# CONCENTRAÇÃO DE CRÔMIO NO SISTEMA SOLO-PLANTA-PERCOLADO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE CURTUME EM UM ARGISSOLO DE ESTÂNCIA VELHA (RS)

## SOIL-PLANT-LEACHEATE CHROMIUM AS AFFECTED BY THE SOIL DISPOSAL OF TANNERY SLUDGE IN A PALEUDULT SOIL FROM ESTÂNCIA VELHA (RS) BRAZIL

Luiz Ermindo CAVALLET<sup>1</sup> Pedro Alberto SELBACH<sup>2</sup> Clesio GIANELLO<sup>3</sup>

#### **RESUMO**

Objetivou-se avaliar a concentração de crômio no solo, planta e percolado em função da aplicação de dois tipos de lodo de tratamento primário de água residuária de curtume em Argissolo Vermelho distrófico arênico, com 10% argila, característico da região de Estância Velha (RS), onde existe uma grande concentração de indústrias de curtume. O lodo de curtimento com crômio e lodo de curtimento com tanino continham 8.040 e 34 g kg-¹ (peso seco) de crômio, respectivamente. Utilizaram-se dosagens correspondentes à aplicação de 15, 30 e 60 t ha-¹, juntamente com tratamentos com esterco de curral bovino, com adubação mineral e testemunha absoluta. O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação telada com vasos de PVC de 30 cm de diâmetro x 70 cm de altura. Utilizaram-se como planta-teste as culturas de rabanete (*Raphanus sativus* L.) e sorgo (*Sorghum vulgare* Pers). Foram determinados os teores totais de crômio nos lodos, na raiz e parte aérea e grãos, na água percolada, bem como nas três camadas de solo, sendo que nessas também foi avaliado o teor de crômio disponível. Não se verificou a presença de Cr (VI) em todo o experimento. As dosagens de 30 e 60 t ha-¹ de lodo de curtimento com crômio aumentaram a concentração de crômio no tecido do rabanete acima dos teores permitidos. Quando comparado com a adubação mineral, a concentração de crômio nos grãos de sorgo diminuiu para a utilização de ambos os lodos. Os teores de crômio no solo e na água percolada permaneceram abaixo do limite máximo permitido pela legislação ambiental brasileira.

Palavras-chave: sorgo; rabanete; lodo de curtume; crômio trivalente; cromo hexavalente.

## **ABSTRACT**

This study was carried out to evaluate the chromium concentration in soil plant and leacheate as affected by the soil disposal of two types of waste originating from primary treatment of tannery residual water in a Paleudult soil with ten percent clay from Estancia Velha, Rio Grande do Sul state, Brazil, where several tannery operation are located. Chromium tannery sludge and tannin tannery sludge contained 8.040 and 34 g kg<sup>-1</sup> (dry weight) Cr concentration, respectively. Mineral fertilization was compared with sludge application of 15, 30 and 60 ton of sludge ha<sup>-1</sup> originated either from tannin or chromium tanneries. One treatment with cattle manure was also included. Radish (*Raphanus sativus* L.) and sorghum (*Sorghum vulgare* Pers) were cultivated. Chromium waste concentration and soil, plant and leacheate chromium concentration were determined. Cr (VI) was not found at any part of the experiment. Application of 30 and 60 t ha<sup>-1</sup> chromium tannery sludge in the soil increased radish tissue Cr level and it is considered above of plant maximum permitted level. Sorghum grains Cr level decreased with the application of the two types of tannery sludge in the soil as compared with the mineral fertilization. Cr concentration in soil and leacheate were considered below the maximum level defined by Brazilian environmental law. **Key-words:** Sorghum; radish; tannery sludge; trivalent chromium; hexavalent chromium.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Eng. Agron. (CREA/PR 32084), Dr. Energia na Agricultura, Prof. Adjunto nível C, Univ. Est. do Paraná, Rua Comendador Correa Júnior, 117, Centro, CEP 83203-560, Paranaguá-PR, luizcvl@yahoo.com;

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Eng. Agr. (CREA/RS 12286-D), PhD Microbiologia e Bioquímica do Solo University of Wisconsin-USA, Prof. Adj. UFRGS, Departamento de Solos da UFRGS, pedro.selbach@ufrgs.br;

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Eng. Agr. (CREA/RS 25642), PhD Microbiologia e Bioquímica do Solo Iowa State University-USA, Prof. Adj. UFRGS, Departamento de Solos da UFRGS, gianello@ufrgs.br, Av. Bento Gonçalves 7712, Porto Alegre-RS, CEP 91540-000.

## **INTRODUÇÃO**

Os lodos residuais da indústria curtumeira podem ter o solo como uma via de descarte e ao mesmo tempo melhorar suas características de fertilidade pela reciclagem de nutrientes. Vários trabalhos comprovam a eficiência de resíduos de curtume como bons fertilizantes e corretivos da acidez do solo (CASTILHOS, 1998; CASTILHOS et al., 2002). Assim, aplicações bem monitoradas de dosagens no solo permitem a utilização agrícola de lodos de curtume sem ocasionar concentrações de formas do elemento crômio acima de limites normalmente encontrados na natureza (KONRAD e CASTILHOS, 2002; SELBACH et al., 1991).

A forma de crômio encontrada no resíduo de curtume originada da estação primária de tratamento (lodo) está no estado de oxidação trivalente. Essa forma de crômio é fortemente adsorvida pelas caulinitas e montmorilonitas quando encontrada no solo em pH menor do que 3,6. Acima de pH 5,5, forma óxidos e hidróxidos estáveis e de baixíssima solubilidade (RAY et al., 1989; RUTLAND, 1991). Os compostos orgânicos podem complexar o Cr (III) em pH acima de 5, 5, fazendo com que o metal continue solúvel, até que encontre condições de precipitação. As formas não complexadas precipitam quase que completamente como Cr(OH), em valores de pH entre 5,5 e 12,0, considerando sua baixa solubilidade (Kps=2,9 x 10<sup>-29</sup>) (RAY et al., 1989). A presença de Cr (VI) nos lodos de curtume, via oxidação do Cr (III), não tem sido observada (AQUINO NETO e CAMARGO, 2000).

Em relação à toxicidade química das duas formas de crômio, os compostos de Cr (VI) são aproximadamente 100 vezes mais tóxicos que os compostos de Cr (III). Quase todo o Cr (VI) encontrado no meio ambiente é proveniente das atividades humanas (SILVA e PEDROZO, 2001). O Cr (III) inorgânico é pouco móvel no solo (KONRAD e CASTILHOS, 2002) e não é absorvido rapidamente pelas plantas, devido a sua baixa solubilidade e tendência a formar compostos com óxidos de ferro e alumínio em nível de pH neutro, assim sendo, toxicidade por Cr (III) é rara. Por outro lado o Cr (VI) é móvel nos solos e penetra na membrana celular rapidamente. Uma vez dentro da célula é reduzido e sua toxicidade provavelmente resulta da oxidação dos componentes celulares, podendo interferir com a função das proteínas (BARTLETT et al., 1981). A oxidação do Cr (III) a Cr (VI) não é uma reação comum no solo, ocorrendo, entretanto, em condições de boa umidade e com a presença de elevados teores de manganês facilmente redutíveis (TREBIEN, 1994; AQUINO NETO e CAMARGO, 2000).

Com relação à concentração de crômio no solo relata-se que os valores totais desse elemento podem variar de 5 a 3.400 mg kg-1 (KABATA-PENDIAS, 2000) e estabelece-se para os solos do Estado do Rio Grande do Sul a concentração máxima de 500 mg kg-1 como critério técnico para disposição de resíduo de curtume no solo (RODRIGUES et al., 1993).

A absorção de crômio pelas plantas está diretamente associada à presença de formas solúveis do elemento no meio em que são cultivadas. Estudos desenvolvidos em solução nutritiva não encontraram diferença significativa entre a absorção de Cr (VI) e Cr (III). Esse comportamento, entretanto, pode mudar significativamente no solo, onde, além da valência do elemento, diversos fatores estarão interagindo, principalmente o pH do meio e agentes complexantes (BARTLETT e JAMES, 1988; ALCÂNTARA e CAMARGO, 2001). Isso é demonstrado quando se verifica que foi muito rápida e proporcional à dose aplicada, a reação de oxidação do Cr (III) observada em um Latossolo Vermelho com aplicação de tratamento com crômio na forma de sal inorgânico (AQUINO NETO e CAMARGO, 2000).

Além de ter observado a ocorrência de uma pequena migração de crômio para a camada subjacente do solo (20-40 cm) após 105 dias de experimento, TEIXEIRA (1981), utilizando sulfato de crômio misturado a lodo de curtimento ao tanino e aplicado ao solo com posterior cultivo do azevém, observou que a translocação de crômio total para a parte aérea é muito pequena como também observaram LAHOUTI e PETERSON (1979) para outras culturas.

Já para água de percolação, ou aqui denominado de "percolado", TEIXEIRA (1981) observou a inexistência de Cr (VI), assim como observou migração de Cr (III). Porém, quando da utilização de lodos de curtume em um solo com maior teor de óxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica, a concentração de Cr (III) na água diminuiu devido à imobilização desse elemento no solo.

Segundo a Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos da América a quantidade máxima permitida de Cr (III) em água potável é de 0,05 mg L<sup>-1</sup>. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente estabelece esse mesmo valor máximo para consumo humano através da Resolução 357 de 17 de março de 2005, a qual classifica os corpos de água segundo os seus usos preponderantes (BRASIL, 2005; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000).

Com base no exposto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de lodos de curtume, na concentração de formas do elemento crômio no sistema solo-planta-percolado em um Argissolo do município de Estância Velha, estado do Rio Grande do Sul.

## **METODOLOGIA**

O trabalho foi conduzido no biênio 1990/1991, em casa de vegetação telada, sob condições climáticas naturais, sendo as análises laboratoriais de amostras de solo, planta, percolado (água percolada no solo) e lodos realizados nos laboratórios do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no município de Porto Alegre (RS).

Foi utilizado solo pertencente à unidade de

mapeamento Bom Retiro, localizado em Estância Velha (RS) e classificado como Argissolo Vermelho Distrófico arênico (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1999), amostrado em três camadas até uma profundidade de 60 cm. Não se encontrou registros de utilização agrícola ou descarte de lodo de curtume na área de coleta do solo segundo informação da Empresa Brasileira de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS, escritório local na cidade de Estância Velha (RS).

Foram utilizados dois tipos de lodos "in natura" oriundos de indústrias de curtume localizadas na região de Estância Velha (RS). Ambos foram coletados em curtumes completos, sendo um com curtimento ao tanino e outro com curtimento ao crômio. Foram estabelecidos os tratamentos descritos a seguir, seguidos da respectiva simbologia:

- 1. 15 t  $ha^{-1}$  de lodo de curtume com crômio, CR15:
- 2. 30 t ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume com crômio, CR30;
- 3. 60 t ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume com crômio, CR60;
  - 4. 15 t ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume com tanino,

TN15;

- 5. 30 t  $ha^{-1}$  de lodo de curtume com tanino, TN30;
- 6. 60 t  $ha^{-1}$  de lodo de curtume com tanino, TN60;
- 7. Adubação mineral, onde se utilizou 4 t ha-1 de calcário dolomítico, 250 kg ha-1 de P (SFT), 260 kg ha-1 de K (KCl), 40 kg ha-1 de N (uréia), seguindo recomendações da Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004), Mineral.
- 8. Adubação orgânica com 15 t ha<sup>-1</sup> de esterco de curral bovino, Orgânica; e
- 9. Testemunha absoluta, sem aplicação de lodo ou fertilizante, Testemunha.

Quando da análise da concentração total de crômio na raiz, parte aérea e grãos de sorgo foram considerados apenas oito tratamentos, pois foi eliminada a Testemunha uma vez que não houve desenvolvimento de plantas nas unidades experimentais desse tratamento.

Foram instalados três experimentos, dois com rabanete (*Raphanus sativus* L.) e um com sorgo (*Sorghum vulgare* Pers) em épocas sucessivas. Em todos os experimentos foi utilizado o delineamento experimental em blocos casualizados com 4 repetições. As unidades experimentais consistiram de tubos de PVC com 30 cm de diâmetro e 70 cm de altura, contendo 42,39 dm³ de solo disposto em três camadas intercaladas de 20 cm, de forma a simular a distribuição vertical do solo em condições naturais. Cada unidade apresentava duas plantas de sorgo ou cinco plantas de rabanete, conforme o experimento. O estudo estatístico dos dados obtidos foi feito pela análise da variância e a comparação de médias pelo teste Duncan (5%).

Os dois tipos de lodos foram coletados no

mesmo dia em que foram coletados o solo e o esterco de curral. Após uma semana realizou-se a caracterização físico-química dos mesmos. Um mês após a coleta os tratamentos foram aplicados de forma homogênea na camada de 0 a 20 cm, sendo que, devido ao seu teor de umidade o lodo de curtimento com tanino necessitou um adensamento prévio através de secagem em estufa a 45 °C por um período de 4 dias. A partir da aplicação dos tratamentos no solo começou-se a coletar a água de percolação em um recipiente de 5 litros ao fundo da unidade experimental. Quando o mesmo era completado recolhia-se a quantia de 3% de seu volume e armazenava-se em temperatura abaixo de 0 °C.

Uma semana após a aplicação dos tratamentos no solo foi semeada a primeira cultura de rabanete. Essa foi eliminada após 22 dias devido ao fato de que ela apresentou um desenvolvimento insuficiente. A segunda cultura do rabanete foi semeada e colhida separadamente em bulbo e parte área após 50 e 80 dias da aplicação dos tratamentos no solo, respectivamente, quando também se fez a primeira análise do percolado.

A cultura do sorgo foi semeada 87 dias após a aplicação dos tratamentos no solo, com aplicação de adubação mineral complementar de 360 kg ha<sup>-1</sup> de P, 300 kg ha<sup>-1</sup> de K e 200 a 300 kg ha<sup>-1</sup> de N, dependendo do estado nutricional das plantas em cada tratamento. No tratamento Testemunha não foi semeada a cultura do sorgo e nem houve aplicação de adubação mineral complementar. A cultura do sorgo foi colhida separadamente em grãos, parte aérea e raízes em aproximadamente 200 dias após a aplicação dos tratamentos no solo, quando também foram desmontadas as unidades experimentais e coletadas amostras nas três camadas de solo (0 a 20; 21 a 40 e 41 a 60 cm) e coletada a segunda amostra do percolado.

A caracterização físico-química do solo seguiu métodos descritos em TEDESCO et al. (1995) e indicou o seguinte: pH em água (1:2,5) = 4,5; argila = 100 g kg $^{1}$ ; matéria orgânica = 11,0 g kg $^{1}$ ; P = 1,0 mg dm $^{3}$ ; K = 12,0 mg dm $^{3}$ ; Mn = 22 mg dm $^{3}$ ; Ca $^{2+}$  = 0,20 cmol $_{\rm c}$  dm $^{3}$ ; Mg $^{2+}$  = 0,1 cmol $_{\rm c}$  dm $^{3}$ ; Al $^{3+}$  = 1,8 cmol $_{\rm c}$  dm $^{3}$ ; Na $^{+}$  = 0,14 cmol $_{\rm c}$  dm $^{3}$ .

A exceção do Cr (VI), a caracterização química e física dos lodos de curtume foi feita conforme metodologia descrita em TEDESCO et al. (1995) e os resultados são apresentados na Tabela 1. Para a avaliação de crômio Cr (VI) nos lodos, assim como no solo, a extração foi feita com solução de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,06 mol L-1 em 1,0 g de amostra de solo seco ou lodo úmido (PILKINGTON e SMITH, 1967) e a determinação via complexação com difenilcarbazida, com agitação de 10 minutos e quantificado por colorimetria a 540 nm. A avaliação de Cr (III) obtevese pela diferença ente os valores de Cr total e Cr (VI). Como os valores de Cr (VI) foram considerados nulos, tomaram-se os de Cr total como sendo os mesmos de Cr (III). Nas avaliações de Cr (VI) na água percolada foi utilizado 50 mL de amostra, sendo que a extração e a determinação foram feitas da mesma forma que para o solo e lodos acima descrita.

TABELA 1 - Características químicas e física de dois tipos de lodo de curtume aplicados em experimento com solo.

Característica <sup>1</sup>	Lodo com tanino	Lodo com crômio	
Umidade (g kg <sup>-1</sup> )	810	730	
рН	7,10	9,40	
Carbono orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	660	210	
Poder de neutralização (%)	11	47	
Nitrogênio total (g kg <sup>-1</sup> )	50,4	31,0	
Fósforo total (g kg <sup>-1</sup> )	2,1	2,0	
Potássio total (g kg <sup>-1</sup> )	1,7	0,8	
Cálcio (g kg <sup>-1</sup> )	86,8	179,0	
Magnésio (g kg <sup>-1</sup> )	2,1	140,0	
Enxofre (g kg <sup>-1</sup> )	13,5	14,7	
Sódio (g kg <sup>-1</sup> )	34,1	15,0	
Crômio total (mg kg <sup>-1</sup> )	34	8.040	
Cr (VI) (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0,0	0,0	
C/N	13,1	6,8	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Resultados expressos no material seco a 75 °C; <sup>2</sup> Extraído com KH<sub>2</sub>PO, 0,06 mol L-1.

Para a avaliação de crômio total e crômio disponível no solo foram feitas conforme método descrito em TEDESCO et al. (1995), onde as amostras foram secadas a 45 °C e posteriormente destorroadas. Para o crômio total a extração foi feita utilizando-se 0,5 g de solo que foi digerido com ácido nítrico concentrado a 120 °C, com posterior adição de 1,0 mL de ácido perclórico e digerido novamente a 150 °C. A determinação foi feita por espectrometria de absorção atômica. Para o crômio disponível utilizou-se 0,5 g de solo e a extração foi feita com ácido clorídrico 0,1 N, sendo que a determinação foi feita por espectrometria de absorção atômica.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Concentração de crômio no solo: Ao final do experimento a concentração de crômio total e disponível no solo nos tratamentos onde foi aplicado

o lodo de curtimento com crômio, apresentou-se crescente em função das dosagens de lodo, enquanto que outros tratamentos apresentaram valores semelhantes, conforme resultados apresentados na Tabela 2. Observa-se também que houve um aumento de crômio disponível na camada média (21 a 40 cm) em todos os tratamentos onde foi aplicado o lodo de crômio e para a camada inferior esta forma química apresentou um pequeno aumento somente na dosagem de 60 t ha-1. Notou-se, portanto, pouca mobilização do Cr (III) no perfil do solo como já observado em trabalhos anteriores (KONRAD e CASTILHOS, 2002), porém não sendo concordante com que encontraram MARCHIORI JÚNIOR et al. (1999), onde nenhuma translocação de crômio foi observada. Isso demonstra que a mobilidade de crômio ocorre em função de outros fatores do solo como valores de pH do meio e agentes complexantes (BARTLETT e JAMES, 1988; ALCÂNTARA, 1999; ALCÂNTARA e CAMARGO, 2001).

TABELA 2 - Teores de crômio total e disponível nas três camadas de solo após a cultura do sorgo (média de quatro repetições).

TRATAMENTOS	CAMADAS (cm)					
	(0-20)		(2	21-40)	(41	-60)
	Total	Disponível	Total	Disponível	Total	Dispon.
			mg kg <sup>-1</sup>			
TESTEMUNHA	2,2 d	< 0,3 d	2,8 ab	<0,3 d	3,4 a	<0,3
MINERAL	2,3 d	< 0,3 d	1,9 abc	<0,3 d	3,3 a	<0,3
ORGÂNICO	1,4 d	< 0,3 d	1,4 bc	<0,3 d	1,9 ab	<0,3
* CR15 t ha <sup>-1</sup>	57 c	11 c	0,5 c	0,1 c	<0,3 b	<0,3
* CR30 t ha <sup>-1</sup>	112 b	30 b	1,9 abc	0,3 b	0,4 b	<0,3
* CR60 t ha <sup>-1</sup>	154 a	51 a	3,7 a	0,7 a	1,5 b	0,1
**TN15 t ha <sup>-1</sup>	0,3 d	< 0,3 d	0,4 c	<0,3 d	0,9 b	<0,3
**TN30 t ha <sup>-1</sup>	0,5 d	< 0,3 d	0,4 c	<0,3 d	0,5 b	<0,3
**TN60 t ha <sup>-1</sup>	0,6 d	< 0,3 d	1,4 bc	<0,3 d	0,6 b	<0,3

Números seguidos da mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Duncan (f<0,05). \* CR: lodo de curtimento com crômio seguido da dosagem. \*\* TN: lodo de curtimento com tanino seguido da dosagem.

Apesar do aumento das concentrações de crômio em função das doses aplicadas, os teores permaneceram dentro da amplitude média daqueles encontrado em solos de várias regiões do mundo, estabelecidos na faixa de 7 a 3.400 mg kg<sup>-1</sup> (KABATA-PENDIAS, 2000) e abaixo de 500 mg kg<sup>-1</sup>, nível esse utilizado pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler - FEPAM, órgão ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (SELBACH et al., 1991). KONRAD e CASTILHOS (2002) também observaram valores de concentração de crômio no solo dentro dos níveis acima definidos.

Não foi verificada no solo a formação de Cr (IV) em nenhum dos tratamentos, o que descarta nas condições do presente trabalho, a possibilidade de oxidação do Cr (III), quer seja no lodo utilizado, quer

seja pelas condições no solo onde foi aplicado e isso é concordante com o observado por outros autores (AQUINO NETO e CAMARGO, 2000; CASTILHOS, 1998; FERREIRA, 1998; ALCÂNTARA, 1999; ALCÂNTARA e CAMARGO, 2001).

Concentrações de crômio no tecido vegetal: O aumento dos teores de crômio no solo, devido às dosagens crescentes de lodo de curtimento com crômio, refletiu-se sobre os teores deste elemento nas plantas de rabanete e sorgo (Tabela 3). Para ambos os tipos de lodo, os tratamentos com 15 t ha-1 resultaram em teores de crômio no bulbo e parte aérea do rabanete com valores semelhantes aos tratamentos Mineral, Orgânico e Testemunha.

TABELA 3 – Teores totais de crômio no tecido vegetal do rabanete em bulbo e parte aérea e no sorgo em raiz, parte aérea e grãos (média de quatro repetições).

TRATAMENTOS	RABANETE			SORGO		
	BULBO	P. AÉREA.	RAIZ	P. AÉREA	GRÃOS	
	μg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		μg kg <sup>-1</sup>	
TESTEMUNHA	24 a	24 a				
MINERAL	44 a	58 a	5,8 b	17 a	68 a	
ORGÂNICO	50 a	63 a	4,3 b	8,9 b	58 a	
* CR15 t ha <sup>-1</sup>	67 a	57 a	57 ab	16 a	8 c	
* CR30 t ha 1	4.400 b	4.100 b	103 a	12 ab	27 b	
* CR60 t ha <sup>-1</sup>	4.400 b	2.600 b	105 a	9,4 b	31 b	
**TN15 t ha <sup>-1</sup>	50 a	72 a	12 b	3,3 cd	40 b	
**TN30 t ha <sup>-1</sup>	48 a	50 a	2,5 b	7,9 bc	41 b	
**TN60 t ha <sup>-1</sup>	68 a	48 a	6,4 b	1,2 d	27 b	

Números seguidos da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan (0,05). \*CR: lodo de curtimento com crômio seguido da dosagem. \*\*TN: lodo de curtimento com tanino seguido da dosagem.

As dosagens de 30, 60 t ha-1 de lodo de curtimento ao cromo determinaram um aumento na concentração de Cr (III) no tecido do rabanete, ultrapassando o valor médio de 1.000 mg L-1 permitido pela legislação brasileira para alimentos e bebidas (SILVA, 1997) e também determinaram concentrações acima de valores normais de ocorrência deste elemento em tecidos vegetais, como relata KABATA-PENDIAS (2000), que reporta valores de 20 a 200 mg kg-1 para diferentes espécies vegetais.

Ainda, as dosagens de 30 e 60 t ha-1 de lodo de curtimento ao cromo diferenciaram-se do tratamento com dosagem de 15 t ha-1 por apresentarem no tecido vegetal do rabanete concentração aproximada 65 vezes maior. Isso pode ser explicado pelo fato de que o comportamento de absorção do crômio pela plantas está diretamente associado à presença de formas solúveis do elemento no meio em que são cultivadas e pode variar segundo a formação de agentes complexantes, principalmente pelo pH (BARTLETT e JAMES, 1988). Possivelmente as duas maiores dosagens de lodo de curtimento com crômio propiciaram presença maior de Cr (III), assim como significativa presença de compostos orgânicos na solução do solo e um pH acima de 5,5. Essa condição fez com que o metal continuasse solúvel (LOSI et al., 1994), facilitando assim o processo de absorção do mesmo pelas plantas de rabanete.

Para o tecido vegetal do rabanete os tratamentos com lodo de curtimento com tanino mantiveram os teores de crômio iguais aos tratamentos Testemunha, Orgânico e Mineral.

No sorgo a maior concentração de crômio aconteceu apenas nas raízes, não sendo transferida para a parte aérea e nem para os grãos, o que está de acordo com o que fora observado por outros pesquisadores (LAHOUTI e PETERSON, 1979; TEIXEIRA, 1981), os quais constataram que aproximadamente 98 % do crômio total absorvido pelas plantas concentrou-se nas raízes.

Os teores de crômio nos grãos de sorgo demonstram que, além de não ocorrer transferência de crômio, houve uma diminuição deste elemento nos tratamentos com os lodos, como já fora observado por outros pesquisadores (CASTILHOS et al., 2002).

Concentração de crômio no percolado: Os teores de crômio total encontrados no percolado onde foram aplicados os tratamentos são apresentados na Tabela 4. Observa-se que os teores de Cr (III) no percolado de tratamentos com lodo de curtimento com crômio são mais elevados que os outros tratamentos

e tendem a serem crescentes em função das doses de lodo aplicado. Entretanto, estes valores estão abaixo de 50 mg L<sup>-1</sup>, que é considerado valor máximo permitido para a água potável, segundo a Resolução 357 do CONAMA, que dispões sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Por outro lado, a aplicação de lodo de curtimento com tanino não implicou em aumento da concentração de Cr (III) no percolado, o que também não foi verificado nos tratamentos Orgânico e Mineral.

TABELA 4 — Teores de crômio total na água de percolação coletada durante a primeira metade do experimento, durante a cultura do rabanete e segunda metade do experimento durante a cultura do sorgo (média de quatro repetições).

TRATAMENTOS	(	Cr (III)		
	Cultura do rabanete	Cultura do Sorgo		
	μg L <sup>-1</sup>			
TESTEMUNHA	9,0 bcd	< 0,3 d		
MINERAL	4,0 cd	< 0,3 d		
ORGÂNICO	2,2 d	< 0,3 d		
*CR15 t ha <sup>-1</sup>	14 b	8 c		
*CR30 t ha <sup>-1</sup>	33 a	19 b		
*CR60 t ha <sup>-1</sup>	32 a	32 a		
**TN15 t ha <sup>-1</sup>	1,2 d	< 0,3 d		
**TN30 t ha <sup>-1</sup>	3,2 cd	< 0,3 d		
**TN60 t ha <sup>-1</sup>	12 bc	< 0,3 d		

Números seguidos da mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Duncan (0,05). \*CR: lodo de curtimento com crômio seguido da dosagem. \*\*TN: lodo de curtimento com tanino seguido da dosagem.

Da mesma forma que no solo e nos lodos utilizados, no presente trabalho o Cr (VI) não foi detectado no percolado, o que é concordante com o que observou TEIXEIRA (1981) e indica não existência de oxidação das formas de Cr (III) devido às condições no perfil do solo por onde a água percola.

#### CONCLUSÕES

- 1. O lodo de curtimento com crômio aumenta os teores totais de crômio no solo.
- 2. Doses de até 60 t ha<sup>-1</sup> de lodo de curtimento com cromo determina teores de crômio no solo que não ultrapassa limites normalmente encontrados nesses.
- 3. Ocorre maior concentração de crômio total nas raízes do sorgo quando da utilização de lodo de curtimento com crômio, porém não ultrapassa os

limites desse elemento normalmente encontrados no tecido vegetal.

- 4. Ambos os tipos de lodo de curtume quando incorporados ao solo acarretam uma diminuição da concentração de crômio total nos grãos de sorgo.
- 5. Ocorre um aumento da concentração de crômio total na raiz do rabanete quando da utilização de lodo de curtimento com crômio em doses iguais ou superiores a 30 t ha<sup>-1</sup>, de modo que os teores desse elemento ficam acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para alimentos.
- 6. O lodo de curtimento com crômio utilizado no solo acarreta um aumento do elemento crômio no percolado (água de percolação), porém a sua concentração não ultrapassa os limites máximos para a água potável preconizados pela legislação brasileira para o enquadramento dos corpos de água para o seu uso.

## **REFERÊNCIAS**

- ALCÂNTARA, M.A.K. de. Eluviação de crômio (III) de resíduo de curtume em colunas de dois Latossolos com diferentes texturas. Campinas: 1999. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP.
- 2. ALCÂNTARA, M.A.K. de; CAMARGO, O.A. de. Transporte de crômio trivalente influenciado pelo pH, horizonte do solo e fontes de crômio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 3, p. 497-501, 2001.
- 3. AQUINO NETO, V.; CAMARGO, A. Crescimento e acúmulo de crômio em alface cultivada em dois Latossolos tratados com CrCl<sub>3</sub> e resíduo de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 225-235, 2000.
- 4. BARTLETT, R.J.; JAMES B.R. Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E., eds. **Chromium in the natural and human environments**. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 267-304.
- 5. BARTLETT, R.J.; ROSS, D.S.; SJOGREN, R.E. Behavior of chromium in soils: toxicity to microorganisms. **Journal of Environmental Quality**. v. 10, n. 2, p. 145-148, 1981.
- 6. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do CONAMA 357, de 17 março 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, poder executivo, Brasília, DF, mar 2005.

- CASTILHOS, D.D. Alterações químicas e biológicas do solo resultante da adição de resíduos de curtume e crômio hexavalente. Porto Alegre: 1998. 194 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Solos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 8. CASTILHOS, D.D.; TEDESCO, M.J.; VIDOR, C. Rendimento de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e crômio hexavalente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 1083-1092, 2002.
- 9. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA, 1999. 412 p.
- FERREIRA, A.S. Efeitos da adição de resíduos de curtume e carboníferos nas plantas e no solo. Porto Alegre: 1998. 96
  f. Dissertação (Mestrado em Agronomia Solos) Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 11. KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soil and plant. 3. ed. Boca Raton: CRC, 2000. 432 p.
- 12. KONRAD, E.E.; CASTILHOS, D.D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 257-265, 2002.
- 13. LAHOUTI, M.; PETERSON, P.J. Chromium accumulation and distribution in crop plants. **Journal of Science Food Agricultural**, v. 30, p. 136-142, 1979.
- 14. LOSI, M.E.; AMRHEIM, C.; FRANKENBERGER, W.T. Environmental biochemistry of chromium. **Rev. Environmental Toxicology**, v. 136, p. 91-121, 1994.
- MARCHIORI JUNIOR, M.; MELO, W.J.; BERTIPAGLIA, L.M.A.; MELO, G.M.P. Plantas de sorgo cultivadas sob aplicação de biossólido contaminado com doses crescentes de crômio. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 14., 1999, Temuco. Resumo Expandido. Temuco, Universidad de la Frontera, 1999. CD-ROM.
- 16. PILKINGTON, E. S.; SMITH, P. R. The spectrofotometric determination of chromium in ilmenite. **Analytica Química**, Amsterdan, v. 39, p. 321-328, 1967.
- 17. RAY, D.; EARY, L.; ZACHARA, E. Environmental chemistry of chromium. **Science of Total Environmental**, v. 86, p. 15-23, 1989.
- RODRIGUES, A.L.M.; ANGHINONI, M.C.M.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22., Porto Alegre, 1993. Boletim. Porto Alegre: FEPAM, 1993. 14 p.
- 19. RUTLAND, F.H. Environmental compatibility of chromium containing tannery and other leather product wastes at land disposal sites. **Journal of American Leather Chemistry Association**, v. 86, p. 364-373, 1991.
- 20. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC. **Manual de adubação** e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre, 2004.
- 21. SELBACH, P.A.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; CAVALLET, L.E. Descarte e biodegradação de lodos de curtume. **Revista do Couro**, Porto Alegre, v. 81, p. 83-94, 1991.
- 22. SILVA, C.S. Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvânicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas. São Paulo: 1997. 168 f. Tese (Doutorado em Química) Faculdade de Química, Universidade de São Paulo.
- SILVA, C.S. da; PEDROZO, M. de F.M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Salvador: CRA. 2001. 100 p. (Série Cadernos de Referência Ambiental, 05). Disponível em: <a href="http://www.seia.ba.gov.br">http://www.seia.ba.gov.br</a>. Acesso em 19 FEV 2007.
- 24. TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BIŚSANI, C. A.; BOHNĖN, H.; WOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros** materiais. 2. ed. Porto Alegre, Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1995.
- 25. TEIXEIRA, J. A. de O. S. **Descarte de resíduo de curtume no solo**. Porto Alegre: 1981. 84 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia Solos) Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 26. TREBIEN, D.O.P. Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente redutíveis e umidade na oxidação do crômio no solo. Porto Alegre: 1994. 81 f. Tese (Doutorado em Agronomia Solos) Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 27. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY USEPA. **Drinking water standards and health advisories**. Washington, 2000.

**Recebido** em 11/09/2006 **Aceito** em 03/03/2007