.

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1. ETAPA 1: Avaliação de solos com resíduos de curtume aplicados por mais de 10 anos**

#### **5.1.1. Descrição da área e coleta de amostras de solo**

Com o objetivo de avaliar a matéria orgânica desse solo e a contaminação por resíduos de curtume, coletaram-se, em março de 2002, amostras compostas ( $n = 5$ ) de um Argissolo Vermelho Amarelo, formadas por amostras simples, nas profundidades de 0-2 e 0-30 cm, em um local de descarte de resíduos de curtume, no Município de São Gonçalo do Pará, MG (Figura 1). Esse local foi escolhido por situar-se em um dos locais registrados pela FEAM (2002) como contaminado por resíduos de curtume em Minas Gerais.

O local amostrado, situado perto de uma voçoroca quase estabilizada, é uma área de disposição de resíduos sólidos provenientes de um curtume por um período ininterrupto de 10 anos, onde se observou restos de queima (Figura 2).



Figura 1 – Local de coleta das amostras de solos.



Restos de queima

Figura 2 – Área com restos de queima.

### 5.1.2. Preparo e caracterização química das amostras de solo

As amostras do Argissolo Vermelho Amarelo coletadas nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm, homogeneizadas e submetidas às análises químicas. Foram empregadas relações solo:solução de 1:10 (massa:volume) para as determinações analíticas de H<sup>+</sup>Al, Al, Ca, Mg, K, Na e P e 1:2,5 (m:v) e de pH. O pH em água e em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi determinado por

potenciometria, utilizando-se a proporção de 1:2,5 (v/v) de solo:solução (EMBRAPA, 1999). Os cátions trocáveis, extraídos em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, foram determinados por espectrometria de absorção atômica (Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) e por titulometria com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>(Al<sup>3+</sup>) (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). As formas disponíveis de P, K e Na foram extraídas por Mehlich-1, determinando-se K e Na por fotometria de chama e o P, por colorimetria (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). Os teores totais Zn, Cu e Mn foram lidos por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) nos extratos ácidos obtidos segundo o método da Agência de Proteção Ambiental dos EUA- USEPA 3051 (1998). Os resultados das análises encontram-se no Quadro 1.

Quadro 1 – Caracterização química de um Argissolo Vermelho Amarelo coletado nas profundidades 0-2 cm e 0-30 cm

	Argissolo Vermelho Amarelo	
	0-2 cm	0-30 cm
pH (H <sub>2</sub> O) <sup>1/</sup>	7,78 ± 0,1	7,78 ± 0,1
pH (KCl) <sup>1/</sup>	7,94 ± 0,1	7,42 ± 0,1
ΔpH	0,16	-0,36
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>2/</sup>	25,74 ± 3,83	14,64 ± 0,36
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>2/</sup>	11,56 ± 0,26	5,49 ± 0,10
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>2/</sup>	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>3/</sup>	7,25 ± 0,41	1,90 ± 0,15
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>3/</sup>	119,11 ± 10,37	36,78 ± 3,91
Na <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>3/</sup>	111,06 ± 0,10	37,11 ± 2,82
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>4/</sup>	4,61 ± 0,25	1,10 ± 0,11
Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>4/</sup>	119,49 ± 18,5	20,33 ± 0,50
Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>4/</sup>	209,44 ± 2,3	85,23 ± 0,7

<sup>1/</sup> Relação solo: solução - 1:2,5 (EMBRAPA, 1999). <sup>2/</sup> Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). <sup>3/</sup> Extrator Mehlich 1 (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). <sup>4/</sup> Método da Agência de Proteção Ambiental dos EUA - USEPA 3051 (1998).

### 5.1.3. Determinação dos teores de Cr

Os teores “totais” de Cr foram determinados a partir de amostras de TFSA trituradas em almofariz, passadas em peneira de 0,250 mm (60 mesh) depois da digestão nítrica pelo método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Este método consiste na digestão da amostra de solo com HNO<sub>3</sub> concentrado na proporção HNO<sub>3</sub>: solo de 10:1, em forno de microondas a 550 W e 70 psi (USEPA, 1998).

Também foram feitas extrações do Cr nas amostras de solo passadas em peneira de 0,250 mm (60 mesh), utilizando-se os extratores Mehlich 1 [(0,05 mol L<sup>-1</sup> HCl + 0,0125 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):solo-10:1] e Mehlich 3 (0,2 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH + 0,25 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0,013 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> + 0,015 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F + 0,001 mol L<sup>-1</sup> EDTA na relação extrator:solo de 10:1), conforme a metodologia descrita por Defelipo e Ribeiro (1997) e Mehlich (1984), respectivamente.

Os teores de Cr nos extratos foram determinados por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As diferentes profundidades das amostras de solos foram comparadas entre si por meio dos valores médios e respectivos desvio-padrão de cada variável.

### 5.1.4. Determinações do carbono orgânico total e nitrogênio total do solo

Nas subamostras do solo trituradas e passadas em peneira de 0,250 mm (60 mesh) foram feitas determinações de Carbono Orgânico Total (COT) pelo método de oxidação via úmida, com aquecimento externo (YEOMANS; BREMNER, 1988). O N foi determinado por destilação depois de digestão sulfúrica (BREMNER; MULVANEY, 1982). Também foram determinados os teores de C orgânico, N e H por combustão via seca em analisador elementar CHN (Perkin Elmer).

Foram calculadas as razões molares atômicas segundo Benites (2001), com as seguintes fórmulas:

$$C:H = ((\% C / 12) / (\% H / 1))$$

$$C:N = ((\% C / 12) / (\% N / 14))$$

### **5.1.5. Fracionamento de substâncias húmicas**

O fracionamento de substâncias húmicas nas amostras de solo, depois de serem maceradas e passadas em peneira de 0,250 mm (60 mesh), foi feito segundo o método sugerido pela International Humic Substances Society (SWIFT, 1996). Desse fracionamento, obtiveram-se as frações: ácidos fúlvicos (FAF), ácidos húmicos (FAH) e humina (FH), de acordo com a solubilidade diferencial em soluções ácidas ou alcalinas. A determinação dos teores de carbono orgânico na fração ácidos fúlvicos (C-FAF), fração ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM) foi realizada pelo método de oxidação via úmida, com aquecimento externo (YEOMANS; BREMNER, 1988) e de N pelo método Kjeldahl, com algumas modificações (TEDESCO et al., 1995). Foram calculadas as relações C-FAH/C-FAF (BENITES et al., 2001), bem como o percentual de cada fração em relação ao COT (% do COT), sendo a soma dessas porcentagens correspondente à Taxa de Recuperação (TxRe).

### **5.1.6. Identificação de compostos orgânicos através de Espectroscopia do Infravermelho (IV)**

Amostras de 1 mg dos solos nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm e de um resíduo da indústria de couro (serragem de rebaixadeira), liofilizadas, foram maceradas em almofariz de ágata e misturadas com 100 mg de KBr. A mistura foi transferida para prensa hidráulica, obtendo-se uma pastilha transparente, que foi analisada em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Essas operações foram realizadas em curto espaço de tempo, de forma a evitar a absorção de umidade do ambiente pela pastilha, em virtude da alta higroscopicidade do KBr. Os espectros de absorbância foram obtidos em espectrômetro (Perkin-Elmer, FTIR Spectrum1000) no alcance entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de absorção foram identificadas com base nos dados publicados por Stevenson (1994), Silverstein e Webster (2002) e Canellas e Rumjanek (2005).

Após a obtenção dos espectros, foram determinados, em cada profundidade de solo, os índices de hidrofobicidade (IH) e de condensação (IC) descritos por Freixo (2002). O IH é uma relação entre a área sob o pico da banda de absorção de 2.929  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento C-H do grupamento apolar  $\text{CH}_3$  alifático, e a área sob o pico de absorbância da banda de 1.050  $\text{cm}^{-1}$  (fórmula 1), que

corresponde ao estiramento do grupamento –O-H e C-O. O IC foi calculado pela relação das áreas sob os picos a 1.660 cm<sup>-1</sup> e 2.929 cm<sup>-1</sup> (fórmula 2), que expressa a proporção de grupos conjugados e alifáticos, estabelecendo-se uma análise indireta do grau de condensação/humificação da molécula.

$$IH = \text{Área } 2.929 \text{ cm}^{-1} / \text{Área } 1.050 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

$$IC = \text{Área } 1.660 \text{ cm}^{-1} / \text{Área } 2.929 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

## 5.2. ETAPA 2:

### 5.2.1. Avaliação da mineralização de resíduos da indústria de couro aplicados ao solo

Nos ensaios de decomposição e mineralização dos resíduos, utilizaram-se amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) distrófico argiloso coletado no Município de Viçosa, MG, em área não contaminada por curtumes (secado ao ar e peneirado com malha de 2 mm), sem correção de acidez, cujas principais características químicas constam no Quadro 2.

Quadro 2 – Análises químicas e física do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) utilizado no experimento de respirometria (média de três repetições)

MO	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	SB	t	m	Cr
dag kg <sup>-1</sup>	mg dm <sup>-3</sup>		----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----						-%--	mg kg <sup>-1</sup>
3,08	0,60	6,00	0,20	0,01	0,85	5,98	0,23	1,08	78,70	1,20
pH	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Classe textural	Equivalente de Umidade				
	----- g kg <sup>-1</sup> -----					--kg kg <sup>-1</sup> --				
4,57	380	110	60	450	Argilosa	0,38				

pH em água relação 1: 25; M. O.: matéria orgânica, determinada pelo método de Walkley & Black (M. O. = 1,724 x carbono orgânico); P e K: Extrator Mehlich- 1; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>: Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997); H + Al: Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH=7,0 (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997); SB: Soma de Bases; CTC (t): Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; m: Índice de Saturação por Alumínio; Cr: Método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1998); Análise granulométrica: Método da pipeta (EMBRAPA, 1999); Equivalente de Umidade: Método de Richards (-30 KPa) (EMBRAPA, 1999).

Amostras contendo aproximadamente 50 g do LVA foram incubadas com quatro tipos de resíduos de curtume [(serragem de rebaixadeira (SR)-resíduo 1, lodo na forma líquida (LL)-resíduo 2 e lodo na forma sólida (LS) – resíduos 3 (LS - SGP) e 4 (LS-TC)] e sais de cromo p.a. [Cr(III) ( $\text{CrCl}_3$ ) e Cr(VI) ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )], em potes plásticos, durante 112 dias, à temperatura de  $28 \pm 1$  °C e umidade correspondente a 70% da capacidade de campo das misturas. O preparo dos resíduos sólidos para uso no experimento consistiu em secagem a 40 °C até peso constante e posterior moagem, passando-se em peneira de 60 mesh (0,250 mm), enquanto o resíduo líquido foi aplicado *in natura*.

Antes da incubação dos resíduos, foi feita a sua caracterização quanto aos teores totais de Ca, Mg, S, Mn, Zn, Cu, Fe, Cr, K e Na depois da digestão nítrica pelo método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Os teores de Ca, Mg, S, Mn, Zn, Cu, Fe e Cr foram determinados nos extratos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ao passo que os teores de K e Na foram determinados por fotometria de chama. Também foram quantificados o teor de carbono e nitrogênio nas amostras dos resíduos [C orgânico quantificado conforme Yeomans e Bremner (1988) e de N total, de acordo com Bremner e Mulvaney (1982), com adaptação de Tedesco *et al.* (1995)], assim como procedeu-se à determinação do pH dos resíduos por potenciometria (EMBRAPA, 1999) e de teores de sólidos totais pela metodologia descrita por APHA (1995) (Quadro 3).

Os tratamentos testados foram em número de oito, além da testemunha (somente terra fina secada ao ar – TFSA), com três repetições cada, num total de 27 unidades experimentais, incubadas em desenho experimental inteiramente casualizado. A dose referência escolhida para comparação dos quatro resíduos foi o equivalente a  $1,5 \text{ t ha}^{-1}$ , aproximadamente, de Cr “total” presente no resíduo (base seca). Houve pequena variação na dose de Cr aplicado entre os resíduos 1, 3 e 4 devido à variabilidade dos teores de Cr extraído pelo método 3051. O resíduo líquido (2) foi aplicado em dose muito menor, pois, se aplicado proporcionalmente aos demais, ultrapassaria a quantidade de água recomendada para a capacidade do campo do solo. Para o sais p.a. de Cr(III) - ( $\text{CrCl}_3$ ) e Cr(VI) - ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), foram testadas as doses equivalentes a 0,5 e  $1 \text{ t ha}^{-1}$  de Cr (Quadro 4).

Quadro 3 – Teores totais de Cr, Ca, Mg, Na, K, S, Fe, Cu, Mn, Zn, C, H, N, pH e sólidos totais nos resíduos de curtume utilizados no ensaio de respirometria (médias de três repetições)

VARIÁVEL	RESÍDUOS			
	1 (SR)	2 (LL/SGP)	3 (LS/SGP)	4 (LS/TC)
pH (água) <sup>1/</sup>	3,19 ± 0,03	7,76 ± 0,39	7,98 ± 0,10	9,72 ± 0,12
Sólidos Totais (g L <sup>-1</sup> ) <sup>2/</sup>	Nd	58,82 ± 2,05	nd	nd
Cr (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	26,82 ± 0,53	2,92 ± 0,09	24,13 ± 0,14	25,17 ± 0,69
Ca (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	8,16 ± 0,01	2,27 ± 0,04	34,40 ± 0,69	36,4 ± 0,36
Mg (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	0,09 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,44 ± 0,01
Na (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	3,94 ± 0,18	1,13 ± 0,31	4,52 ± 0,12	4,77 ± 0,13
K (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	0,13 ± 0,00	0,10 ± 0,03	0,28 ± 0,00	0,41 ± 0,02
S (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	16,53 ± 0,57	3,81 ± 0,22	18,6 ± 0,78	15,0 ± 0,47
Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	1,84 ± 0,18	0,15 ± 0,00	2,89 ± 0,25	7,94 ± 1,26
Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	0,00 ± 0,00	1,07 ± 0,48±	9,70 ± 0,05	16,68 ± 0,13
Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	11,38 ± 0,99	93,64 ± 2,01	56,40 ± 1,45	104,06 ± 1,46
Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	4,26 ± 0,81	0,00 ± 0,00	2,68 ± 0,07	6,26 ± 0,20
C (%) <sup>4/</sup>	30,20	12,00	38,60	15,20
N (%) <sup>5/</sup>	11,52	1,50	1,54	1,57

<sup>1/</sup> Relação resíduo: solução - 1:2,5 (EMBRAPA, 1999); <sup>2/</sup> APHA (1995); <sup>3/</sup> Método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1998); <sup>4/</sup> C: carbono total: Yeomans e Bremner (1988); <sup>5/</sup> N: nitrogênio total: Bremner e Mulvaney (1982), com adaptação de Tedesco *et al.* (1995).

Quadro 4 – Teores de Cr [método USEPA 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1998)] aplicados nos tratamentos (média das três repetições)

Tratamentos	Dose de resíduo de curtume <sup>1/</sup>	Cr <sup>2/</sup> adicionado
	-- t/ha --	-mg/kg-
1 Testemunha	-	-
2 Resíduo 1 (SR)	1,59	795,3
3 Resíduo 2 (LL/SGP)	0,05	23,8
4 Resíduo 3 (LS/SGP)	1,75	875,4
5 Resíduo 4 (LS/TC)	1,56	780,6
6 CrCl <sub>3</sub>	0,50	250,0
7 CrCl <sub>3</sub>	1,00	500,0
8 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,50	250,0
9 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,00	500,0

<sup>1/</sup> Doses calculadas considerando-se o volume de solo de um hectare com 20 cm de profundidade e densidade do solo igual a 1 kg dm<sup>-3</sup>; <sup>2/</sup> Segundo a Norma P 4.233 da CETESB (1999), o limite máximo permitido de Cr total no solo é 500 mg kg<sup>-1</sup>, ou seja, 1,0 t ha<sup>-1</sup>.

A avaliação da degradação dos resíduos depois da mistura com os solos foi feita por meio do experimento de respirometria, determinando-se o CO<sub>2</sub> emanado até 112 dias. As misturas foram incubadas em recipientes plásticos contendo dentro copos de plásticos de 50 cm<sup>3</sup>, em que o C-CO<sub>2</sub> respirado foi capturado em solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e dosado por meio de titulação com HCl 0,25 mol L<sup>-1</sup> após precipitação de carbonato pela adição de BaCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, conforme a metodologia recomendada pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB, Norma Técnica P 4230 (CETESB, 1999). Foram feitas determinações diárias durante a primeira semana e aos 14, 21, 35, 49, 63, 84 e 112 dias. Havia troca da solução de NaOH contida no interior dos potes toda vez que se determinava o C-CO<sub>2</sub> evoluído. A massa de C-CO<sub>2</sub> evoluída foi expressa em termos absolutos (mg C-CO<sub>2</sub>/50 g de solo). A taxa de degradação foi calculada no final do período de incubação por meio da equação: Tx. degradação = (Cdegradado × 100)/C-adicionado, sendo Tx. degradação (taxa de degradação do carbono adicionado via dose de resíduo de curtume, em %), C-degradado (diferença entre C-CO<sub>2</sub> liberado acumulado no tratamento e na testemunha, em mg 50 g<sup>-1</sup>) e C-adicionado (quantidade de carbono adicionado via dose de resíduo de curtume; em mg 50 g<sup>-1</sup>).

### **5.2.2. Fracionamento da matéria orgânica do solo incubado com resíduos de curtume**

Com o objetivo de avaliar as alterações na matéria orgânica do Latossolo Vermelho Amarelo, após a incubação de 112 dias dos resíduos de curtume foi feito o fracionamento de substâncias húmicas nas amostras de solo que receberam os resíduos, determinando-se o C associado na fração ácidos fúlvicos (C-FAF) e fração ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM).

O fracionamento de substâncias húmicas nas amostras de solo foi feito segundo o método sugerido pela International Humic Substances Society (SWIFT, 1996). Na fração ácidos fúlvicos (C-FAF), fração ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM) obtidas de cada tratamento foi feita a determinação dos teores de carbono orgânico pelo método de oxidação via úmida, com aquecimento externo (YEOMANS; BREMNER, 1988). Também foram determinados os teores totais de CO (COT). O percentual de cada fração em relação ao COT (% do COT) foi calculado, sendo a soma dessas porcentagens correspondente à Taxa de Recuperação (TxRe).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. ENSAIO 1

#### 6.1.1. Teores de cromo nos solos

Os extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e USEPA 3051 apresentaram comportamento diferenciado (Quadro 5). As diferenças dos teores de Cr pelos extratores se devem à composição das soluções extratoras e às características das amostras de solo nas duas profundidades.

Quadro 5 – Valores médios e desvio-padrão dos teores de cromo presentes no Argissolo Vermelho Amarelo coletado nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm, determinados pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 e pelo método USEPA 3051

Argissolo Vermelho Amarelo	Cr por Mehlich-1 <sup>1/</sup>	Cr por Mehlich-3 <sup>2/</sup>	Cr por USEPA 3051 <sup>3/</sup>
Profundidade	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		
0 a 2 cm	0,73 ± 0,5	43,62 ± 0,1	26.479,92 ± 1367,3
0 a 30 cm	45,04 ± 1,8	18,01 ± 0,5	2.403,49 ± 107,6

<sup>1/</sup> Defelipo e Ribeiro (1997); <sup>2/</sup> Mehlich (1984) e <sup>3/</sup> Método USEPA 3051, da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1998).

Os maiores teores de Cr extraíveis pelo Mehlich-3 em relação ao Mehlich-1 na camada de 0 a 2 cm provavelmente se devem à ação do agente complexante EDTA. A formação de um complexo estável (Cr-extrator) propicia maior extração do Cr ligado aos complexos orgânicos abundantes nessa camada de solo, uma vez que os resíduos de couro contendo Cr são depositados na superfície do solo.

O Mehlich-1, não contendo EDTA e com pH mais baixo que o Mehlich-3, estaria, no entanto, extraindo, preferencialmente, o Cr adsorvido na superfície dos colóides minerais, principalmente em sítios com alta afinidade por  $H^+$ , aos quais o Cr estaria ligado por adsorção não específica. Mesmo que o Mehlich-1 extraísse o Cr ligado à matéria orgânica, é pouco provável a manutenção desse Cr em solução contra a força adsortiva dos compostos da matriz orgânica. Na amostra coletada à profundidade de 0-30 cm, os sítios de adsorção de Cr por constituintes inorgânicos do solo, nessa camada, deve predominar explicando a maior extração do Mehlich-1 em relação ao Mehlich-3.

Os teores de Cr do Argissolo Vermelho Amarelo nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm tanto pelo extrator Mehlich-3 quanto pelo extrator Mehlich-1 ficaram bem abaixo dos teores encontrados em Latossolos no Estado de Minas Gerais que apresentam teores de Cr de  $96 \text{ mg kg}^{-1}$  (Latossolos derivados de basaltos) e  $196 \text{ mg kg}^{-1}$  (Latossolos derivados de itabiritos). No entanto, os solos apresentaram teores “totais” de Cr muito elevados quando determinados pelo método USEPA-3051, tanto na profundidade de 0-2 cm quanto na de 0-30 cm, sendo esses teores cerca de 11 vezes maiores na camada superficial. Tais teores ficaram muito acima dos de Latossolos derivados de gabros\* ( $1.044 \text{ mg kg}^{-1}$ ) encontrados por Marques et al. (2001) e acima também da concentração máxima permitida nos solos agrícolas da Europa:  $125 \text{ mg kg}^{-1}$  (BATTELLE, 1999) e dos valores orientadores sugeridos pela CETESB (2005) para solos do Estado de São Paulo ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Portanto, os teores “totais” encontrados no solo na profundidade de 0-2 cm e 0-30 cm permitem classificá-lo como altamente contaminado.

---

\* Gabro: um mineral rico em cromita ( $FeCr_2O_4$  – uma mistura de óxidos que pode conter de 42 a 56% de  $Cr_2O_3$ , 10 a 26% de Fe e quantidades variáveis de Mg, Al e sílica).

### 6.1.2. Teores de C e N nas frações húmicas do solo contaminado

Os teores de COT presentes no Argissolo Vermelho Amarelo foram altos, sendo mais pronunciados na profundidade de 0-2 cm. No entanto, apesar de os resíduos apresentarem teores de C na profundidade de 0-2 cm maiores em relação à profundidade de 0-30 cm do solo, a razão atômica H:C foi maior no solo na profundidade de 0-30 cm (Quadro 6). Isso pode ser atribuído à maior concentração de resíduos na profundidade de 0-2 cm e ao C-carvão proveniente da queima dos resíduos de curtume na área. Esses resultados provavelmente estão relacionados à incorporação de resíduos que possuem estruturas aromáticas fortemente condensadas, pois, quanto menor a razão atômica H:C, maior o caráter aromático das amostras de solos contaminados. Alguns pesquisadores têm demonstrado que o alto teor de C e alta relação H:C em solos indicam enriquecimento de grupos alquil com alta saturação de H (KANG et al., 2003; XING et al., 2005).

O solo estudado apresentou teores de nitrogênio de 4.600 kg ha<sup>-1</sup> e 1400 kg ha<sup>-1</sup> nas profundidades de 0-2 e 0-30 cm, respectivamente (Quadro 6). A relação C/N nos solos nas duas profundidades indica não haver nem predomínio da imobilização nem liberação líquida do N, ou seja, há um equilíbrio entre as formas de N presentes no solo.

Quadro 6 – Teores de C, N e H, relação C/N e razões atômicas C:N e H:C nas amostras coletadas do Argissolo Vermelho Amarelo nas profundidades de 0-2 e 0-30 cm pelo método CHN

Prof.	C <sup>1/</sup>	N <sup>1/</sup>	H <sup>1/</sup>	C/N	C:N <sup>2/</sup>	H:C <sup>2/</sup>
cm	-----	dag kg <sup>-1</sup>	-----		Razão atômica	
0 - 2	6,95	0,23	1,58	30,21	35,32	2,73
0 - 30	1,85	0,07	2,03	26,42	30,84	13,16

<sup>1/</sup> C orgânico, N e H por combustão via seca em analisador elementar CHN (Perkin Elmer); e <sup>2/</sup> Razão atômica: Benites, 2001.

Nas frações húmicas do Argissolo Vermelho Amarelo coletadas nas profundidades de 0-2 e 0-30 cm os teores de C e N decresceram na seguinte ordem: humina > ácido húmico > ácido fúlvico (Quadro 7). Como os resíduos possuem

diversidade de substâncias orgânicas, entre elas substâncias apolares como óleos, graxas, resinas, ceras (Figura 8 – Capítulo 1), por serem insolúveis em água, sua velocidade de reação no solo é muito lenta, fazendo que os resíduos apresentem tempo de permanência muito elevado. Outra possibilidade seria a transformação dos resíduos orgânicos quando adicionados ao solo em formas polimerizadas, estabilizadas física e quimicamente em estágios mais avançados de humificação.

Quadro 7 – Teores totais e nas frações químicas de C e N das amostras do Argissolo Vermelho Amarelo coletados nas profundidades de 0-2 e 0-30 cm de profundidade

CARBONO									
Prof.	COT	C-AF	C-AH	C-HUM	C-SOMA	TxRe	FAF	FAH	HUM
cm	g kg <sup>-1</sup>				% do COT				
0 – 2	51,0 (1,0)	0,80 (0,1)	2,20 (0,2)	86,60 (0,8)	89,6	176,0	1,6	4,3	169,8
0 – 30	17,00 (1,0)	1,10 (0,0)	2,60 (0,3)	32,2 (3,4)	35,90	211,0	6,5	15,3	189,4

NITROGÊNIO									
Prof.	NOT	N-AF	N-AH	N-HUM	N-SOMA	TxRe	FAF	FAH	HUM
cm	g kg <sup>-1</sup>				% do NT				
0 – 2	5,40 (1,0)	0,00 (0,0)	0,20 (0,0)	4,70 (1,6)	4,90	90,7	0,0	3,7	87,0
0 – 30	1,10 (0,1)	0,00 (0,0)	1,60 (0,3)	0,50 (0,1)	2,10	190,0	0,0	145,5	45,5

Valores médios e desvio-padrão da média (entre parênteses) das porcentagens das frações e das razões no solo nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm.

Esse efeito, ou seja, a presença de compostos que tendem a sofrer oxidação mais lenta, pode ser desejável, pois o uso de resíduos de curtume em áreas agrícolas pode contribuir para a formação de materiais mais persistentes e que podem afetar, de maneira duradoura a CTC do solo, além de aumentar a capacidade de armazenar água nos solos. No entanto, efeitos adversos, como a presença de Cr, Na, sulfetos e outros compostos orgânicos e inorgânicos, também devem ser observados.

A taxa de recuperação do C e N total calculada pela soma das frações: ácido húmico, ácido fúlvico e humina do solo estudado nas duas profundidades foram muito

superiores para C e para o N total. Esses resultados provavelmente sejam decorrentes da solubilização de outros compostos que não resíduos de curtume, durante o fracionamento químico, o que influenciou nas análises de C e N.

### **6.1.3. Identificação de compostos orgânicos através de Espectroscopia do Infravermelho (IV)**

Os espectros obtidos foram analisados de acordo com as atribuições propostas por Stevenson (1994), Silverstein e Webster (2002) e Canellas e Santos (2005). De modo geral, os espectros obtidos das amostras dos solos contaminados nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm demonstraram feições similares, com picos característicos em determinadas regiões, variando em intensidade, mas com poucas variações nas frequências de absorvância. Isso indica que há poucas diferenças qualitativas entre as profundidades dos solos amostradas (Figura 3).

Os espectros das amostras de solo (0-2 cm e 0-30 cm) e da serragem de rebaixadeira apresentaram uma banda de absorção na faixa espectral de  $3.440\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento do grupo O-H, N-H ou C-H alifático ( $\nu$  O-H,  $\nu$  N-H,  $\nu$  C-H); uma banda na região de  $1.634\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo carbonila ( $\nu$  C=O) ou às deformações angulares entre N-H ( $\delta$  N-H) ou até mesmo ao estiramento da ligação entre C=C ( $\nu$  C=C); uma banda em  $1.454\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular do grupo C-H alifático e de grupos metila; uma banda em  $1.100\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo C-O-C. Essas bandas de absorção indicam a presença de grupos funcionais como aldeídos, alquenos, aminas, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres e sais de ácidos carboxílicos.

As principais diferenças entre os espectros das amostras de solo contaminado nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm foram encontradas nas intensidades de  $2.920$ ,  $2.852$ ,  $1.634$  e  $1.430\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3).

As bandas em  $2.920$  e  $2.852\text{ cm}^{-1}$  presentes nos espectros da amostra de solo na profundidade de 0-2 cm e na serragem de rebaixadeira ocorreram devido à presença de compostos orgânicos, os quais deram origem ao estiramento de C-H de grupos alifáticos. Bertocini (2002), estudando solos tratados com lodo de esgoto, constatou que a adição do resíduo enriqueceu os ácidos húmicos em compostos alifáticos, sendo visualizadas através de bandas mais intensas nesses solos em relação a um solo não tratado.

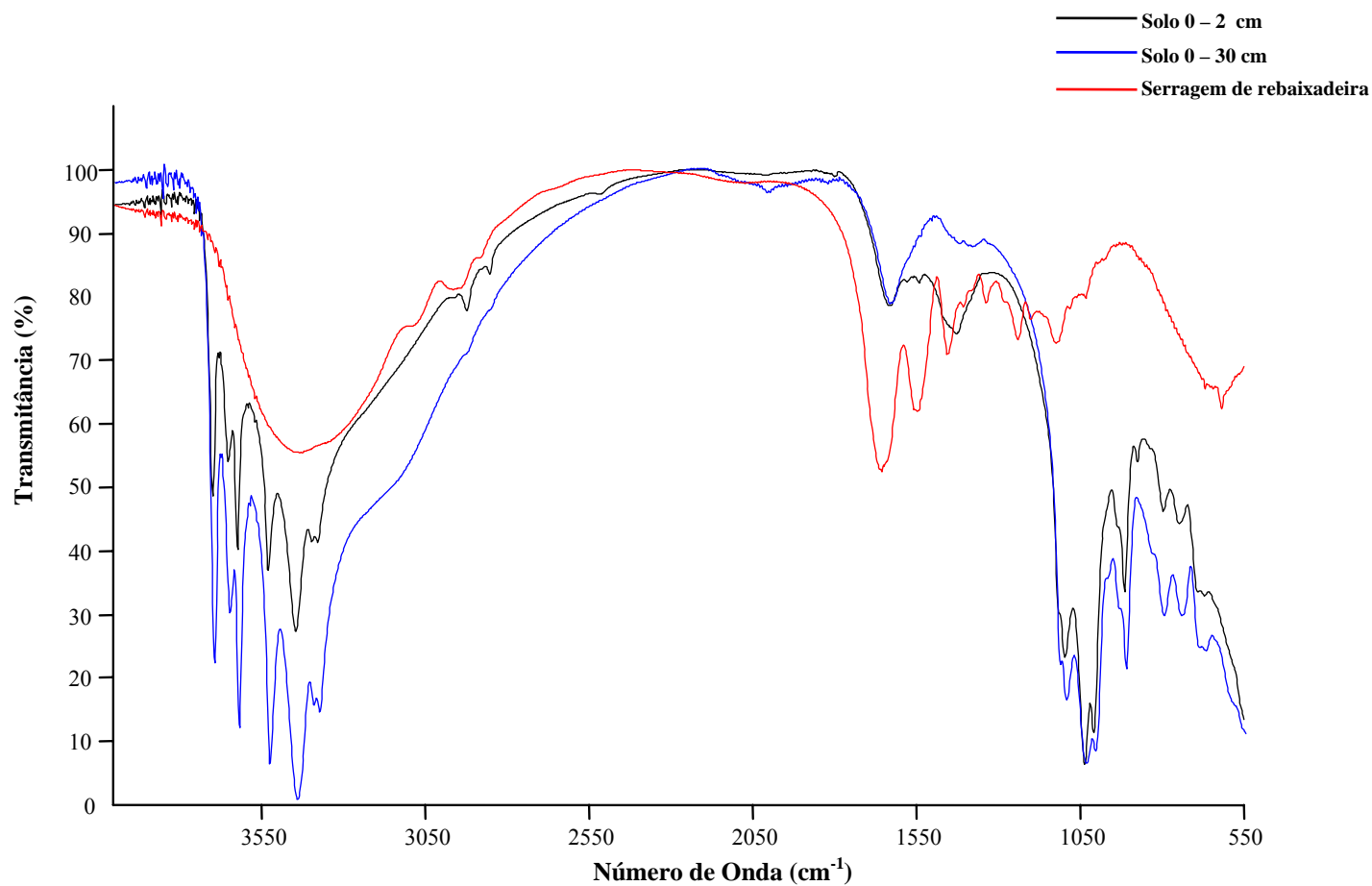


Figura 3 – Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do resíduo 1(SR) e dos solos nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm;  $3.600-3.200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H,  $\nu$  O-N);  $3.100-2.800\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H alifático);  $1.634\text{ cm}^{-1}$  (C=O ou  $\nu$  C=C ou  $\delta$  N-H);  $1.454\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C-H alifático e de grupos metila);  $1.100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O-C e ( $\nu$  Si-O-Si);  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  Si-H e C-O); e J:  $730\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

A banda em 1.634 é mais forte na profundidade de 0-30 cm, em comparação com a profundidade de 0-2 cm. Essas absorções em 1.634  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento do grupo CO ( $\nu$  C=O) de grupos carboxílicos, indicando que há maior ocorrência do grupo COOH na profundidade de 0-30 cm.

A presença de bandas de absorção nos espectros de infravermelho no solo de 0-2 e 0-30 cm em 930 (aguda e forte) e 730  $\text{cm}^{-1}$  indicam que esse solo possui carbonato de cálcio e presença de íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Dados de pH, de teores de Ca e de Cr corroboram essa hipótese (Quadros 3 e 5).

Nas amostras do solo, tanto na profundidade de 0-2 cm quanto na de 0-30 cm nos espectros foram encontrados picos referentes a compostos do tipo silil ésteres (RCO-SiR), apresentando absorção em 1.634  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento da ligação C=O), juntamente com bandas em 1.100  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento das ligações Si-O-C) e em 1.032  $\text{cm}^{-1}$ , resultante do estiramento do grupo Si-O-Si. Essas bandas em 1.100  $\text{cm}^{-1}$  e 1.032  $\text{cm}^{-1}$  se devem à presença de alguns minerais silicatados, por exemplo a caulinita.

O IH do resíduo de rebaixadeira foi maior (12,76) em comparação com o solo na profundidade de 0-2 cm. Esse maior valor de IH pode estar relacionado com a degradação dos resíduos de curtume quando adicionados ao solo, ou seja, a diminuição da proporção de grupamento -  $\text{CH}_3$  no solo de 0-2 cm, o que possivelmente se deve à utilização de carboidratos facilmente decomponíveis pelos microrganismos, concomitantemente a preservação do C mais recalcitrante durante o processo de decomposição da matéria orgânica desses resíduos, o que é indicado pelo maior IC (2,93) no solo que no resíduo (0,03) (Quadro 8). Dias (2005) observou elevação no IH com a aplicação de doses elevadas de lodo de esgoto (até 60  $\text{t ha}^{-1}$ ) em ácidos húmicos, o que indica uma incorporação dos resíduos com grande hidrofobicidade ao solo. Isso provavelmente poderá influenciar algumas propriedades desse solo, a exemplo da capacidade de retenção de água.

Quadro 8 – Índice de Hidrofobicidade (IH) e Índice de Condensação (IC) do resíduo de rebaixadeira e das amostras do LVA nas profundidades de 0-2 cm e 0-30 cm

Amostra	IH	IC
Resíduo de rebaixadeira	12,76	0,03
Solo 0-2 cm	2,22	2,93
Solo 0-30 cm	0,00	0,00

## 6.2. Ensaio 2

### 6.2.1. Avaliação da degradação dos resíduos

A quantidade acumulada de C-CO<sub>2</sub> até 112° dia aumentou nos resíduos 2 (RL-SGP), 3 (RS-SGP) e 4 (RS-TC) em relação à testemunha, sendo mais intensa nos primeiros 21 dias de incubação, com decréscimo posterior (Figura 4). Esse comportamento pode ser atribuído à degradação inicial do carbono orgânico prontamente oxidável presente nos resíduos (2, 3 e 4), cuja exaustão conduz à redução dos fluxos de C-CO<sub>2</sub>, como mostrado no trabalho de Andrade et al. (2004). Esses autores encontraram forte correlação entre compostos protéicos presentes em lodos de esgoto e as fases iniciais de degradação (C-CO<sub>2</sub> liberado). Esse fato também foi observado por Jahnel (1997), o qual constatou uma correlação direta entre dose de lodo aplicada e produção de CO<sub>2</sub>.

No resíduo 1 (SR) não houve diferença entre o C-CO<sub>2</sub> liberado e a testemunha. Isso deve estar relacionado às características do resíduo que, apesar de possuir baixa relação C/N, tem resistência à degradação. O carbono associado à fração solúvel em meio básico e precipitada em pH ácido (C-ácido húmico) foi zero (Tabela 9 – Capítulo 1), o que implica resistência do resíduo à degradação.

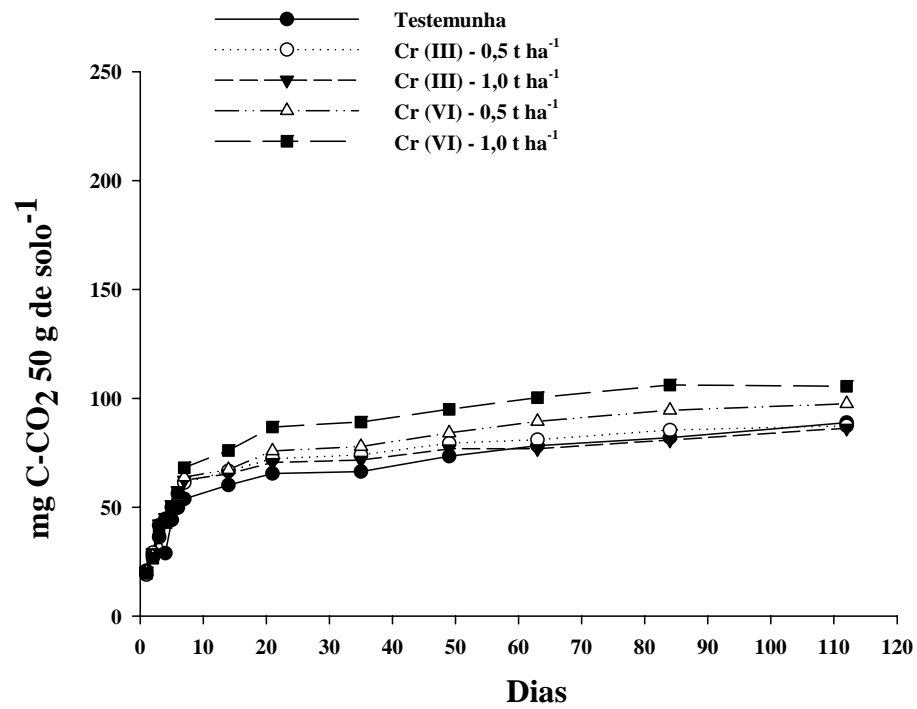
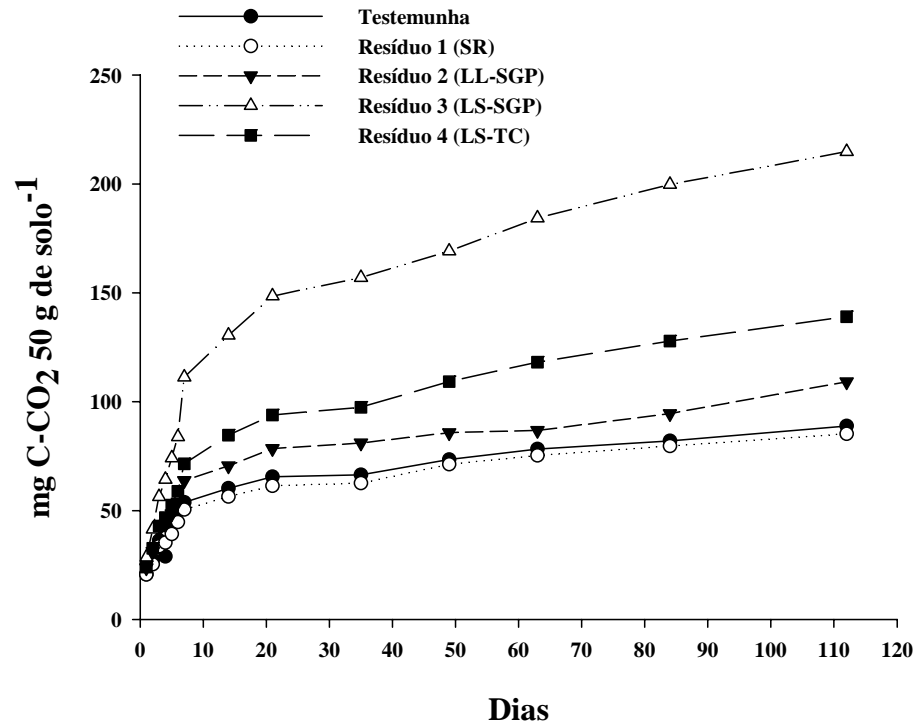


Figura 4 – Valores de C-CO<sub>2</sub> emanado acumulado da testemunha (somente o solo), dos resíduos 1, 2, 3 e 4 e sais de Cr(III) e Cr(VI) p.a. após a incubação.

As diferenças verificadas entre as quantidades de C-CO<sub>2</sub> liberadas nos tratamentos que receberam os resíduos, principalmente nos resíduos 2, 3 e 4, e nos que não receberam (testemunha - dose 0) indicam que não ocorreu inibição do processo respiratório na dose de Cr utilizada; pelo contrário, houve contribuição positiva dos resíduos contendo Cr na atividade microbiana edáfica. Os resultados obtidos com o uso dos sais p.a. corroboram a hipótese de que o Cr não é limitante da atividade microbiológica nesse solo. Pelo contrário, a adição de sais de cromo parece ter estimulado ligeiramente a atividade microbiana em relação à testemunha. Resultados semelhantes foram encontrados por Castilhos et al. (2000), em que a adição de até 60 t ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume contendo cromo proporcionou aumento significativo no número de bactérias, fungos e actinomicetos. Segundo esses autores, os resultados podem ser atribuídos à elevação do pH do solo para próximo de 6, ao aporte de matéria orgânica e nutrientes e à ação inoculante do lodo de curtume, que possui microrganismos adaptados ao meio e atuantes na degradação dos resíduos. Outros resultados semelhantes também foram encontrados por André (1997), o qual avaliou a mineralização de resíduos de curtume em dois latossolos do Estado de São Paulo.

Verificou-se que os valores médios das taxas de degradação foram: 17,61% no resíduo 2 (LL-SGP); 20,36% no resíduo 3 (LS-SGP) e 18,58% no resíduo 4 (LS-TC) (Quadro 9). Esses valores são semelhantes a outros encontrados na literatura em lodos de curtume (8 - 16%) em 240 dias de incubação (KONRAD; CASTILHOS, 2001), em lodos de esgoto entre 7 - 25% em 70 dias de incubação (PIRES *et al.*, 2002; ANDRADE, 2004). Essas diferenças podem estar relacionadas com a matéria orgânica recalcitrante decorrente do processo biológico e de estabilização da carga orgânica, a que foram submetidos ainda na estação de tratamento.

Quanto ao resíduo 1 (SR), sua adição gerou uma taxa de degradação média superior a 100% (Tabela 8), indicando que, nesse solo, a dose de resíduo 1 (SR) de curtume pode ter provocado estímulo aos microrganismos decompositores, os quais podem ter degradado a matéria orgânica nativa do solo (MOS), o que se denomina de *priming effect* ou efeito “priming”, ocasionada pela alta estabilidade das estruturas presentes no resíduo.

Quadro 9 – Valor do carbono adicionado via resíduos de curtume (resíduo1-SR, 2-LL, 3-LS/SGP e 4 LS/TC), média do C-CO<sub>2</sub> liberado, carbono degradado e taxa de degradação no solo após 120 dias de incubação com os resíduos de curtume

Tratamentos	C	C	C	Taxa de
	Adicionado <sup>1/</sup>	Liberado <sup>2/</sup>	Degradado <sup>3/</sup>	degradação <sup>4/</sup>
	----- mg/50g -----			%
Testemunha	-	94,56 (±4,07)	-	-
Resíduo 1(SR)	527,7	89,35 (±0,23)	-5,21	-0,98
Resíduo (LL)	82,51	109,09 (±6,50)	14,53	17,61
Resíduo 3 (LS-SGP)	590,6	214,79 (±8,02)	120,23	20,36
Resíduo 4 (LS-TC)	291,2	148,66 (±2,78)	54,00	18,58

<sup>1/</sup> C-adicionado: quantidade de carbono adicionado via dose do lodo de curtume; em mg 50g<sup>-1</sup>). <sup>2/</sup> C-liberado: C-CO<sub>2</sub> liberado (acumulado) em cada tratamento, em mg 50 g<sup>-1</sup>; <sup>3/</sup> C-degradado: diferença entre C-CO<sub>2</sub> liberado acumulado no tratamento e na testemunha; em mg 50 g<sup>-1</sup>; <sup>4/</sup>Tx. degradação: taxa de degradação do carbono adicionado via dose do resíduo de curtume, em %, e Tx de degradação = Cdegradado ×100)/C-adicionado

Portanto, de modo geral, os valores de CO<sub>2</sub> parecem ter relação direta com os valores da relação C ácido fúlvico/C ácido húmico representado pelo grau de polimerização (Quadro 9 – Capítulo 1) do que propriamente com os teores de Cr nos resíduos. A emissão de CO<sub>2</sub> foi menor nos solos que foram incubados com material que apresentou relação menor de GP e C/N do que os teores de N (Quadro 9 - Capítulo 1).

### 6.2.2. Fracionamento da matéria orgânica do solo incubado com resíduos de curtume

Para todos os solos, os maiores teores de C nos solos incubados com resíduos de curtume foram encontrados na fração humina (FH). O teor de C na fração substância húmica (fração ácido húmico + fração ácido fúlvico: FAH + FAF) foi maior no solo incubado com o resíduo 3 quando comparado com os demais resíduos 1, 2 e 4 (Quadro 10). O maior teor de C na FAH e FAF do solo incubado com o resíduo 3 (LS-SGP) se deve, provavelmente, à maior taxa de decomposição desse resíduo, ao passo que o maior percentual de C/SH do solo incubado com o resíduo 1 provavelmente se deva à baixa taxa de degradação desse resíduo. Dados da composição química dos resíduos justificam essas menores taxas de decomposição apresentadas pelo resíduo 1 (Capítulo 1).

Quadro 10 – Teores totais e nas frações químicas de C nas amostras do solo incubadas com resíduos de curtume (resíduo1-SR, 2-LL, 3-LS/SGP e 4 LS/TC) após 120 dias de incubação (médias de três repetições)

Tratamentos	C <sup>1/</sup>	C-HUM <sup>2/</sup>	C-FAH <sup>3/</sup>	C-FAF <sup>4/</sup>	COT <sup>5/</sup>	SH <sup>6/</sup>	C/ SH <sup>7/</sup>
	-----g/kg -----						-%-
Testemunha	-	-	-	-	-	-	-
Resíduo 1 (SR)	105,5	103,85	0,00	1,65	105,50	1,65	63,99
Resíduo 2 (LL/SGP)	16,5	14,68	0,18	1,32	16,17	1,50	10,78
Resíduo 3 (LS/SGP)	118,1	108,65	4,95	9,47	123,07	14,42	8,53
Resíduo 4 (LS/TC)	58,2	54,71	2,185	2,78	59,67	4,96	12,03

<sup>1/</sup>C total encontrado no solo. <sup>2/</sup>C associado à fração humina (C-HUM). <sup>3/</sup>C associado à fração ácido húmico (C-FAH). <sup>4/</sup>C associado à fração ácido fúlvico (C-AF). <sup>5/</sup>Soma do C nas frações ácido fúlvico + ácido húmico + humina (C-AF+ C-FAH+ C-HUM). <sup>6/</sup>C associado às frações húmicas: ácido fúlvico + ácido húmico (C-AF+ C-FAH). <sup>7/</sup>% do C total em relação ao C associado as frações húmicas: ácido fúlvico + ácido húmico (COT/SH)

## 7. CONCLUSÕES

Os extratores Mehlich 1 e Mehlich 3 utilizados para avaliar o Cr disponível em solos apresentaram comportamento diferenciado em função da quantidade de resíduos orgânicos nas diferentes profundidades amostradas e estão abaixo da concentração de qualidade em um solo. No entanto, os teores de Cr obtidos pelo método USEPA-3051 se encontram acima da concentração de referência de qualidade em um solo ( $40 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e acima da concentração que é utilizada para intervenção de uma área contaminada ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Os teores de C e N, os valores de  $\text{CO}_2$  emanados dos solos incubados com os resíduos de curtume e os espectros de FTIR dos solos contaminados na profundidade de 0-2 e 0-30 cm indicam que a matéria orgânica (MO) dos resíduos de curtume é constituída, predominantemente, por compostos hidrofóbicos e recalcitrantes, apesar de esses resíduos de curtume apresentarem alto conteúdo de C e terem baixa relação C/N.

As taxas e a velocidade de degradação foram variáveis e em função da composição química variada e complexa apresentada por esses resíduos. De modo geral, os valores de C- $\text{CO}_2$  não foram influenciados pelo Cr.

## 8. REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **The origin of heavy metals in soils.** *In:* Alloway, B.J. (ed.) Heavy metals in soils. John Wiley & Sons, New York. p. 29-39, 1990.

ANDRADE, C.A. **Fração orgânica de biossólidos e efeito no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto.** Piracicaba, SP: USP, 1997. 121f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 1997.

ANDRÉ, M.E. **Mobilidade de Crômio adicionado a dois Latossolos na forma de sais inorgânicos e de resíduos de curtume.** Piracicaba, SP: USP, 2004. 49f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 1997.

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** New York: APHA, WWA, WPCR, 19<sup>a</sup>. ed, 1995.

BARAJAS-ACEVES, M.; DENDOOVEN, L. Nitrogen, carbon and phosphorus mineralization in soils from semi-arid highlands of central Mexico amended with tannery sludge. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 121-130, 2001.

BATTELLE (Battelle Memorial Institute). **Background report on fertilizer use, contaminants and regulations.** USEPA, Washington, 1999. 131p. EPA 747-R-98-003.

BENITES, V.M. **Caracterização de Solos e de Substâncias Húmicas em Áreas de Vegetação Rupestre de Altitude.** Viçosa, MG: UFV, 2001. 74f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólidos: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas.** Piracicaba, SP: USP, 2002. 191f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 2002.

BREMNER, J.M., MULVANEY, C. S. Nitrogen total. In: PAGE, A. L (Ed) *Methods of soil analysis*. **Madison: American Society of Agronomy**. 595-624, 1982.

CANELLAS, L.P. & SANTOS G.A. **Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas.** Campos de Goytacazes. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005. 309 p.

CASTILHOS, D.D.; VIDOR, C.; CASTILHOS, R.M.V. Atividade microbiana em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.6, n.1, p.71-76, 2000.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - São Paulo). **Lodos de Curtumes – Critérios para o uso em áreas agrícolas e procedimentos para apresentação de projetos. Manual Técnico – P4 233**, setembro de 1999.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001**, DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195, 23 de novembro de 2005 (disponível [www.cetesb.br](http://www.cetesb.br)).

CHAE, Y.M.; TABATABAI, M.A. Mineralization of nitrogen in soils amended with organic wastes. **Journal of Environmental Quality**, v.15, p.193-198, 1986.

DEFELIPO, B. V. & RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo (metodologia)**. 2. ed. Viçosa, MG: UFV, 1997. 26p. (Boletim de extensão 29).

DIAS, B.O. **Caracterização da matéria orgânica de latossolos sob aplicação continuada de lodo de esgoto.** Lavras, MG. UFLA, 2005, 68f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de análise química de solos, plantas e fertilizantes.** Organizador por Fabio César da Silva.- Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de Tecnologia, 370 p, 1999.

FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente – Minas Gerais). **Proposta: Estratégia de Atuação FEAM: Tipologia Curtumes**, 1º semestre de 2002.

FERREIRA, A. S.; CAMARGO, F. A. O.; TEDESCO, M. J.; BISSANI, C. A. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 755-763, 2003.

FREIXO, A.A. et al. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.2, p.425-434, 2002.

HATTORI, H.; MUKAI, S. Decomposition of sewage sludges in soil as affected by their organic matter composition. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.32, n.3, p. 421-432, 1986.

HSIEH, Y.P.; DOUGLAS, L.A.; MOTTO, H.L. Modeling sewage sludge decomposition in soil: I. Organic carbon transformation. **Journal of Environmental Quality**, v.10, n.1, p.54-58, 1981.

JAHNEL, M.C. **Método de plaqueamento por gotas e outros parâmetros microbiológicos na avaliação da decomposição de lodo ativado de curtume em solos**. Piracicaba, SP: USP, 1997. 79f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 1997.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. CRC Press, 2001. 331p.

KANG, S.; AMARASIRIWARDENA, D.; VENEMAN, P.L.; XING, B. Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in western Massachusetts. **Soil Sci.**, v.168, p. 880–887, 2003.

KER, J.C. **Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 121f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.

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

MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. & SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa: UFV. v. 2, 2001.

MEHLICH, N. Mehlich 3 soil test extractant. A modification of Mehlich 2 extractante. Commun. In **Soil Science Plant Anal.**, v.15, p. 1409-1416, 1984.

MENDONÇA, E.S. & STOTT, D.E. Characteristics and decomposition rates of pruning residues from a shaded coffee system in Southeastern Brazil. **Agroforestry Systems**, v. 57, p. 117-125, 2003.

MENGEL, K. Turnover of organic nitrogen in soils and its availability to crops. **Plant and Soil**, v. 181, p. 83-93, 1996.

PINTO, L. F. S. & KÄMPF, N. Balanço geoquímico de solos derivados de rochas básico-ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 651-658, 1997.

PIRES, A.M.M.; ANDRADE, C.A.; MATTIAZZO, M.E. Degradação da carga orgânica, condutividade elétrica e pH de um Latossolo tratado com biossólido incorporado ou em superfície (compact disc). In: FERTBIO2002, Rio de Janeiro, 2002. **Resumos**. Rio de Janeiro: UFRRJ, 2002.

SCHNEIDER, V. E.; BETTIN, F.; PARISE JÚNIOR, F. Situação das Indústrias Galvânicas na Região Nordeste do Estado do Rio Grande do Sul Quanto ao Passivo Ambiental de Lodos de estações de Tratamento de fluentes. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTA, 27, 2000. Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: AIDIS, 2000. 1 CD ROM. Anais.

SELBACH, P.A.; TEDESCO, M.J. & GIANELLO, C. Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo. **Revista Couro**, v. 4, p. 51-62, 1991.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6.ed. New York: John Wiley, 460p. 2000.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: Genesis, composition and reactions**. 2.ed. New York, Willey & Sons Inc., 1994, 496 p.

SWIFT, R.S. Method for extraction of IHSS soil fulvic and humic acids. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMMER, M.E., ed. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. **Soil Science Society of America**. Books, p. 1018-1020, 1996.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed., Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 215 p. (Boletim Técnico, 5).

TERRY, R.E.; NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 494-499, 1979a.

TERRY, R.E.; NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Decomposition of anaerobically digested sewage sludge as affected by soil environmental conditions. **Journal of Environmental Quality**, v.8, p.342-347, 1979b.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3051 A: Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils. Sw-846: Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods; Office of Solid Waste, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998. p. 1-20. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/3051a.pdf>.

XING, B.; LIU, J.D.; LIU, X.B.; HAN, X.Z. Extraction and characterization of humic acids and humins from a black soil of China. **Pedosphere**, v. 15, p. 1-8, 2005.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19(13), p. 1467-1476, 1988.

### **CAPÍTULO 3**

## **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO E MOBILIDADE DO CROMO**

### **RESUMO**

Apesar de o solo ser uma barreira natural de proteção aos aquíferos subterrâneos, os fatores que governam sua capacidade em reter Cr são complexos. Nesse contexto, muitas dúvidas ainda são pertinentes, em decorrência da escassez de trabalhos que levem em consideração as formas de Cr. Portanto, este trabalho teve por objetivo avaliar a mobilidade do Cr em solos por meio de dois ensaios. O primeiro consistiu no estudo da adsorção de Cr(III) e Cr(VI) na forma de sais p.a. em solos e minerais sintéticos (gibbsita e hematita), ao passo que no segundo ensaio procurou-se avaliar a movimentação de Cr(III) e Cr(VI) em colunas de solo tratadas com resíduos de curtume (R1-SR, R2-LL/SGP, R3-LS/SGP, R4-LS/TC) e sais p.a. ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), respectivamente. Os resíduos de curtume e sais foram aplicados na superfície das colunas contendo amostras de dois latossolos, um com textura argilosa e o outro com textura franco arenosa. O experimento de adsorção foi constituído de um esquema fatorial 4 x 11 x 2, sendo dois solos, dois minerais sintéticos, 11 doses crescentes de Cr nas formas tri e hexavalente. O experimento de mobilidade foi realizado em esquema fatorial 2 x 6 x 2 + testemunhas (dois solos x quatro tipos de resíduos e sais de cromo na forma tri e hexavalentes x duas doses),

com três repetições dispostas em blocos casualizados. Os dados de adsorção do Cr(III) e Cr(VI), no experimento de adsorção, foram ajustados às isothermas de Langmuir e Freundlich. Nos experimentos de lixiviação, as colunas foram submetidas a 14 percolações com água deionizada, com aplicações semanais durante 98 dias. O volume total de água aplicado em colunas foi de aproximadamente 1.300 mm. Nos lixiviados de cada coluna foram determinados: pH, Mn e Cr. Os dados de adsorção ajustaram-se adequadamente aos modelos de Langmuir e Freundlich, havendo incremento na adsorção com o aumento das doses de Cr tanto na forma tri quanto hexavalente, à medida que se aumentava a dose de Cr. No experimento de mobilidade, a aplicação de Cr trivalente provocou decréscimo nos valores de pH dos lixiviados em ambos os solos. No entanto, o pH aumentou com a aplicação de Cr hexavalente. A aplicação dos resíduos da indústria de couro não contribuiu para o aumento da mobilidade de Cr nas colunas de solo. Pelo contrário, a lixiviação de Cr foi menor, nos tratamentos com os resíduos em relação à testemunha. No entanto, as perdas de Cr(III) e Cr(VI) foram crescentes com o aumento das doses aplicadas de sais de cromo.

## **1. INTRODUÇÃO**

A disposição de resíduos e a aplicação de pesticidas e fertilizantes em solos podem levar ao aumento da concentração de elementos nessas áreas. No entanto, alguns valores numéricos têm sido utilizados pelas agências de proteção ambiental tanto para tomadas de decisões quanto para direcionar estratégias de prevenção ou de remediação de áreas contaminadas.

No Brasil, na disposição de resíduos regulamentada pelos órgãos ambientais são adotados procedimentos adaptados das normas da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), entre outros órgãos americanos e europeus. Isso, no entanto, se justifica pela falta de melhor alternativa, uma vez que resultados de pesquisas nas condições brasileiras ainda são incipientes, apesar do grande avanço verificado nos últimos anos. Portanto, estudos para a obtenção de valores orientadores mais específicos para avaliar a contaminação e orientar estratégias de intervenção em áreas contaminadas são importantes.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Formas do Cr no solo

As principais formas do cromo solúvel nos solos são: o cátion Cr(III) e os ânions Cr(VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (ALLOWAY, 1990), cujas propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica diferem drasticamente. A variabilidade dos estados de oxidação do cromo é de grande interesse ambiental, pois interfere drasticamente nas reações desse elemento com a fase sólida e líquida dos solos.

O comportamento do Cr(III) é similar em muitos aspectos ao do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Como o  $\text{Al}^{3+}$ , o Cr(III) é anfótero. Seu raio iônico é igual a 0,063 nm, situado entre o do  $\text{Fe}^{3+}$  (0,064 nm) e o do  $\text{Al}^{3+}$  (0,051 nm), sendo substituído facilmente por  $\text{Al}^{3+}$  estrutural em minerais de argila. Assim como o Al, o cromo forma complexos catiônicos a baixos valores de pH, hidróxidos insolúveis a pH próximo da neutralidade e complexos aniônicos a valores de pH acima da neutralidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Fendorf *et al.* (1994) salientam que o Cr(III), no solo, segue as reações gerais dos metais catiônicos, isto é: complexação com matéria orgânica, troca de cátions na superfície das substâncias húmicas e minerais de argila e formação de hidróxidos de baixa solubilidade, sendo quase completamente precipitado em pH 5,5. Essas reações são responsáveis pela alta estabilidade do Cr trivalente nos solos.

A forma hexavalente (Cr VI) de raio de 0,04 a 0,05 nm está quase sempre coordenada por íons oxigênio divalentes, que formam oxiânions por ligações

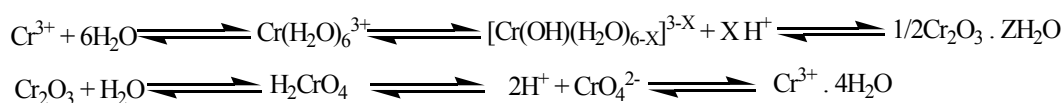
covalentes entre o átomo central de cromo e os quatro ou sete oxigênios. Tanto o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) quanto o dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) são fixados fortemente nos sítios de troca aniônica em minerais de argila. Esses ânions de Cr(VI) competem com os demais ânions em solução por sítios de troca na superfície de óxidos ou outros colóides de carga superficial positiva presentes na fase sólida do solo. A adsorção do íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ocorre de forma similar à do  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ambos fortemente adsorvidos em sítios de troca. Da mesma forma, o dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) apresenta comportamento similar ao  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , retidos com menor intensidade (REISENAUER, 1982).

O equilíbrio entre as formas de Cr(III) e Cr(VI), em condições naturais, pode ser descrito pela equação:



A diferença de potencial elétrico, entre os dois estados, reflete a propriedade oxidante do cromo hexavalente e a substancial energia necessária para oxidar a forma trivalente a hexavalente. Portanto, apenas poucos oxidantes fortes (por exemplo, óxidos de Mn) são capazes de realizar essa oxidação em sistemas naturais (ATKINS, 1999).

Grove e Ellis (1980) sugeriram as seguintes reações para ilustrar o comportamento das espécies de cromo no solo:



Embora a redução do Cr(VI) seja favorecida pela acidez do meio, a oxidação do Cr(III) em solos ácidos também tem sido observada, aparentemente, como efeito da capacidade de oxidação de compostos contendo Mn. Sabe-se que os óxidos de manganês como o mineral birnessita são os principais oxidantes de Cr em ambientes naturais (BARTLETT; JAMES, 1979), porém a oxidação do Cr(III) pelos óxidos de manganês é inibida a altos valores de pH. Estudos têm confirmado que a inibição dessa oxidação se deva à precipitação do Cr(III) formando  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (FENDORF *et al.*, 1994).

Vários estudos vêm sendo realizados, no intuito de estabelecer critérios para a aplicação de resíduos contendo cromo em áreas agrícolas. Os critérios para determinar quantidades máximas permissíveis de cromo em solos de regiões tropicais devem refletir seus atributos, como: teor de argila, pH, teor de óxidos de ferro e de alumínio e teores de Mn, assim como as formas do cromo.

## **2.2. Minerais no solo**

A fração argila de boa parte dos solos brasileiros é dominada por minerais resultantes do alto grau de intemperismo e da intensa dessilicatização sofrido por esses solos, destacando-se a caulinita (mineral silicatado), os óxidos de Al (gibbsita) e óxidos de Fe (hematita) em diferentes proporções, como os minerais predominantes (NETTO, 1996; CURI; FRANZMEIER, 1984; FONTES *et al.*, 2001).

Apesar de a composição mineralógica de solos altamente intemperizados ser bastante simples, seus minerais podem apresentar grande diversidade de características em razão da diversidade dos ambientes de formação. Características como o tamanho da partícula, faces expostas, graus de substituição isomórfica e cristalinidade podem induzir comportamentos bem diferenciados quanto a importantes fenômenos que ocorrem no solo, sobretudo as reações de adsorção (SCHWERTMANN; HERBILLON, 1992; FONTES *et al.*, 2001).

O comportamento do solo depende, em grande parte, da sua mineralogia, ou seja, o tipo e a quantidade dos minerais presentes que exercem influência nas propriedades físico-químicas. Assim, a realização de estudos que tenham a mineralogia como instrumento explicativo de propriedades do solo é importante, pois permite estabelecer relações de causa-efeito. Esses estudos contribuem para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem no solo, assim como os diversos fatores envolvidos na dinâmica de resíduos de curtume. Considerando que o solo é um sistema complexo e que a composição dos resíduos de curtume é variável, generalizações de respostas sobre o comportamento do Cr são dificultadas.

## **2.3. Retenção e mobilidade do Cr no solo**

A adsorção é um processo espontâneo de ligação que ocorre quando uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido (ATKINS, 1999). As

moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida: física ou quimicamente. Na adsorção física há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é baixa, próxima a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ATKINS, 1999). Na adsorção química, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciam o número de coordenação máximo com o adsorvente. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, com valores perto de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ATKINS, 1999).

As interfaces dos minerais presentes nos solos possuem grupos funcionais capazes de formar vários tipos de ligações com íons orgânicos e inorgânicos (SPARKS, 1995). De maneira geral, há interações do tipo atração eletrostática ou adsorção fraca e interações envolvendo complexos de esfera interna, de maior estabilidade, ou adsorção específica. A força de retenção dos íons na interface sólido-solução é determinada pelo tipo de interação entre o íon e a superfície adsorvente (NETTO, 1996), o que afeta significativamente a mobilidade de íons, sua lixiviação e absorção pelas plantas.

Modelos de isotermas para medir a capacidade adsortiva de solos vêm sendo empregados desde longa data, principalmente para o elemento fósforo (BARROW, 1978). Cada modelo parte de diferentes pressupostos que nem sempre são adequados a determinadas situações. As isotermas de adsorção descrevem matematicamente a relação entre a concentração adsorvida e aquela em solução (SPOSITO, 1989). O formato e ajuste matemático de isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre a capacidade de adsorção e a força pela qual o adsorvato está retido no solo. Em solos tropicais, as isotermas de Langmuir e de Freundlich têm sido utilizadas para ajustar resultados da adsorção de ânions como fosfato, sulfato e borato.

Estudos sobre a adsorção de Cr nas forma tri e hexavalente ainda são escassos para solos brasileiros.

### **3. HIPÓTESES**

Tendo em vista o conhecimento atual sobre os processos de adsorção, pode-se partir das seguintes hipóteses:

(i) A adsorção e mobilidade do cromo em solos depende das formas desse elemento [Cr(III) e Cr(VI)], assim como da textura e mineralogia do solo.

(ii) A aplicação de Cr ao solo pode provocar alteração nos valores de pH o que poderá acarretar movimentação desse elemento, principalmente, na forma trivalente em condições de pH baixo.

#### **4. OBJETIVOS**

(i) Avaliar a adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em dois latossolos representativos do Estado de Minas Gerais (um de textura argilosa e outro de textura franco arenosa) e dois minerais sintetizados em laboratório (hematita e gibbsita).

(ii) Avaliar a movimentação de Cr(III) e Cr(VI) oriundos de sais inorgânicos e de resíduos de curtume adicionados em colunas de solo.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Amostras de solo e minerais

Foram utilizadas amostras de dois solos classificados como Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), coletados na profundidade de 0 a 20 cm no Município de Viçosa, MG (LVA<sub>TG</sub> – textura argilosa), e de Três Marias, MG (LVA<sub>TM</sub> – textura franco arenosa).

Após a coleta, os solos foram secos ao ar, destorroados e homogeneizados, passados em peneira de malha de 2 mm de abertura. Subamostras desses solos foram retiradas para as caracterizações químicas e físicas (Quadro 1). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Os minerais gibbsita (Gb) e hematita (Hm) utilizados no experimento de adsorção foram sintetizados em laboratório por Silva (2007). A síntese da hematita foi realizada seguindo-se o procedimento descrito por Schwertmann e Cornell (2000), ao passo que o preparo da gibbsita seguiu os procedimentos de Kyle *et al.* (1975), com algumas modificações. O tamanho da partícula, a área superficial e o conteúdo total de Fe e de Al nos minerais sintetizados por Silva *et al.* (2007) são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 1 – Características físicas e químicas das amostras de LVA (média de três repetições)

Características	Solo	
	LVA <sub>TG</sub>	LVA <sub>TM</sub>
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1/</sup>	130	290
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1/</sup>	60	460
Argila (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1/</sup>	710	190
Silte (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>1/</sup>	100	60
Classe textural	Muito Argilosa	Franco arenosa
Equivalente de umidade (kg kg <sup>-1</sup> )	0,30	0,09
pH (H <sub>2</sub> O) <sup>2/</sup>	4,91	4,90
P remanescente (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	15,7	28,60
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>4/</sup>	0,60	0,21
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>4/</sup>	31,00	25,00
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>5/</sup>	0,45	0,62
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>5/</sup>	0,05	0,07
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>5/</sup>	0,85	0,36
H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>6/</sup>	7,90	2,80
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>7/</sup>	0,58	0,75
CTC(t) (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>8/</sup>	1,43	1,11
CTC(T) (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>9/</sup>	8,48	3,55
V (%) <sup>10/</sup>	6,84	21,13
m (%) <sup>11/</sup>	59,44	32,43
M.O. (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>12/</sup>	5,40	1,80
Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	0,50	0,50
Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	126,01	89,20
Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	0,62	0,50
Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	2,22	4,34
Cr (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	< ld*	< ld*
Cr (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>13/</sup>	1,96	1,45

<sup>1/</sup> Método da pipeta, EMBRAPA (1999). <sup>2/</sup> Relação solo: solução - 1:2,5 (EMBRAPA, 1999). <sup>3/</sup> Fósforo remanescente (ALVAREZ *et al.*, 2000). <sup>4/</sup> Extrator Mehlich 1 (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). <sup>5/</sup> Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). <sup>6/</sup> Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH = 7,0 (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). <sup>7/</sup> Soma de Bases. <sup>8/</sup> Capacidade de Troca Catiônica Efetiva. <sup>9/</sup> Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0. <sup>10/</sup> Índice de Saturação por bases. <sup>11/</sup> Índice de Saturação de Alumínio. <sup>12/</sup> Método de Walkley e Black (MO = 1,724\*CO). <sup>13/</sup> Método USEPA 3051, da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1998). \*<ld = abaixo do limite de detecção do aparelho.

Quadro 2 – Tamanho da partícula, área superficial e conteúdo total de Fe e de Al nos minerais sintetizados por Silva (2007): gibbsita (Gb) e hematita (Hm)

Mineral sintético	Tamanho da partícula --- $\mu\text{m}$ ---	Área superficial - $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ -	Conteúdo total de Fe e Al	
			Fe ----- $\text{g kg}^{-1}$ -----	Al
Hm ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	$0,201 \pm 0,001$	34,8	$656,85 \pm 0,93$	$0,03 \pm 0,04$
Gb ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	$21,01 \pm 0,460$	45,7	$0,80 \pm 1,02$	$334,06 \pm 2,75$

## 5.2. Ensaio de adsorção

Experimentos de adsorção em batelada (tipo “batch de laboratório”) foram conduzidos para a obtenção de isothermas de adsorção, elaboradas para amostras de solo e minerais sintetizados.

As soluções contendo individualmente o Cr nas formas trivalente [Cr(III)] e hexavalente [Cr(VI)] foram preparadas a partir de sais p.a. 99,99% de pureza. Foram preparadas soluções-estoque de Cr(III) (cloreto de cromo hexaidratado) e Cr(VI) como dicromato de potássio, nas concentrações de 100 e 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, utilizando água de Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). O pH da solução contendo o Cr(III) foi na faixa de 3-3,5, ao passo que o pH da solução contendo o Cr(VI) foi de 4,70.

### 5.2.1. Capacidade máxima de adsorção de cromo (CMACr)

#### 5.2.1.1. Cromo remanescente

Para a determinação da CMACr, inicialmente definiram-se as doses de Cr, com base na concentração de Cr-remanescente (Cr-rem) na solução de equilíbrio, à semelhança do que foi feito com os valores de P-rem (ALVAREZ *et al.*, 2000).

Em tubos de centrífuga, foram pesados amostras dos solos ( $\text{LVA}_{\text{TG}}$  e  $\text{LVA}_{\text{TM}}$ : 2,5 g) e minerais sintéticos (gibbsita e hematita: 0,05 g) e adicionados solução de  $\text{CaCl}_2$  10  $\text{mmol L}^{-1}$  contendo 50  $\text{mg L}^{-1}$  de Cr(III) (cloreto de cromo hexaidratado) ou 50  $\text{mg L}^{-1}$  de Cr(VI) (dicromato de potássio), na proporção de 1:10 de soluto:solvente no solo e de 1:200 de soluto:solvente nos minerais. Após um 1 h de agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.500 rpm por 10 min, para a separação

do sobrenadante, filtrando-se posteriormente o sobrenadante em papel-filtro rápido. As suspensões foram recolhidas em frasco plástico e armazenadas até a leitura do Cr remanescente na solução de equilíbrio através de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

A quantidade de cromo adsorvida foi calculada, aplicando-se as seguintes equações:

$$Cr_{ads} = \{ (C_i - C_e) [(V)/M_s] \} \quad (a)$$

$$Cr_{adc} = \{ C_i [(V)/M_s] \} \quad (b)$$

$$\% Cr = (Cr_{ads}/Cr_{adc}) 100 \quad (c)$$

em que  $Cr_{ads}$  é o cromo adsorvido em  $mg\ kg^{-1}$  de solo;  $C_e$  é a concentração de equilíbrio após 1 h, em  $mg\ L^{-1}$ ;  $M_s$  é a massa do solo, em g;  $Cr_{adc}$  é o cromo adicionado;  $C_i$  é a concentração inicial de Cr, em  $mg\ L^{-1}$ ;  $V$  o volume de solução adicionado, em mL, de  $CaCl_2\ 10\ mmol\ L^{-1}$  contendo  $50\ mg\ L^{-1}$  de Cr(III) ou Cr(VI); e % Cr é a percentagem de cromo adsorvido pelo solo.

#### 5.2.1.2. Isotermas de adsorção

Subamostras em triplicatas de TFSA ( $LVA_{TM}$  e  $LVA_{TG}$ ) e minerais sintético (hematita e gibbsita) foram submetidas ao equilíbrio com solução de  $CaCl_2$  ( $10\ mmol\ L^{-1}$ ), na proporção de 1:10 de soluto:solvente para o solo e de 1:200 de soluto:solvente para os minerais, contendo 11 diferentes concentrações de Cr na forma tri e hexavalente, obtidas a partir das soluções-estoque de  $CrCl_3$  e  $K_2Cr_2O_7$ . A definição das concentrações de cromo adicionadas foi baseada no valor do Cr-remanescente (Cr-rem) na solução de equilíbrio, à semelhança do que foi feito com os valores de P-rem, conforme Alvarez *et al.* (2000) (Quadro 2). As suspensões foram agitadas a 240 oscilações por minuto, em agitador horizontal, por 24 h. Depois da agitação, as amostras foram centrifugadas e filtradas, medindo-se o pH do sobrenadante.

Os dados obtidos do Cr adsorvido e das concentrações de equilíbrio nos solos e minerais foram ajustados às isotermas de Langmuir e de Freundlich. A linearização da isoterma de Langmuir foi obtida, plotando-se, em um gráfico  $C_e/(x/m)$  em função de  $C_e$ , sendo considerado adequado o modelo quando uma linha reta é ajustada a esses dados (CAMPBELL; DAVIES, 1995). De posse da equação da reta ajustada, foram calculadas a capacidade máxima de adsorção (b) e a energia de ligação do cromo aos colóides do solo (a), a partir da isoterma de Langmuir. As doses de Cr nas soluções e seus respectivos valores de pH estão apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Concentrações e pH das soluções individuais do Cr(III) e Cr(VI), em  $\text{CaCl}_2$  2 mmol  $\text{L}^{-1}$ , utilizadas no experimento de adsorção

AMOSTRAS		SOLUÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SOLO	LVA <sub>TG</sub>	Cr(III) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	2,5	5,0	8,0	13,0	18,0	23,0	28,0	36,0	44,0	51,0	60,0
		pH da solução*	5,5	4,4	4,2	4,1	4,0	3,8	3,7	3,6	3,6	3,6	3,5	3,5
		Cr(VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
		pH da solução*	5,5	5,4	5,1	5,0	5,1	5,1	5,2	5,1	5,1	5,1	4,9	4,9
	LVA <sub>TM</sub>	Cr(III) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	2,5	5,0	8,0	13,0	18,0	23,0	28,0	36,0	44,0	51,0	60,0
		pH da solução*	5,5	4,4	4,2	4,1	4,0	3,8	3,7	3,6	3,6	3,6	3,5	3,5
		Cr(VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
		pH da solução*	5,5	5,4	5,1	5,0	5,1	5,1	5,2	5,1	5,1	5,1	4,9	4,9
MINERAIS SINTÉTICOS	Hematita	Cr(III) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0	13,0	16,0	19,0
		pH da solução*	5,5	5,0	5,0	4,6	4,4	4,3	4,3	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8
		Cr(VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0
		pH da solução*	5,5	4,8	5,1	5,0	5,2	4,7	4,9	4,8	4,8	4,7	4,6	4,6
	Gibbsita	Cr(III) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0	13,0	16,0	19,0
		pH da solução*	5,5	5,0	5,0	4,6	4,4	4,3	4,3	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8
		Cr(VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0
		pH da solução*	5,5	4,8	5,1	5,0	5,2	4,7	4,9	4,8	4,8	4,7	4,6	4,6

\*pH : potenciometria.

### 5.3. Ensaio de mobilidade do Cr em solos

O experimento foi realizado, utilizando-se colunas de PVC com 35 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro, onde amostras de dois latossolos foram colocadas (Quadro 1) em triplicata. O experimento consistiu de um esquema fatorial  $2 \times 6 \times 2 +$  testemunhas, sendo dois solos (um LVA com textura média e outro LVA com textura argilosa); seis fontes de Cr (resíduos 1, 2, 3 e 4 e dois sais p.a.  $\text{CrCl}_3$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e duas doses de Cr (1 e  $2 \text{ t ha}^{-1}$  de Cr), com três repetições. As colunas foram dispostas em blocos inteiramente casualizado, totalizando 78 unidades experimentais.

Os solos foram acondicionados nas colunas de PVC, montadas com cinco anéis de 7 cm de altura unidos entre si com fita adesiva. Para evitar possível caminho preferencial na interface PVC/solo, aplicou-se parafina nas paredes internas. Na base de cada coluna foi colocado um tampão perfurado de PVC e sobre este, uma tela plástica, papel filtro, uma camada de lã de vidro e uma camada de areia lavada, para evitar a perda de solo. Um funil coletor do lixiviado foi acoplado à base de cada coluna, de modo a conduzir o lixiviado a um frasco coletor. Foi instalado sobre cada coluna um sistema de controle de fluxo de água, utilizado na aplicação médica de soro fisiológico, para veicular a água deionizada (Figuras 1 e 2).

No anel superior de cada coluna foram aplicados quatro tipos de resíduos de curtume [(serragem de rebaixadeira (SR)-resíduo 1, lodo na forma líquida (LL/SGP)-resíduo 2 e lodo na forma sólida (LS) – resíduos 3 (LS/SGP) e 4 (LS/TC)] e sais de cromo p.a.: Cr(III) ( $\text{CrCl}_3$ ) e Cr(VI) ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). A quantidade de resíduo e sais de Cr(III) e Cr(VI) aplicados em cada coluna foram equivalentes a 1 e  $2 \text{ t ha}^{-1}$  de Cr, base peso do material seco. O preparo dos resíduos sólidos para o uso no experimento consistiu em secagem a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante e posterior moagem, passando em peneira de 60 mesh (0,250 mm), enquanto o resíduo líquido foi aplicado *in natura*.

Antes da lixiviação foi feita a caracterização dos resíduos quanto aos teores totais de Cr, Mg, Ca, K, Na e Mn após a digestão dos resíduos pelo método USEPA 3051, da Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Os teores de Cr, Mg, Ca e Mn foram determinados nos extratos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ao passo que os teores de K e Na foram determinados por fotometria de chama.

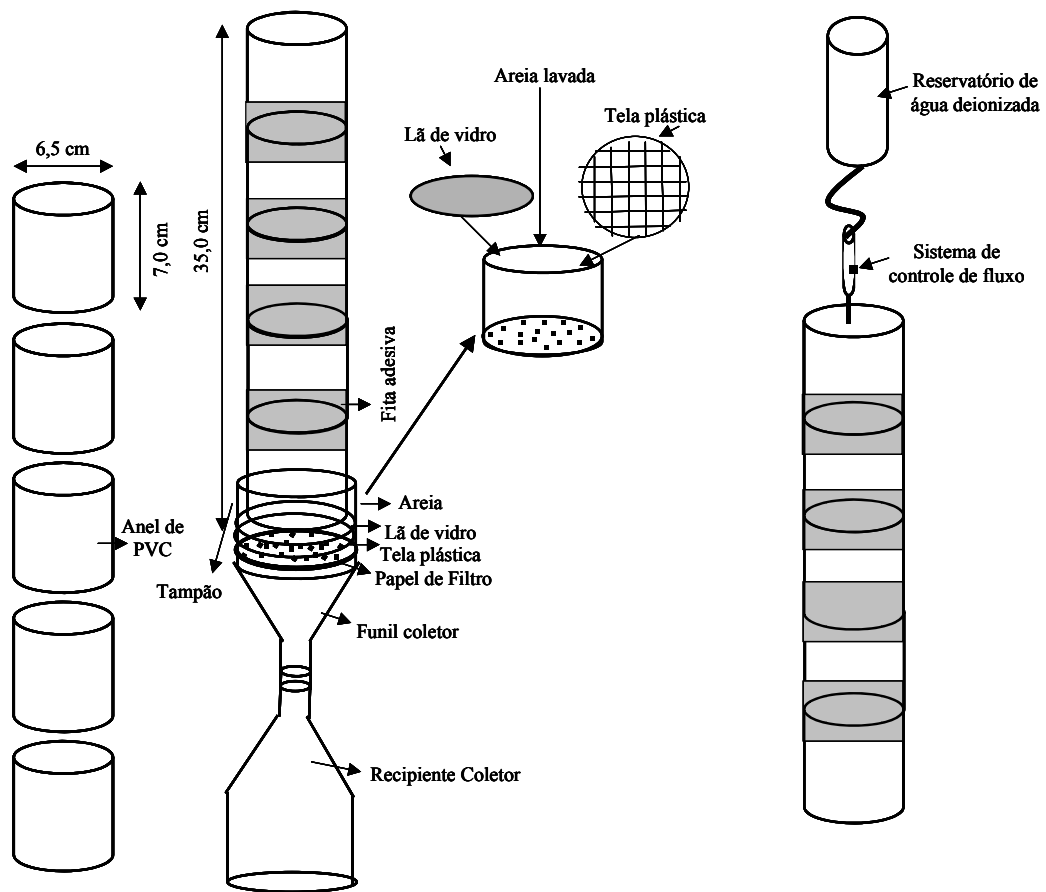


Figura 1 – Esquema de montagem das colunas de PVC para a percolação de água, utilizadas no experimento.  
 Fonte: Adaptado de Gebrim (2006).



Figura 2 – Vista parcial do experimento.

Também foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras dos resíduos pelo método de Dumas, utilizando-se analisador de elementos – CHN (analisador Perkin Elmer CHNS/O 2400) e o pH das suspensões dos resíduos por potenciometria (Quadro 3), na relação resíduo: água de 1:2,5 nos resíduos 2, 3 e 4 e de 1:10 no resíduo 1.

Quadro 3 – Teores totais de Cr, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Mn, Zn, C, H e N presente nos resíduos de curtume utilizados

VARIÁVEL	RESÍDUOS			
	1 (SR)	2 (LL/SGP)	3 (LS/SGP)	4 (LS/TC)
pH (água) <sup>1/</sup>	3,19 ± 0,03	7,76 ± 0,39	7,98 ± 0,10	9,72 ± 0,12
Sólidos totais (g L <sup>-1</sup> ) <sup>2/</sup>	-	58,82 ± 2,05	-	-
Cr (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	26,82 ± 0,53	2,92 ± 0,09	24,13 ± 0,14	25,17 ± 0,69
Ca (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	8,16 ± 0,01	2,27 ± 0,04	34,40 ± 0,69	36,4 ± 0,36
Mg (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	0,09 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,44 ± 0,01
Na (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	3,94 ± 0,18	1,13 ± 0,31	4,52 ± 0,12	4,77 ± 0,13
K (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	0,13 ± 0,00	0,10 ± 0,03	0,28 ± 0,00	0,41 ± 0,02
Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	1,84 ± 0,18	0,15 ± 0,00	2,89 ± 0,25	7,94 ± 1,26
Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	0,00 ± 0,00	1,07 ± 0,48±	9,70 ± 0,05	16,68 ± 0,13
Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	11,38 ± 0,99	93,64 ± 2,01	56,40 ± 1,45	104,06 ± 1,46
Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	4,26 ± 0,81	0,00 ± 0,00	2,68 ± 0,07	6,26 ± 0,20
C (%) <sup>4/</sup>	30,20	12,00	38,60	19,41
N (%) <sup>5/</sup>	11,52	1,50	1,54	2,19

<sup>1/</sup> Relação resíduo: solução - 1:2,5 (EMBRAPA, 1999); <sup>2/</sup> APHA (1995); <sup>3/</sup> Método USEPA 3051, da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1998); <sup>4/</sup> C: carbono total: Yeomans e Bremner (1988); e <sup>5/</sup> N: nitrogênio total: Bremner e Mulvaney (1982), adaptadas por Tedesco *et al.* (1995).

As colunas receberam água deionizada, logo após sua montagem, ou seja sem a incubação prévia do solo com os resíduos, com um fluxo controlado de aproximadamente 0,38 mL min<sup>-1</sup> no solo de textura franco arenosa e de 0,47 mL min<sup>-1</sup> no solo de textura argilosa. Foram realizadas 14 percolações semanais durante 98 dias. Esse procedimento foi realizado para se atingir valor aproximado de

1.300 mm. Durante todo o período de tempo de condução do experimento, o topo das colunas foi mantido coberto com uma tampinha de isopor para reduzir a evaporação e ascensão capilar de água.

Para cada uma das lixiviações, foram coletadas as soluções lixiviadas em garrafas de plástico-PET (Figura 2). Uma alíquota foi utilizada para medir imediatamente o pH (potenciometria), sendo o restante armazenado sob refrigeração para determinação posterior dos metais por espectrometria de emissão óptica em plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), com  $\lambda = 267,716$  nm para o Cr e 259,372 nm para o Mn.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. ENSAIO 1: ADSORÇÃO DE Cr

#### 6.1.1. Isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich

De modo geral, a adsorção do Cr nos dois solos ( $LVA_{TM}$  e  $LVA_{TG}$ ) aumentou à medida que doses de Cr(III) e Cr(VI) foram adicionadas, sendo mais pronunciada a adsorção para as soluções que continham o Cr(III) (Figuras 3 e 4).

O comportamento diferenciado do íon Cr(VI) em relação ao Cr(III) pode, em parte, ser explicado pelo abaixamento do pH mais pronunciado que a solução de Cr(III) provocou em relação ao íon Cr(VI). A solução de Cr(III) ao ser acrescentada nos solos pode ter ocasionado a criação de mais cargas positivas nas superfícies dos minerais dos solos ( $LVA_{TM}$  e  $LVA_{TG}$ ), o que ocasiona maior adsorção dos íons de Cr(III), uma vez que os solos utilizados são bastante intemperizados e suas cargas, altamente dependentes de pH.

Outra possibilidade para ocorrência desse fato também pode ter sido devido ao tamanho diferenciado dos íons Cr. Como o Cr(VI) apresenta raio de 0,050, ou seja, menor que o de Cr(III) que é de 0,063 nm, este íon possui mais oxigênio ao seu redor. A existência de mais oxigênio ao redor do íon Cr(VI) faz que ocasione interferência na ligação entre o grupo funcional de superfície do mineral e o íon presente na solução do solo, diminuindo, portanto, a quantidade de íons adsorvidos de Cr(VI). Além disso, como o íon Cr(III) nas camadas externas possui elétrons desemparelhados (Ar,  $3d^2$ ,  $4s^1$ ), esses íons teriam mais facilidade de fazer ligação em comparação com os íons do Cr(VI) cujos elétrons se encontram emparelhados  $Cr^{6+}:[(Ar), 3d^{10}, 4s^2]$ .

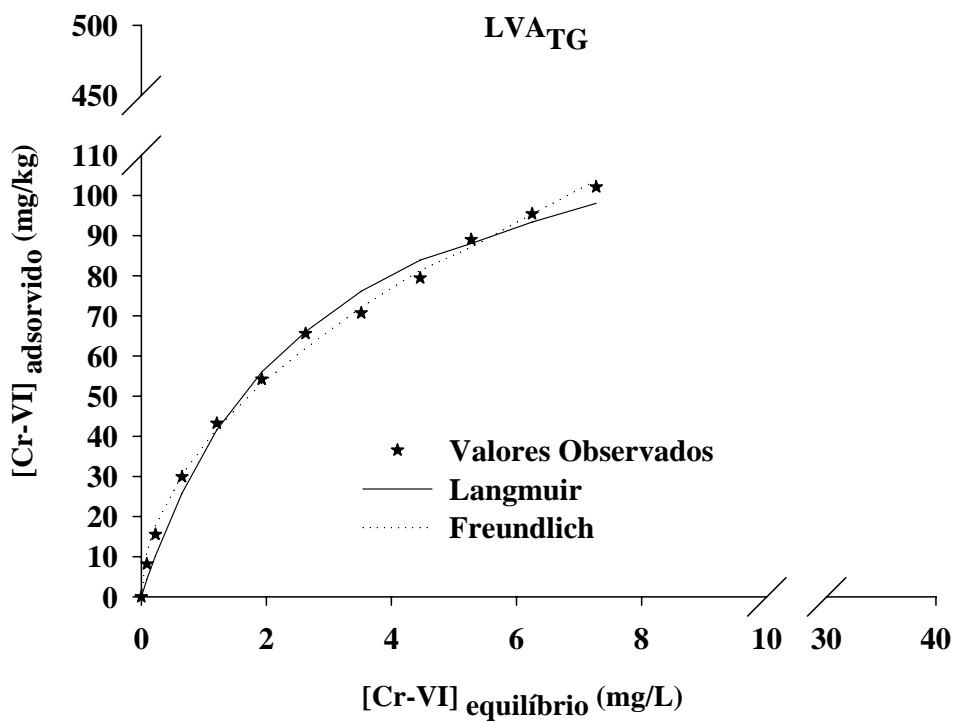
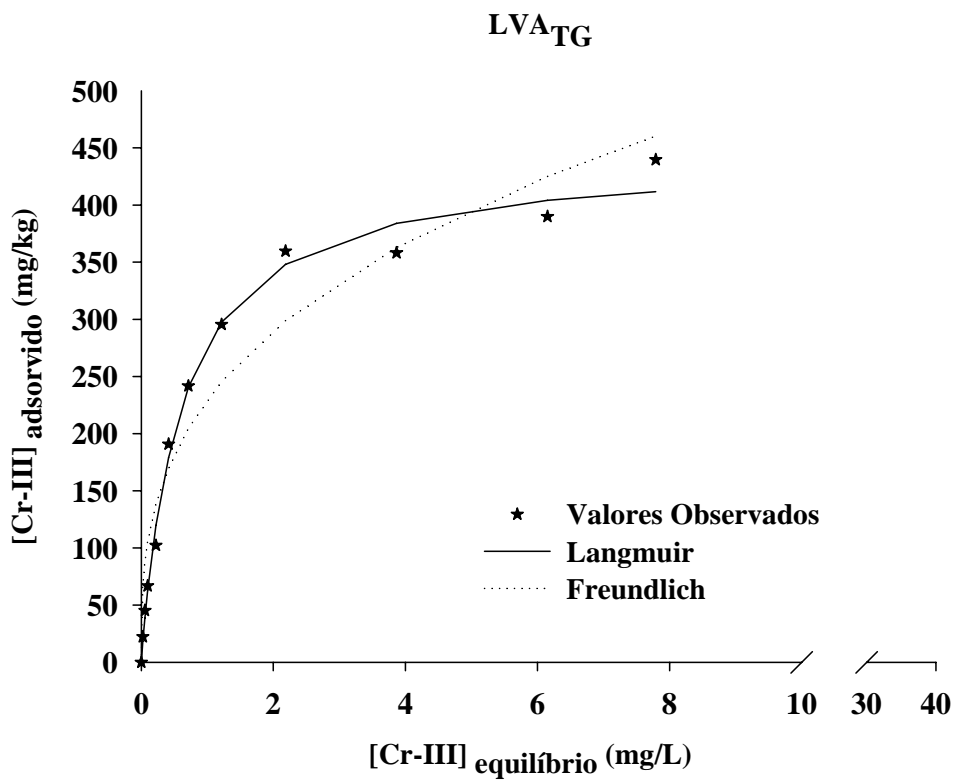


Figura 3 – Adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em função da concentração de Cr adicionado em amostras de solo (LVA<sub>TG</sub>).

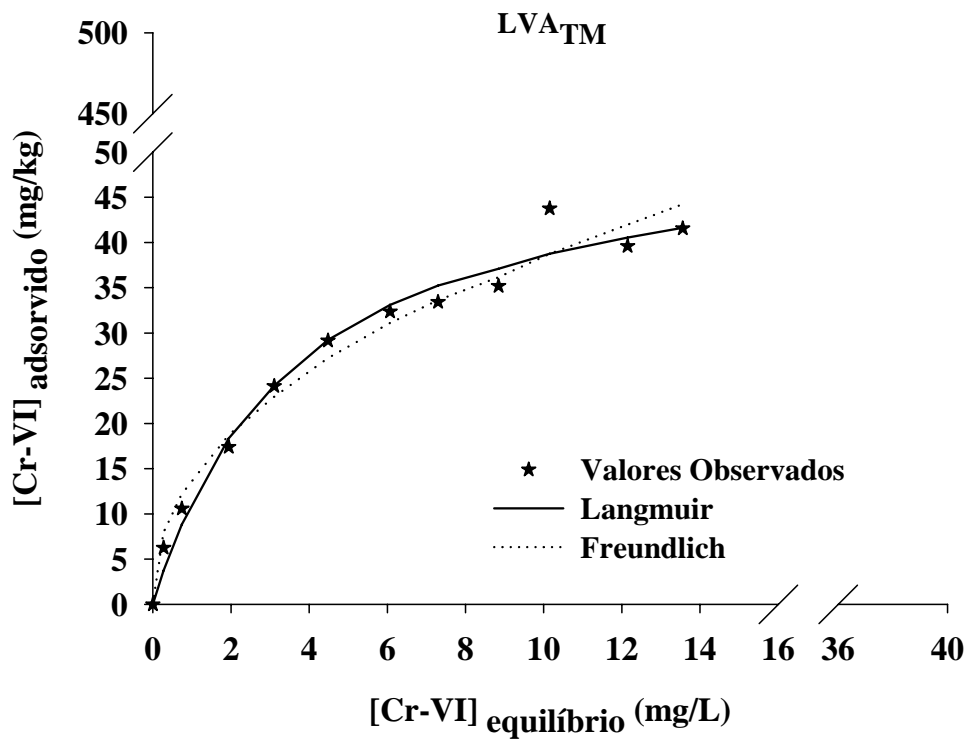
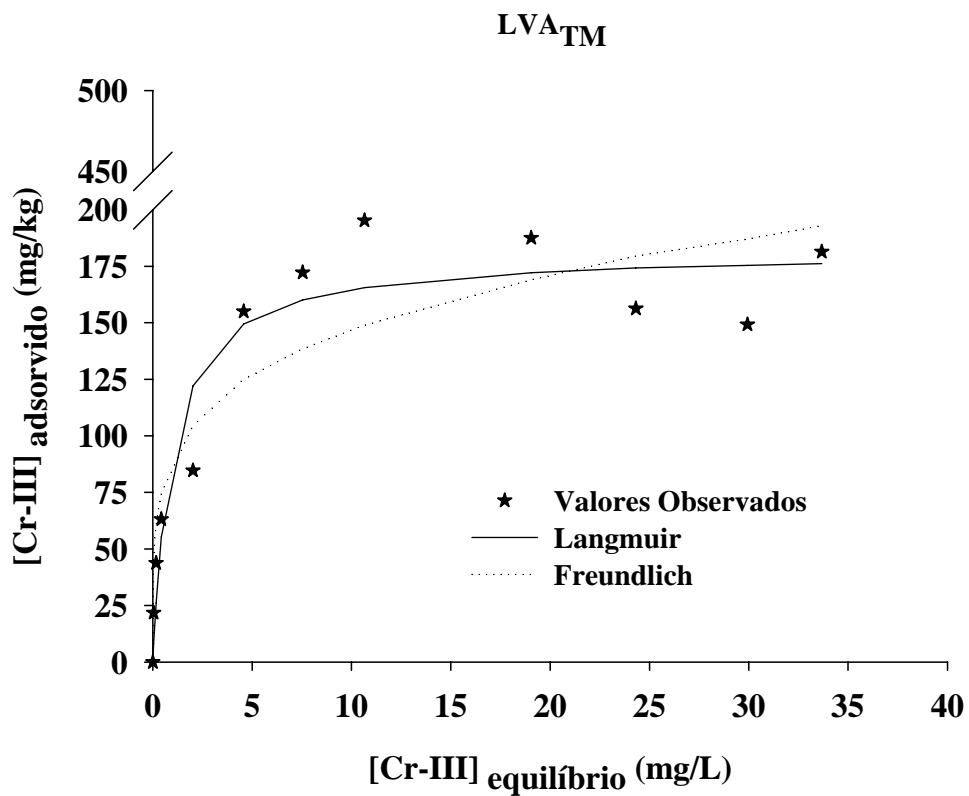


Figura 4 – Adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em função da concentração de Cr adicionado em amostras de solo (LVA<sub>TM</sub>).

GIBBSITA

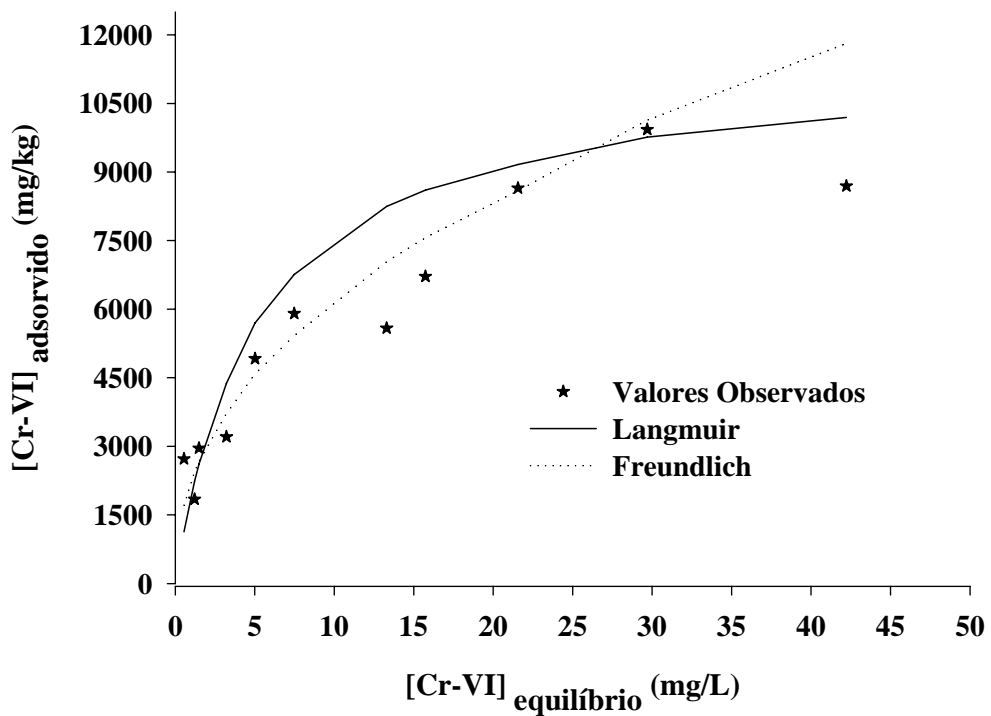
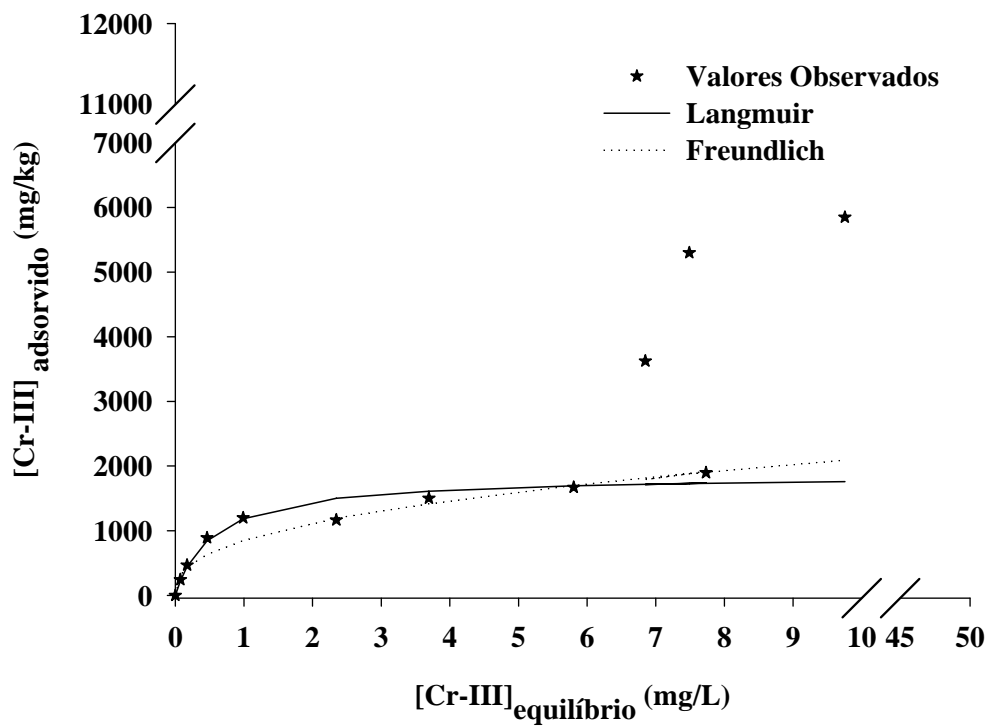


Figura 5 – Adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em função da concentração de Cr na solução de equilíbrio em Gibbsita (mineral sintético).

### HEMATITA

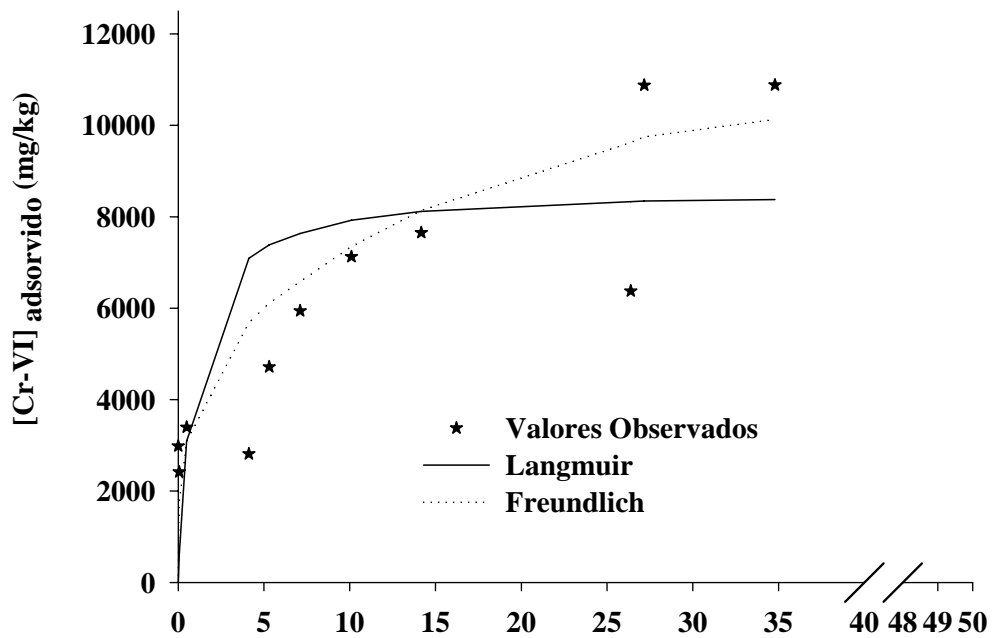
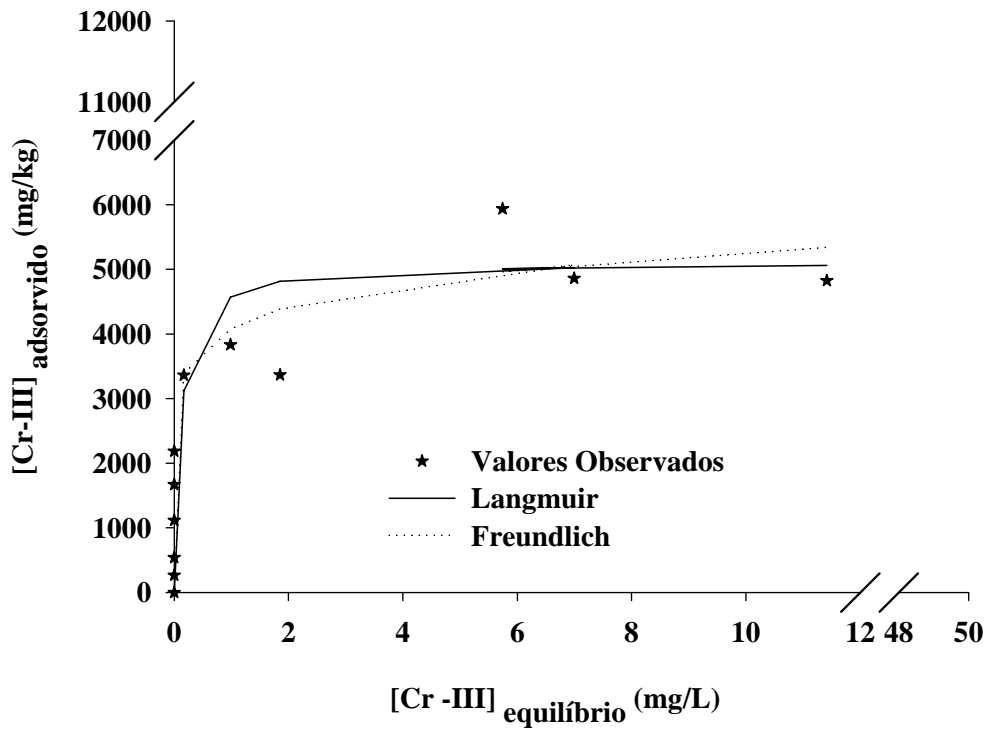


Figura 6 – Adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em função da concentração de Cr na solução de equilíbrio em hematita (mineral sintético).

Nos minerais, a adsorção de Cr(III) foi mais pronunciada na hematita. Talvez isso tenha ocorrido devido à área superficial. No entanto, no Cr(VI) a adsorção foi maior na gibbsita. Comportamento semelhante foi observado por Silva *et al.* (2007), trabalhando com a adsorção de arsenato [As(IV)], um ânion com comportamento semelhante ao fosfato, nos mesmos minerais sintetizados em laboratório, os quais encontraram capacidade na seguinte ordem: gibbsita > hematita.

Nos dois solos estudados, a adsorção de Cr(III) foi descrita por isotermas de Langmuir, indicando saturação dos sítios mais ativos com aumento da dose de Cr(III) adicionada (SPOSITO, 1989). Com a diminuição da quantidade de sítios, a reação de adsorção torna-se mais difícil de ocorrer, ocasionando a diminuição da inclinação da curva. Após a saturação dos sítios mais ativos, mecanismos não preferenciais podem ter atuado no processo de adsorção.

Para a adsorção do Cr(VI) nas amostras de solo, no entanto, as isotermas obtidas se aproximaram das isotermas de Freundlich. Diferentemente das isotermas de Langmuir, o decréscimo da inclinação inicial foi menos acentuado em isotermas de Freundlich. Isso indica que a saturação não foi atingida e que o número de sítios disponíveis para a adsorção permaneceu constante ou aumentou com a concentração de Cr(VI) na solução de equilíbrio (SPOSITO, 1989). Nas isotermas de Freundlich, há afinidade constante do adsorvato pelo adsorvente, e os íons distribuem-se na interface sólido-solução sem ligação específica (MEURER, 2000).

Nos solos estudados, o grau de ajuste pela equação de Freundlich foi em média de 0,90 para o Cr(III) e de 0,98, para o Cr(VI). Portanto, com base nesses coeficientes verificou-se que ambas as equações descreveram adequadamente a adsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI). Entretanto, os minerais sintéticos tiveram comportamento diferenciado com melhores ajustes da isoterma de Freundlich (Quadro 4).

O íon Cr(III) apresentou adsorção máxima de 0,4429 mg g<sup>-1</sup> para LVA<sub>TG</sub> e de 0,1812 mg g<sup>-1</sup> para LVA<sub>TM</sub>, ao passo que o íon Cr(VI) apresentou adsorção máxima de 0,1352 mg g<sup>-1</sup> para LVA<sub>TG</sub> e de 0,0527 mg g<sup>-1</sup> para LVA<sub>TM</sub> (parâmetro b, de Langmuir). Os minerais apresentaram adsorção máxima de 1,81 e 5,11 mg g<sup>-1</sup> de Cr(III) para gibbsita e hematita, respectivamente. A quantidade de Cr(VI) adsorvida para gibbsita e hematita foi de 11,43 e 8,62 mg g<sup>-1</sup>.

Quadro 4 – Coeficientes das isotermas de Langmuir e de Freundlich e coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) obtidos a partir do ajuste aos modelos

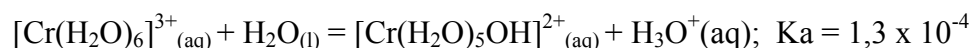
Solo	Langmuir		R <sup>2</sup>	Freundlich		R <sup>2</sup>
	a (mg kg <sup>-1</sup> )	b (mg kg <sup>-1</sup> )		k (mg kg <sup>-1</sup> )	n	
Cr(III)						
LVA <sub>TG</sub>	0,17	442,87	99,17	106,31	0,34	94,13
LVA <sub>TM</sub>	0,10	181,22	92,12	54,64	0,22	85,23
Cr(VI)						
LVA <sub>TG</sub>	0,04	135,21	98,99	11,85	0,51	99,58
LVA <sub>TM</sub>	0,03	52,68	98,11	5,11	0,44	97,71
Cr(III)						
Gibbsita	0,004	1.808,80	95,84	75,12	0,39	99,32
Hematita	0,018	5.112,06	75,09	2.072,40	0,11	75,60
Cr(VI)						
Gibbsita	0,000	11.426,45	96,57	138,90	0,45	98,64
Hematita	0,002	8.618,25	73,89	636,45	0,29	87,41

## 6.2. Ensaio 2: mobilidade do Cr

### 6.2.1. Avaliação do pH em percolados coletados em dois Latossolos de textura distinta

O pH dos lixiviados coletados variou na faixa de 4-7 quando os resíduos de curtume foram adicionados às colunas de solo, tanto no LVA<sub>TG</sub> quanto no LVA<sub>TM</sub>. Nos lixiviados que foram coletados, onde foram aplicados sais p.a. de Cr na forma do íon trivalente (CrCl<sub>3</sub>), o pH inicialmente sofreu decréscimo e permaneceu constante posteriormente. Entretanto, nos lixiviados coletados das colunas tratadas com o íon hexavalente Cr(VI) o pH aumentou gradativamente com o tempo (Figura 7).

Os valores de pH mais baixos nos lixiviados com a aplicação dos sais de CrCl<sub>3</sub> podem ser atribuídos ao grande poder polarizador do íon Cr(III), cuja hidrólise gera soluções ácidas, de acordo com a seguinte equação:



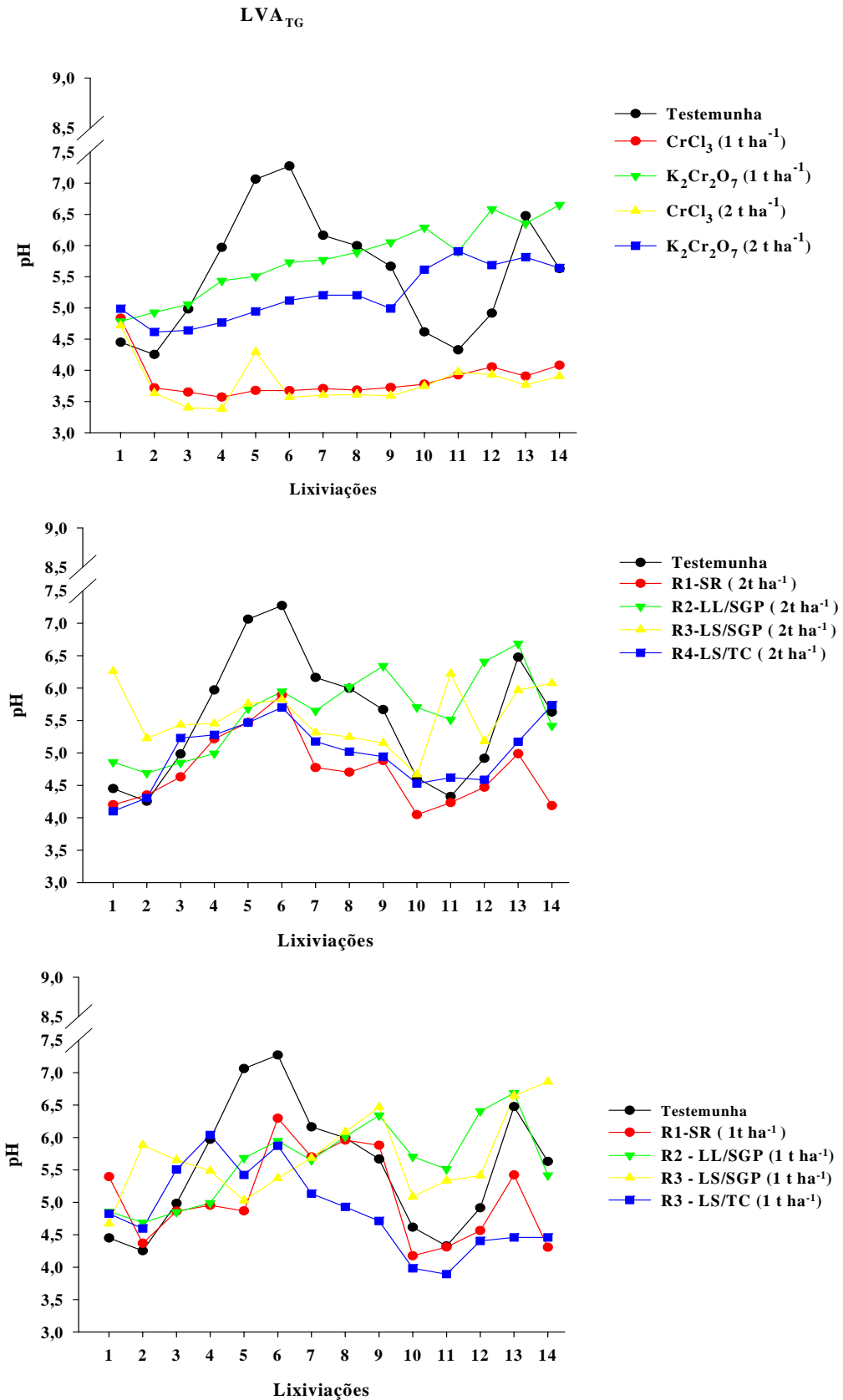


Figura 7A – Valores do pH em percolados coletados, sucessivamente, ao longo do tempo, em Latossolo Vermelho Amarelo de textura argilosa que recebeu o equivalente a 1 e 2 t ha<sup>-1</sup> de Cr no anel superior de colunas de percolação.

LVA<sub>TM</sub>

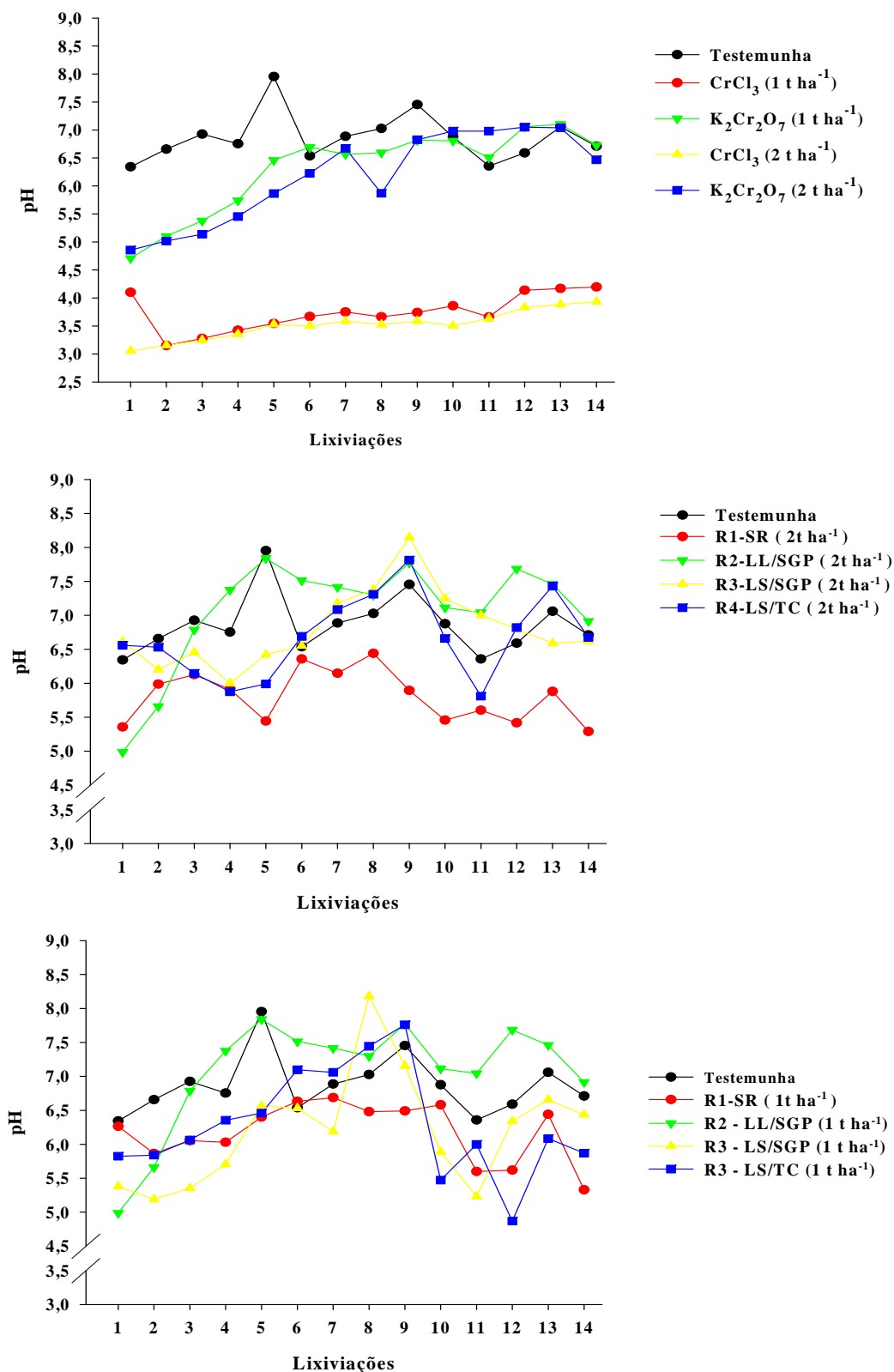


Figura 7B – Valores do pH em percolados coletados, sucessivamente, ao longo do tempo, em Latossolo Vermelho Amarelo de textura arenosa que recebeu o equivalente a 1 e 2 t ha<sup>-1</sup> de Cr no anel superior de colunas de percolação.

Resultados semelhantes foram encontrados por Grove e Ellis (1980). Esses autores verificaram que a adição de Cr(III) provocou diminuição de pH nos três solos estudados. A hidrólise ácida foi mais drástica no solo com valor de pH inicial mais baixo. No entanto, o cromo adicionado ao solo, na forma hexavalente, provocava diminuição do pH no início, com posterior aumento em todos os solos depois de 16 semanas de incubação.

### **6.2.2. Avaliação dos teores de Cr em percolados coletados em dois Latossolos de textura distinta**

As concentrações de Cr nos lixiviados das amostras de solos tratadas com resíduos foram inferiores às amostras que não receberam resíduos (Figuras 6). Provavelmente, o Cr presente nos resíduos encontra-se em uma forma estabilizada, devido à alta constante de estabilidade do Cr com compostos orgânicos ou até mesmo como compostos insolúveis como hidróxidos ou fosfatos (BARTLETT; KIMBLE, 1976). Segundo Aquino Neto e Camargo (2000), o cromo presente em lodos de curtume estaria predominantemente na forma de Cr(III), associado a compostos de baixa solubilidade e ligado a proteínas do tecido cutâneo, em formas complexadas (Figura 9). Tais formas de Cr somente se tornariam disponíveis muito lentamente e em pequenas quantidades, o que explicaria a pequena recuperação observada no efluente, conforme demonstrado na Figura 9. Esses resultados indicam que, pelo menos no curto prazo, a aplicação de resíduos da indústria de couro a solos intemperizados não contribui para a contaminação do lençol freático com Cr. No entanto, a baixa reatividade do Cr nos resíduos de curtume não significa que os solos não podem ser contaminados no longo prazo. Além disso, o acúmulo constante de Cr associado a determinadas condições de solo, como baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, e a presença de manganês ( $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ ) podem promover a oxidação do Cr [Cr(III)] a formas oxidadas [Cr(VI)] (MILACIC; STUPAR, 1995), de alta solubilidade e mobilidade, o que chama atenção.

Lund *et al.* (1976) observaram o movimento do Cr a mais de 3 m de profundidade, sob o leito de tanques de secagem de lodo da estação de tratamento de esgoto, utilizados por aproximadamente 20 anos. Esses resultados podem ser atribuídos à movimentação de complexos orgânicos solúveis de cromo que podem ser translocados para o perfil do solo pela ação da percolação.

LVA<sub>TG</sub>

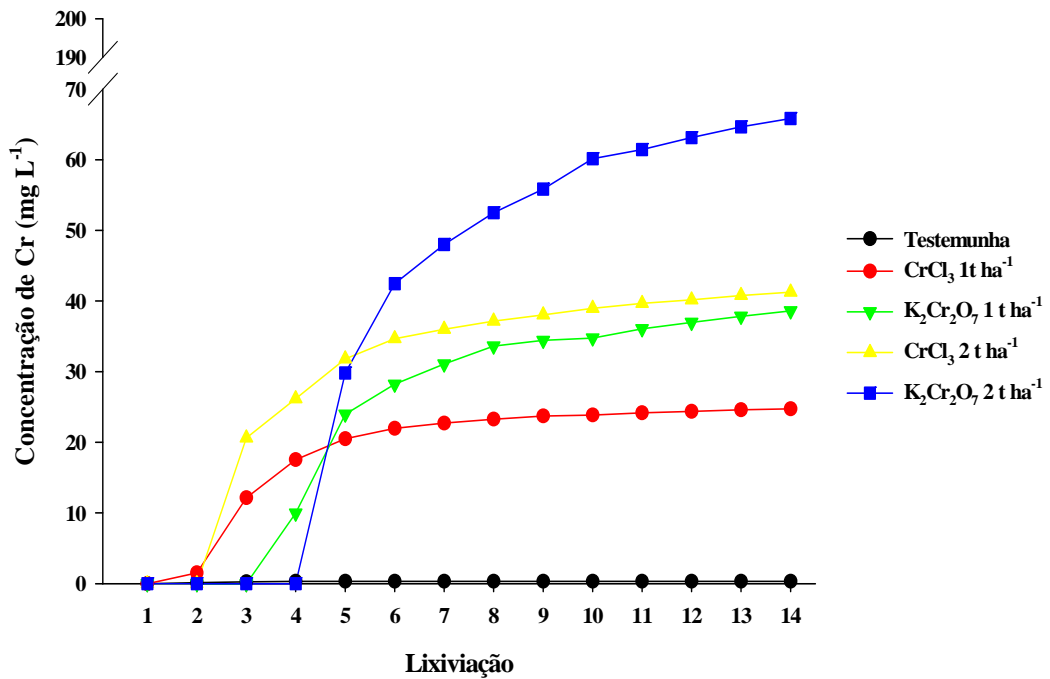
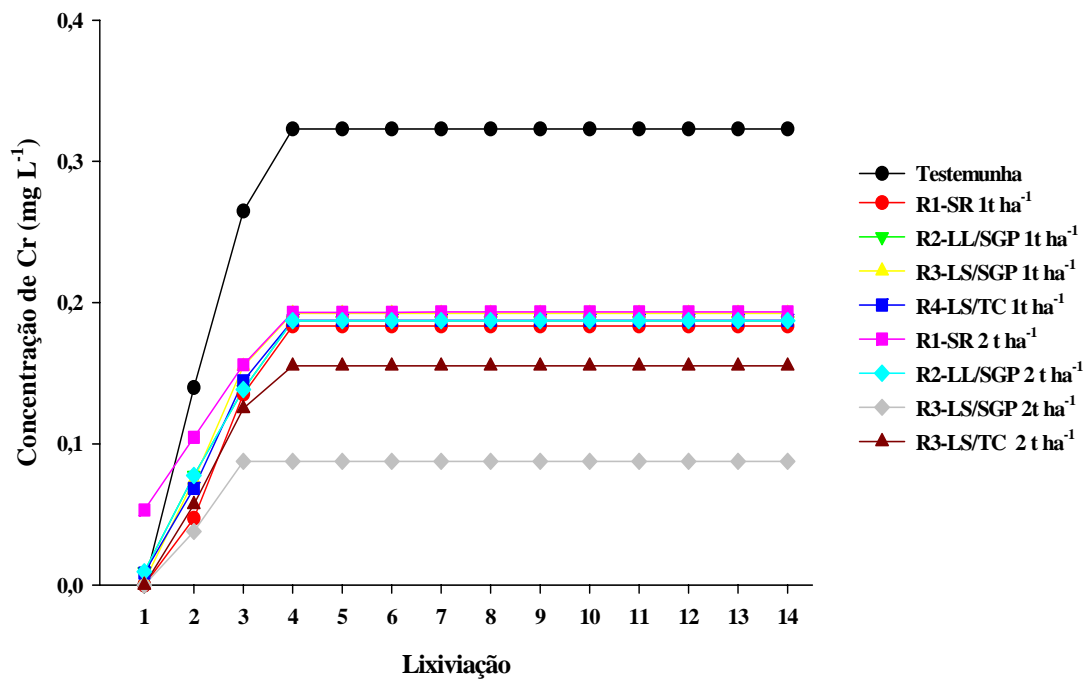


Figura 8A – Concentração de Cr acumulado nas soluções percoladas em lixiviações sucessivas do LVA<sub>TG</sub> que recebeu doses de 1 e 2 t ha<sup>-1</sup> de Cr.

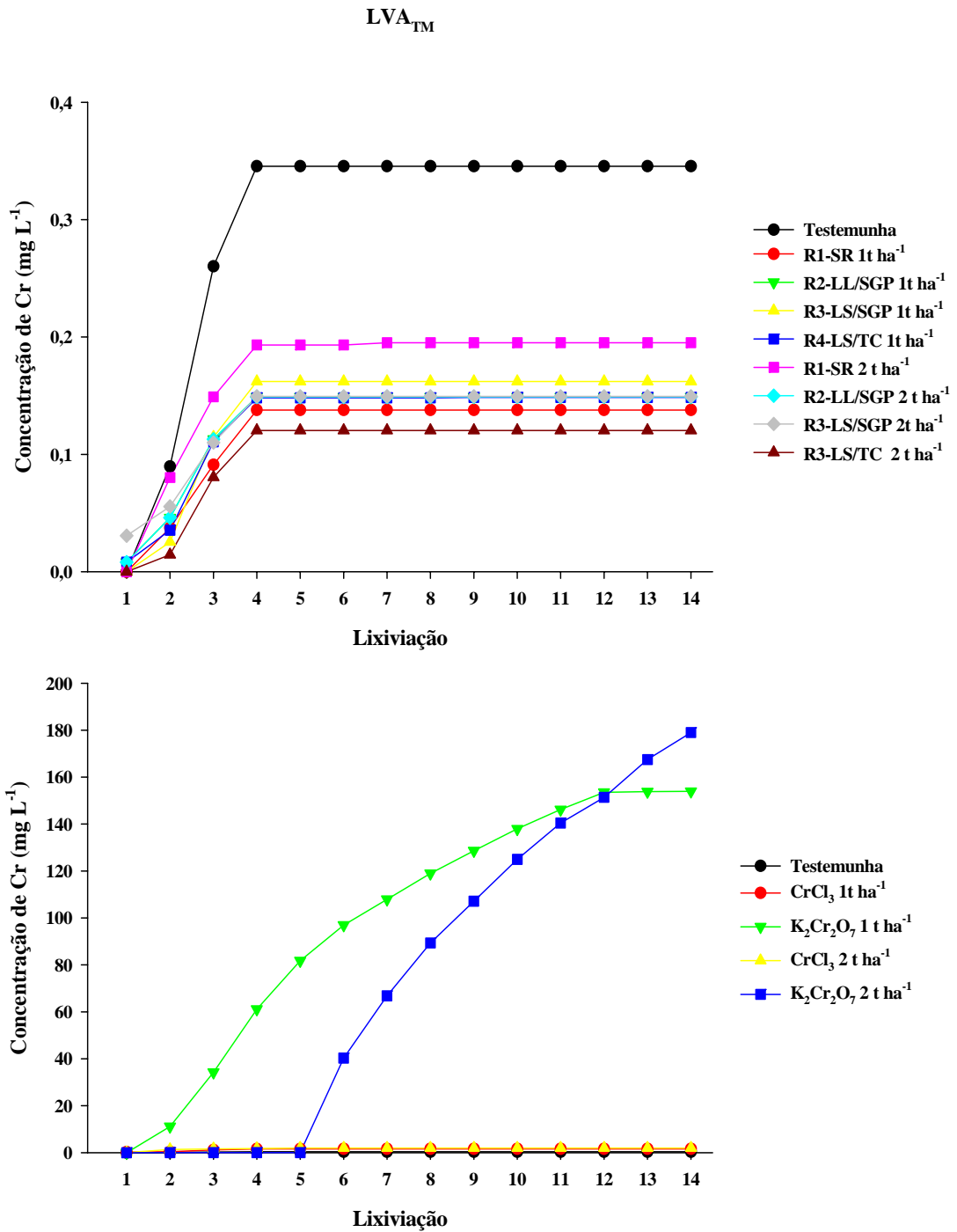


Figura 8B – Concentração de Cr acumulado nas soluções percoladas em lixiviações sucessivas do LVA<sub>TM</sub> que recebeu doses de 1 e 2 t ha<sup>-1</sup> de Cr.

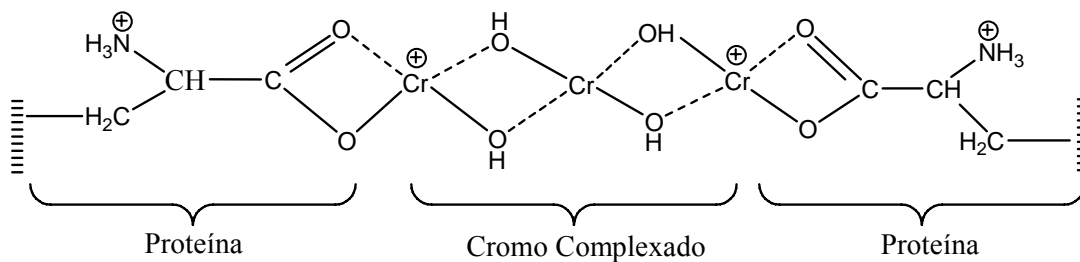


Figura 9 – Rede estrutural do couro após o processo de curtimento (couro *wet blue*).  
 Fonte: Dallago *et al.*, 2005.

A aplicação dos sais de  $\text{CrCl}_3$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , entretanto, aumentou muito a lixiviação de Cr em ambos os solos, sendo mais drástica no solo franco-arenoso de Três Marias, o que poderia contribuir para a contaminação do lençol freático.

No ensaio de adsorção, foi constatado que tanto a adsorção do Cr(III) quanto a do Cr(VI) foram maiores no  $\text{LV}_{\text{TG}}$  em relação ao  $\text{LV}_{\text{TM}}$ , o que está de acordo com a menor lixiviação detectada no solo argiloso. Esses resultados são semelhantes aos de Alcântara *et al.* (2001), que observaram menor eluviação de Cr em Latossolo Vermelho Escuro de textura argilosa em relação ao Latossolo Vermelho Amarelo de textura média.

## 7. CONCLUSÕES

Os dados de adsorção ajustaram-se adequadamente às isotermas, havendo incremento na adsorção do Cr, tanto na forma tri quanto no hexavalente, à medida que se aumentava a dose de Cr tanto nos solos quanto nos minerais.

Os valores de pH diminuíram em relação à testemunha, em todos os dois solos, quando a fonte de cromo adicionada foi a trivalente, entretanto aumentaram quando essa fonte estava na forma hexavalente.

As perdas de Cr por lixiviação foram, em média, mais baixa nos solos que receberam resíduo do que na testemunha. No entanto, as perdas de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  foram crescentes com o aumento das doses aplicadas de cromo na forma de sais p.a.

## 8. REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 339 p.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Transporte de crômio trivalente influenciado pelo pH, horizonte do solo e fontes do crômio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n: 3, p. 497-501, 2001
- ALVAREZ, V.V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim Informativo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 27-32, 2000.
- APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. New York: APHA, WWA, WPCR, 1995.
- ATKINS, P. **Físico-química**. Tradução por Horácio Macedo. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1999. v. 3.
- AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de crômio em alface cultivada em dois Latossolos tratados com  $\text{CrCl}_3$  e resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 225-235, 2000.
- BARROW, N. J. The description of phosphate adsorption curves. **Journal of Soil Science**, v. 29, n. 4, p. 447–462, 1978.
- BARTLETT, R. J.; KINBLE, J. M. Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 4, p. 379-82, 1976.
- BARTLETT, R. J.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 4, p. 379-82, 1979.

BREMNER, J. M.; MULVANEY, C. S. Nitrogen total. In: PAGE, A. L (Ed) Methods of soil analysis. Madison: **American Society of Agronomy**. p. 595-624, 1982.

CAMPBELL, L. S.; DAVIES, B. E. Soil sorption of cesium modeled by the Langmuir and Freundlich isotherms equations. **Applied Geochemistry**, v. 10, p. 715-723, 1995.

CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 2, p. 341–346, 1984.

DALLAGO, R. M.; SAMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. de. Resíduos Sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo (metodologia)**. 2. ed. Viçosa, MG: UFV, 1997. 26 p. (Boletim de Extensão, 29).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de análise química de solos, plantas e fertilizantes**. Organizado por Fabio César da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370 p.

FENDORF, S. E.; SPARKS, D.L.; FENDORF, M. Mechanism of aluminum sorption on birnessite: influences on chromium (III) oxidation. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15. 1994, Acapulco. **Anais...** Acapulco: International Society of Soil Science, 1994, p. 129-144.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 627–646, 2001.

GEBRIM, F. O. **Lixiviação de fósforo, bases, ânions inorgânicos e ácidos orgânicos tratados com camas de aviário**. Viçosa, MG: UFV, 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

GROVE, J. H. & ELLIS, B. G. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 238-242, 1980.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. Boca Raton: CRC Press; Flórida, 2001. p. 331.

KYLE, J. H.; POSNER A. M.; QUIRK J. P. Kinetics of isotopic exchange of phosphate adsorbed on gibbsite. **Journal of Soil Science**, v. 26, p. 34-43, 1975.

LUND, L. J.; PAGE, A. L.; NELSON, C. C. Movement of heavy metals below sewage disposal ponds. **Journal of Environmental Quality**, Madison. v. 5, p. 330-34, 1976.

MEURER, E.J. Fenômenos de superfície. In: **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre, 2000.

MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tanney waste-and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 29, n. 2, p. 506-514, 1995.

NETTO, A.R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físicoquímicas de solos brasileiros**. Viçosa, MG: UFV, 1996. 144f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1996.

REISENAUER, H. M. Chromium. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. pt. 2. Chemical and microbiological properties, cap. 20, p. 337-346.

SCHWERTMANN, U.; HERBILLON, A.J. Some aspects of fertility associated with te mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R.; SANCHES, P.A. (Ed.). **Myths and science of soils of the tropics**. Madison: Soil Science Society of America, 1992. cap. 2, p. 47-59.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. 2 ed. Wiley-VCH, New York, 2000, 188p.

SILVA, J.; MELLO, J. W. V.; GASPARON, M.; ABRAHÃO, W. A. P.; JONG, T. Arsenate adsorption onto aluminium and iron (hidro)oxides as an alternative for water treatment. In: IMWA, Symposium, 2007: Water in mining environments, R. Cidu; F. Frau (Eds), 27<sup>th</sup> – 31<sup>st</sup> may 2007, Cagliari, Italy.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995.265p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed., Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 215 p. (Boletim Técnico, 5).

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3051 A: Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils. Sw-846: test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods; Office of Solid Waste, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998. p. 1-20. Disponível em:<<http://www.epa.gov/SW-846/3051a.pdf>>.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n° 13, p. 1467-1476, 1988.