



**JOÃO PAULO CARNEIRO**

**SORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE [Cr(VI)]  
EM SOLOS TROPICAIS**

**LAVRAS-MG  
2024**

**JOÃO PAULO CARNEIRO**

**SORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE [Cr(VI)] EM SOLOS  
TROPICAIS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência do Solo da Universidade Federal Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Carneiro, João Paulo.

Sorção e Redução de Cromo Hexavalente [Cr(VI)] em Solos  
Tropicais / João Paulo Carneiro. - 2021.

89 p. : il.

Orientador(a): Bruno Teixeira Ribeiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Poluição do Solo. 2. Solos Intemperizados. 3. Elementos  
Tóxicos. I. Ribeiro, Bruno Teixeira. II. Título.

**JOÃO PAULO CARNEIRO**

**SORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE [Cr(VI)] EM SOLOS  
TROPICAIS**

**SORPTION AND REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM [Cr(VI)] IN  
TROPICAL SOILS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência do Solo da Universidade Federal Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 29/01/2021  
Prof. Dr. Leonidas Carrijo Azevedo Melo UFLA  
Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra UFLA  
Dra. Geila Santos Carvalho UFLA  
Profa. Dra. Erica Souto Abreu Lima UFRJ

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2024**

*OFEREÇO*

*Ao Senhor meu Deus, sempre!!!*

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela oportunidade de realização do curso e pela contribuição a minha formação acadêmica.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

Ao meu orientador Bruno Ribeiro, pelos ensinamentos e compreensão, principalmente nos momentos difíceis.

Ao corpo docente, aos técnicos de laboratórios e demais funcionários do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela excelência em ensino e pelo acolhimento durante toda a minha caminhada.

Aos meu familiares e amigos durante a jornada

Principalmente aos membros da banca.

## RESUMO GERAL

O cromo (Cr), dependendo do seu estado de oxidação, é um elemento potencialmente tóxico. Sua forma hexavalente Cr (VI), é reconhecidamente tóxica para os seres vivos. No solo, vários fatores afetam sua biodisponibilidade. Assim, objetivou-se com este trabalho avaliar a sorção e redução de Cr (VI) em solos de ocorrência típica no Brasil. Foram utilizadas amostras dos horizontes A e B de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Cambissolo Háptico distrófico típico (CXbd), Latossolo Vermelho ácrico (LVw), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distrófico húmico (LVdh). Os ensaios de sorção de Cr (VI) foram realizados pelo método de batelada, variando o pH (4, 5 e 6), a força iônica (FI) da solução (15 e 45 mmol/L) e o tempo de agitação (0,5; 4 e 24 horas). A relação solo:solução foi 1:100 (0,3 g de solo em 30 mL de solução de Cr (VI) com concentrações iniciais crescentes ( $C_i$ ) de 0 a 1,5 mmol/L. Os dados de sorção, foram ajustados ao modelo de Langmuir e obtida a capacidade máxima de sorção de Cr (VI) ( $Q_{\text{máx}}$ ). No ensaio de redução do Cr (VI) em condições laboratoriais, 50 g de solo foram contaminados com uma dose de 350 mg de Cr (VI) por kg de amostra do horizonte A, e 200 mg de Cr (VI) por kg de amostra do horizonte B dos seguintes solos: Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Cambissolo Háptico distrófico típico (CXbd), Latossolo Vermelho ácrico (LVw), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distrófico húmico (LVdh). As amostras do horizonte A dos solos foram mantidas incubadas em BOD a 25 °C nos seguintes intervalos de tempo: T0 (extração do Cr (VI) imediatamente após a contaminação), T12, T24 e T36 horas. As amostras do horizonte B, foram incubados por intervalos de tempo maiores: 0, 1, 2, 4, 8 e 16 dias. Após cada período de incubação, o Cr (VI) remanescente no solo foi extraído e quantificado pelo método USEPA 3060a. No ensaio de sorção de Cr (VI), o pH, a FI e o tempo de agitação exerceram grande influência na capacidade de sorção de Cr (VI) dos solos. Os solos em geral, adsorveram maiores quantidades de Cr (VI) nas condições de maior acidez, menor valor de FI e com tempo de contato prolongado. Os Latossolos chegaram a apresentar um  $Q_{\text{máx}}$  de até 2.000 mg de Cr (VI) por kg de solo. Os teores de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , argila e matéria orgânica (MO) influenciaram tanto na sorção quanto na redução de Cr (VI). No entanto, o efeito do tempo na sorção de Cr (VI) pode ser comprometido em razão da possibilidade de redução do Cr (VI) a cromo trivalente Cr (III) ao longo do processo de agitação. Os horizontes A dos solos apresentaram elevada capacidade em reduzir o Cr (VI). Considerando a instabilidade do Cr (VI) no solo, conclui-se com este trabalho que a determinação da sua capacidade máxima de sorção por métodos tipo batelada, como feita para outros metais que não variam o seu estado de oxidação, é comprometida, principalmente em solos com maiores teores de matéria orgânica. Em ensaios tipo batelada envolvendo Cr (VI), a especiação do Cr na solução de equilíbrio é importante. Ensaios de poluição artificial do solo sob condições de laboratório, seguido da extração do Cr (VI), podem trazer informações consistentes a respeito da dinâmica desse elemento no solo. Além disso, sugere-se que, a investigação de áreas poluídas por Cr (VI), requer a coleta de amostras com a preservação da condição original, e repetição da análise no tempo, ou ainda, a amostragem na mesma área em tempos diferentes.

**Palavras-chave:** cromo hexavalente; solos oxidicos; matéria orgânica do solo; solo contaminado; potencial redox; adsorção; elemento tóxico; elemento-traço.

## GENERAL ABSTRACT

Depending on its oxidation states, Cr is a potentially toxic element (PTE). Cr (VI) is a well-known toxic form for organisms. In the soil, many factors control redox reactions of Cr and its bioavailability. Thus, this work aimed to evaluate the sorption and reduction of Cr (VI) in typical soils from Brazil. Surface samples (A horizon) and subsurface samples (B Horizon) from Cambisol, Argisol and four Oxisols were used. The following conditions were assessed: pH, ionic strength (IS), shaking time, and soil properties as well. The sorption capacity of Cr (VI) was evaluated by the *batch* method. For that, 0.3 g of soil (air-dried and passed through 2 mm sieve) were reacted with 30 mL of solution containing, individually, different concentrations of Cr (VI) (from 0 to 1.5 mmol L<sup>-1</sup>). The background solution was NaCl (IS = 15 or 45 mmol L<sup>-1</sup>); pH (4, 5, and 6); and shaking time (0.5, 4, and 24 hours). After shaking time, the amount of Cr (VI) remained in the soil (Q) was calculated by the difference between initial concentration (C<sub>i</sub>) and equilibrium concentration (C<sub>e</sub>). The Q values were plotted as function of C<sub>e</sub> values and adjusted to the Langmuir model. From this model, the maximum sorption capacity (Q<sub>max</sub>) of Cr (VI) was estimated. Q<sub>max</sub> was correlated to soil properties and multiple linear regression (MLR) was employed for prediction of Q<sub>max</sub>. For Cr (VI) reduction test, under laboratory conditions (using a BOD), 40 g of soil were packed into 50 mL plastic cups and artificially contaminated with Cr (VI) at the following concentrations: 350 mg/kg for A soils horizons; 200 mg/kg for B soils horizons. The samples of the A soils horizons were kept incubated for 0, 12, 24, and 36 hours for A horizon, and for 0, 1, 2, 4, 8 and 16 days for B horizons. After each incubation time, the remained Cr (VI) in the soil was extracted and quantified according to USEPA 3060a method. The pH, IS and shaking time significantly influenced the Cr (VI) sorption capacity. In general, higher sorption of Cr (VI) was found at lowest pH values and IS, and higher shaking times. Overall, the Oxisols showed Q<sub>max</sub> up to 2,000 mg/kg. The contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, clay and organic matter (OM) influenced both sorption and reduction of Cr (VI). Samples from A horizon (organic rich) showed high capacity to reduce the Cr (VI). Considering the very unstable condition of Cr (VI) in soils, from this work it is concluded that the *batch* method, commonly employed for sorption studies, does not reflect the true sorption of Cr (VI), mainly for soil samples with higher OM contents. The Cr speciation in the equilibrium solution is strongly recommended in further works. The artificial contamination of soil with Cr (VI) and kinetic studies of its reduction allow a proper way to investigate the behavior of Cr (VI) in soils. Additionally, from this work it is suggested that the investigation of Cr (VI) contaminated areas needs the soil sampling, maintenance of original condition, incubation and repetition of analysis along the time, or the soil sampling in the same place along the time.

**Keywords:** hexavalent chromium; oxisol; soil organic matter; soil contaminated; toxic element; adsorption; redox potential; trace element.



## INDICADORES DE IMPACTOS

O trabalho de pesquisa fundamentou-se no objetivo de estabelecer um parâmetro de análise do comportamento do Cromo hexavalente Cr (VI) nas principais classes de solos que ocorrem no território brasileiro, dos quais são amplamente explorados tanto para empreendimentos agrícolas quanto para atividades industriais. Além de serem utilizados para ocupações urbanas. Desse modo, devido às diversas atividades exercidas pelo Homem na ocupação do solo, podem ser gerados poluentes químicos, que, se descartados de forma incorreta ou devido a acidentes, ou, até mesmo por fontes naturais como as rochas, podem causar diversos danos, impactando de forma negativa a vida dos seres vivos naquele local. Os poluentes, possuem diversas características químicas e físicas, que influenciam na sua biodisponibilidade e potencial de toxidez ao meio em que se encontra, principalmente o solo. Assim, o Cr (VI), é um elemento químico considerado um metal pesado e também um elemento traço, que devido ao seu estado de oxidação elevado, é muito instável e tem alto grau de toxicidade aos seres vivos. No entanto, o elemento cromo tem grande utilidade para a indústria, sendo largamente utilizado em processos industriais, por exemplo, como um anticorrosivo de metais, e também, usado no tratamento de couro e madeira. No Brasil, existem bastante trabalhos científicos sobre Cr total e o Cr (III) no solo, mas não em relação ao Cr (VI), que é a forma mais tóxica. Além disso, faltam informações dos órgãos ambientais para valores orientadores de Cr no solo. Então, não se sabe ao certo qual seria o comportamento do Cr (VI) em diferentes tipos de solos. Assim, este trabalho elucida sobre alguns fatores que podem influenciar na capacidade do solo em adsorver e reduzir o Cr (VI) a Cr (III), e assim, pode nortear para tomadas de decisões e até a criação de normas ambientais, como, valores orientadores para que os órgãos competentes possam ter uma estimativa do quanto de Cr (VI) vai estar disponível e com potencial de causar dano a plantas, animais e ao Homem, quando ocorrer uma elevada contaminação em determinado tipo de solo. Desse modo, este trabalho pode servir de base para futuros trabalhos científicos para determinar doses letais de Cr (VI) para espécies de plantas em determinado tipo de solo, tempo de permanência da espécie Cr (VI) no solo, ou seja, quanto tempo uma determinada quantidade de Cr (VI) leva para ser reduzida quando se encontra em determinado tipo de solo. Ou, qual é o risco de uma determinada quantidade de Cr (VI) ser lixiviada para o lençol freático. E também, orientar órgãos de fiscalização e controle ambiental, em caso de haver necessidade de intervenção ou não, em áreas contaminadas, pois a maioria dos métodos disponíveis determinam apenas o Cr total, sendo que o perigoso para a saúde é o Cr (VI), e que é uma dificuldade de se determinar sua concentração em tempo hábil, e os métodos de detecção disponíveis na atualidade possuem várias limitações.

## IMPACT INDICATORS

The research work was based on the objective of establishing a parameter for analyzing the behavior of hexavalent chromium Cr (VI) in the main classes of soils that occur in Brazilian territory, which are widely exploited for both agricultural enterprises and industrial activities. In addition to being used for urban occupations. Thus, due to the various activities carried out by Man in occupying the land, chemical pollutants can be generated, which, if discarded incorrectly or due to accidents, or even through natural sources such as rocks, can cause various damages, negatively affect the lives of living beings in that location. Pollutants have several chemical and physical characteristics, which influence their bioavailability and potential for toxicity to the environment in which it is found, especially the soil. Thus, Cr (VI) is a chemical element considered a heavy metal and also a trace element, which, due to its high oxidation state, is very unstable and has a high degree of toxicity to living beings. However, the chromium element has great use for industry, being widely used in industrial processes, for example, as an anticorrosive agent for metals, and also used in the treatment of leather and wood. In Brazil, there is a lot of scientific work on total Cr and Cr (III) in the soil, but not on Cr (VI), which is the most toxic form. Furthermore, there is a lack of information from environmental agencies regarding guiding values of Cr in the soil. Therefore, it is not known for sure what the behavior of Cr (VI) would be in different types of soils. Thus, this work elucidates some factors that can influence the soil's ability to adsorb and reduce Cr (VI) to Cr (III), and thus, can guide decision-making and even the creation of environmental standards, such as values guidelines so that the competent bodies can estimate how much Cr (VI) will be available and have the potential to cause damage to plants, animals and humans, when high contamination occurs in a certain type of soil. Therefore, this work can serve as a basis for future scientific work to determine lethal doses of Cr (VI) for plant species in a given type of soil, the length of time the Cr (VI) species remains in the soil, that is, how long a certain amount of Cr (VI) takes to be reduced when found in a certain type of soil. Or, what is the risk of a given amount of Cr (VI) being leached into the water table. And also, guide environmental inspection and control bodies, in case there is a need for intervention or not, in contaminated areas, as most of the available methods only determine the total Cr, with the risk to health being Cr (VI), and that it is difficult to determine its concentration in a timely manner, and the detection methods currently available have several limitations.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>PRIMEIRA PARTE.....</b>   | <b>12</b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO GERAL.....</b>  | <b>12</b> |
| <b>2. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>   | <b>13</b> |
| 2.1. O elemento cromo.....   | 13        |
| 2.2. O cromo na nutrição de humanos.....   | 14        |
| 2.3. Toxicidade de cromo para humanos.....   | 15        |
| 2.4. Efeitos do cromo sobre o ambiente e organismos.....   | 16        |
| 2.5. Química do cromo no solo.....   | 18        |
| 2.6. Sorção do cromo no solo.....  | 20        |
| 2.7. Mobilidade do cromo no solo.....  | 23        |
| 2.8. Oxidação e redução do cromo no solo.....  | 24        |
| 2.9. Normas no Brasil quanto ao elemento cromo no solo e água.....   | 25        |
| <b>3. OBJETIVO GERAL.....</b>  | <b>28</b> |
| <b>4. HIPÓTESES.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>30</b> |
| <b>5. SEGUNDA PARTE: ARTIGOS.....</b>  | <b>35</b> |
| <b>6. Artigo 1: Sorção de cromo hexavalente Cr (VI) sob diferentes tempos de agitação, pH e força iônica da solução de contato em solos tropicais.....</b> | <b>35</b> |
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>6.1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>38</b> |
| <b>6.2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>  | <b>40</b> |
| 6.2.1. Solos Utilizados.....   | 41        |
| 6.2.2. Caracterização Física e Química.....  | 41        |
| 6.2.3. Ensaio de Sorção.....   | 43        |
| 6.2.4. Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida e leitura no aparelho.....   | 44        |
| 6.2.5. Análises Estatística.....   | 45        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                          | <b>46</b> |
| <b>8. CONCLUSÕES.....</b>                                      | <b>63</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>63</b> |
| <b>9. ARTIGO 2: Redução de Cr (VI) em solos tropicais.....</b> | <b>67</b> |
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>67</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>68</b> |
| <b>9.1. INTRODUÇÃO.....</b>                                    | <b>69</b> |
| <b>9.2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                            | <b>70</b> |
| 9.2.1 Análises Estatísticas.....                               | 76        |
| <b>9.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                        | <b>78</b> |
| <b>9.4. CONCLUSÕES.....</b>                                    | <b>86</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>86</b> |

## PRIMEIRA PARTE

### 1. INTRODUÇÃO

O solo exerce influência direta sobre composição química dos alimentos e da água, assim, a qualidade de vida dos seres humanos depende diretamente desse recurso natural (Kabata-Pendias e Pendias, 2011). Para suprir as necessidades da humanidade em um crescimento desordenado, foi necessária uma intensificação das atividades industriais e agrícolas, principalmente, a partir do século XXI. Uma das consequências, foi o aumento da liberação de substâncias químicas nocivas no ambiente, como elementos-traço tóxicos, que apesar de ocorrerem naturalmente em baixas concentrações na crosta terrestre, quando em quantidades acima dos níveis de segurança, podem causar sérios problemas para o funcionamento dos ecossistemas (Kabata-Pendias e Pendias, 2011).

Do ponto de vista biológico, alguns elementos-traço são indispensáveis no auxílio de algumas funções metabólicas dos organismos vivos, como exemplo o cromo, que potencializa os efeitos da insulina e, desse modo, altera o metabolismo de carboidratos nas células (Gomes; Rogero e Tirapegui, 2005). Já outros, não, pois causam efeitos nocivos. Mesmo os elementos essenciais, quando em concentrações elevadas, podem causar efeitos deletérios irreversíveis e, também, comprometem o funcionamento saudável dos ecossistemas terrestres e aquáticos, tornando-se poluentes do solo e da água (Guilherme et al., 2001).

Uma profunda compreensão dos processos biogeoquímicos que regulam a disponibilidade dos elementos-traço nos compartimentos terrestres bióticos e abióticos é essencial para o uso e gestão sustentável dos recursos naturais e, conseqüentemente, diminuir e prevenir os riscos à saúde e ao meio ambiente pela exposição a esses elementos que podem ser tóxicos, ou potencialmente tóxicos (EPTs) (Kabata-Pendias, 2011).

No ambiente, o Cr é encontrado na maioria das vezes, na forma trivalente Cr (III). Principalmente através de processos industriais, e sob condições ambientais específicas, o Cr pode sofrer oxidação e passar da forma metálica ou trivalente Cr (III) para a forma hexavalente Cr (VI) (Xu, 2013).

Solos oxidícos são amplamente distribuídos pelos trópicos, são solos que possuem cargas variáveis. Pois, possuem baixa capacidade de troca de cátions (CTC) e pH abaixo de 7, oferecendo condições para o aumento da mobilidade de alguns elementos tóxicos ou,

potencialmente tóxicos (EPTs). No entanto, nesses solos, também pode ocorrer a diminuição da mobilidade dos ânions, por exemplo, o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e o arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (Xu, 2013).

No que diz respeito ao comportamento dos EPTs nos solos de ecossistemas tropicais, é relevante o fato desses solos possuírem elevados conteúdos de minerais na forma de óxidos, que interagem com os oxiânions e metais catiônicos ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) (Guilherme et al., 2001).

A adsorção, dessorção, precipitação/dissolução e complexação são as principais reações geoquímicas que atuam na disponibilidade dos elementos-traço nos solos, sendo que o pH, exerce papel fundamental sobre as reações de precipitação/dissolução dos compostos de Cr (III) e Cr (VI). Uma gama de modelos matemáticos baseados nessas reações, têm sido utilizados para explicar ou de alguma forma prever a mobilidade ou a retenção de EPTs em solos, que significa um risco de poluição das águas subterrâneas, superficiais, ou até mesmo, a transferência para a cadeia trófica (Kabata-Pendias, 2011).

Os modelos de Freundlich e Langmuir são os mais utilizados pelos cientistas do solo para descrever o comportamento de metais no solo. Portanto, quando bem utilizados, esses modelos são uma valiosa ferramenta para avaliar riscos de contaminação, mas, para a utilização desses modelos, é necessário o desenvolvimento de diversos parâmetros que possam descrever com exatidão, o comportamento destes elementos no ecossistema solo (Bohn et al., 1979).

O Brasil, ainda possui uma deficiência no que diz respeito ao comportamento do Cr (VI) em suas diferentes classes de solos e sob diferentes condições ambientais como: sorção e dessorção de Cr (VI) sob diferentes valores de pH e forças iônicas da solução do solo; velocidade e capacidade em reduzir o Cr (VI) a Cr (III) dos solos com elevados conteúdos de óxidos de Fe, Al e Mn, como acontece na maioria das classes de solos que ocorrem no Brasil. Estudos sobre a mobilidade de Cr (VI) e Cr (III) no perfil do solo também é necessário, pois caso ocorra um incidente, qual é a possibilidade do Cr (VI) ou Cr (III) vir a atingir águas subterrâneas, o que se torna uma oportunidade para o desenvolvimento de pesquisas aprofundadas no assunto.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. O elemento cromo (Cr)

O elemento Cromo (Cr) é um metal de transição, com número atômico 24 e massa molar de 51,996g. O Cr está presente no ambiente em vários estados de oxidação, sendo os estados de oxidação +3 e +6 as formas mais comuns encontradas no ambiente (Avudainayagam

et al., 2003). O Cr é encontrado naturalmente na forma trivalente Cr (III), já a forma hexavalente Cr (VI), na maioria das vezes, é de origem industrial (Pechova e Pavlata, 2007). O Cr elementar não ocorre naturalmente na crosta terrestre (Barceloux e Barceloux, 1999).

As rochas máficas ígneas e os sedimentos argilosos contêm este elemento em maiores quantidades. A concentração de Cr nessas rochas pode chegar a 3000 mg/kg, já em rochas ácidas, como granito, a concentração de Cr pode ser menor que 50 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011). Os minerais mais comuns na crosta terrestre que contêm Cr em suas constituições são: cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ). A associação geoquímica do Cr com ferro (Fe) e manganês (Mn) é responsável pelas elevadas concentrações de Cr em concreções de ferro presentes nos solos (Kabata-Pendias, 2011).

O Cr é um elemento químico de grande utilidade, muito usado na indústria química para diferentes aplicações como: produção de pigmentos, revestimento de metal, curtimento de couro e síntese de catalisadores. Assim, diferentes espécies de Cr podem ser liberadas no ambiente, contaminando solos, rios e águas subterrâneas, podendo estar disponível tanto para seres humanos, quanto para animais (Unceta et al., 2010).

Em solução aquosa, o Cr (III) é a espécie mais estável termodinamicamente, por ser necessário uma grande quantidade de energia para sua conversão em estados mais elevados de oxidação (Avudainayagam et al., 2003). Na forma hexavalente Cr (VI), dependendo do pH do meio, este se liga ao oxigênio formando o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ou dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), com grande capacidade oxidativa (Gomez e Callao, 2006; Pechova e Pavlata, 2007).

## 2.2. O cromo na nutrição e metabolismo de humanos

O Cr pode estar presente nos alimentos na forma de compostos ou complexos orgânicos. A principal porta de entrada no organismo é pelo sistema digestivo, o Cr (VI) pode alcançar o trato gastrointestinal de humanos e animais por inalação do ar contaminado por indústrias, pois, o Cr pode estar adsorvido nas partículas de poeira. O cromo hexavalente Cr (VI) é mais solúvel em relação ao cromo trivalente Cr (III), assim é mais fácil de ser absorvido quando suplementado diretamente no intestino. No entanto, se Cr (VI) for suplementado oralmente, este é reduzido a Cr (III) antes mesmo de chegar no intestino (Doisy, 2013).

Acreditava-se que o Cr (III) fosse o ativador de uma molécula ligada ao fator de tolerância à glicose (GTF), mas de acordo com as últimas pesquisas, a atividade da molécula não está correlacionada com o conteúdo de Cr (III) em sua constituição. A associação do Cr (III) com o metabolismo do carboidrato é conhecida, e houve melhora no tratamento de diabetes

mellitus quando foi administrada uma dose diária de Cr (III) na dieta de humanos. O Cr (III) age como um cofator da insulina, e a sua atividade é paralela à atividade da insulina no organismo, aumentando o número de receptores de insulina nas células pancreáticas beta (Pechova e Pavlata, 2007).

Estudos científicos fornecem evidências de que o Cr (III), também, é necessário para o metabolismo de lipídios, diminuindo os riscos de aterogênese. Além disso, é confirmada a associação do Cr (III) com o metabolismo durante um estresse fisiológico, patológico e nutricional, em que a demanda por Cr (III) foi maior em períodos de estresse agudo. As oleaginosas, cereais integrais, carnes e leguminosas são alimentos que podem ser uma fonte de cromo. Mesmo sendo considerado um elemento essencial, ainda não existe uma dosagem de ingestão recomendada, específica para o cromo, mas adultos podem ingerir de 50 a 200µg/dia de cromo. No entanto, estudos mais recentes recomendam uma ingestão adequada desse mineral de 25 a 35µg/dia para mulheres e homens adultos (Gomes; Rogero e Tirapegui, 2005).

### 2.3. Toxidez do cromo para humanos

O Cr (VI) é reconhecido como uma espécie química altamente tóxica pela EPA e causadora de câncer em humanos, e classificado como um carcinogênico de classe 1 pela Agência Internacional de Pesquisa com Câncer (IARC). O cromo hexavalente Cr (VI) é rapidamente absorvido pelas membranas das células eucarióticas, proteínas carreadoras de ânions, onde este é reduzido a cromo trivalente Cr (III), isso desencadeia a produção de radicais de oxigênio na célula e pode danificar o DNA (Avudainayagam et al., 2003).

A toxidez de Cr é mais relacionada com a forma hexavalente Cr (VI), pois essa, é mais solúvel e tóxica em relação ao Cr (III). A toxicidade de compostos de Cr (VI), provavelmente está ligada à sua ação oxidante sobre o DNA (Cohen et al., 1993). O principal mecanismo de proteção contra o Cr (VI) nos pulmões e estômago é sua redução para Cr (III) por um mecanismo dependente da NADPH e envolvendo ascorbato (Suzuki e Fukuda, 1990).

A intoxicação por Cr é caracterizada por mudanças patológicas nos pulmões, rins e fígado. Os pulmões são afetados com hiperemia, erosão e inflamação da mucosa depois da inalação (Lee et al., 2002). A intoxicação também leva à necrose renal tubular, que provoca mudanças significativas e pode levar os rins à falência (Saryan e Reedy, 1988). A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece o limite máximo de 50 µg/L de Cr (VI) na água para consumo (WHO, 1996).



#### 2.4. Efeitos do cromo sobre o ambiente e organismos

O Cr (VI) e o Cr (III) entram no ambiente através de descargas de efluentes industriais e águas usadas no resfriamento de torres (Gomez e Callao, 2006; Unceta et al., 2010). Os efeitos poluentes do Cr ao meio ambiente e aos organismos têm sido relatados pela USEPA (1978) e EIFAC (1983). Apesar dos relatos a respeito do efeito do Cr sobre microbiota, plantas e organismos aquáticos, ainda restam dúvidas. Pois, devido à presença de outros componentes químicos no meio estudado, torna-se difícil dizer quais são os efeitos nocivos causados apenas pelo Cr (USEPA, 1978).

Ainda não foi demonstrado que o Cr é um elemento essencial para os microrganismos. Mas, grande parte dos microrganismos são capazes de absorver Cr, e esse, pode ser absorvido nos sítios de absorção do sulfato, como foi demonstrado em *Neurospora crassa* (Roberts e Marzluf, 1971). A concentração que gera toxidez para esses seres vivos está na faixa de 0,05 a 5 mg de Cr por quilograma de matéria seca. O Cr (III) é menos tóxico em relação ao Cr (VI), em que o principal efeito causado é a inibição do crescimento da microbiota em concentrações maiores que 0,5 mg/L (USEPA, 1978).

A toxicidade causada por Cr (VI) em bactérias foi verificada em concentrações na faixa de 1 a 12 mg/kg. No entanto, não foi verificada a toxidez por Cr (III) às bactérias em concentrações similares. Assim, concentrações de Cr (VI) acima de 1 mg/kg no solo, pode afetar processos importantes como a nitrificação (Ross et al., 1981).

O Cr, apesar de estar presente em todas as plantas, não é reconhecido a essencialidade deste elemento para os vegetais. Uma série de fatores age sobre a disponibilidade de Cr para as plantas, como pH do solo, interação com os minerais ou compostos orgânicos, que pode complexar esse elemento, tornando-o mais ou menos disponível, no entanto, quando o Cr está em forma de quelatos, torna-se mais móvel no solo. Mas, apenas uma fração do Cr que é absorvida na raiz é translocada para as demais partes da planta (Verfaillie, 1974).

Em concentrações elevadas, o Cr é tóxico para as plantas, mas não há um padrão específico de sintomas causados pela sua toxicidade. Foi relatado a inibição da germinação das sementes de mostarda causada pelo excesso de Cr (Gemmell, 1974). Os sintomas de toxicidade causada por Cr em plantas se assemelha com a deficiência de ferro, que causa clorose (Hewitt, 1953). Plantas de soja que receberam uma solução nutritiva contendo de 0 a 5 mg/L de Cr (VI), como consequência, absorveram menos cálcio, potássio, ferro, fosfato e manganês. Concentrações de 0,01 a 1 mg/L de Cr (VI) podem afetar o metabolismo do carboidrato e diminuir o teor de clorofila nos tecidos foliares dos vegetais (Turner e Rust, 1971).

Algumas culturas não são afetadas por baixas concentrações de Cr (III), mas os compostos de Cr (VI) são altamente tóxicos para a maioria das plantas, mesmo em baixas concentrações (Huffman e Allaway, 1973). Concentrações acima de 100 µg/kg na matéria seca da planta, já causa danos severos (Daves, et al., 2002). Zayed (1998) demonstrou que diferentes culturas agrícolas possuem capacidades diferenciadas para acumular Cr em seus tecidos.

Os maiores valores encontrados para Cr nos tecidos das plantas, foram nos membros da família das *Brassicaceae*. Onde, uma análise por espectroscopia de absorção de raios X, demonstrou que o Cr (VI) absorvido foi convertido a Cr (III) nos tecidos de todas as plantas analisadas, e isso já ocorreu nas raízes. A translocação de Cr (III) para a parte aérea foi extremamente dificultada, pois, o Cr (III) se liga aos compostos da parede celular das plantas. Portanto, a concentração de Cr (III) nas raízes foi 100 vezes mais elevada em relação à concentração de Cr (III) na parte aérea (Zayed, 1998).

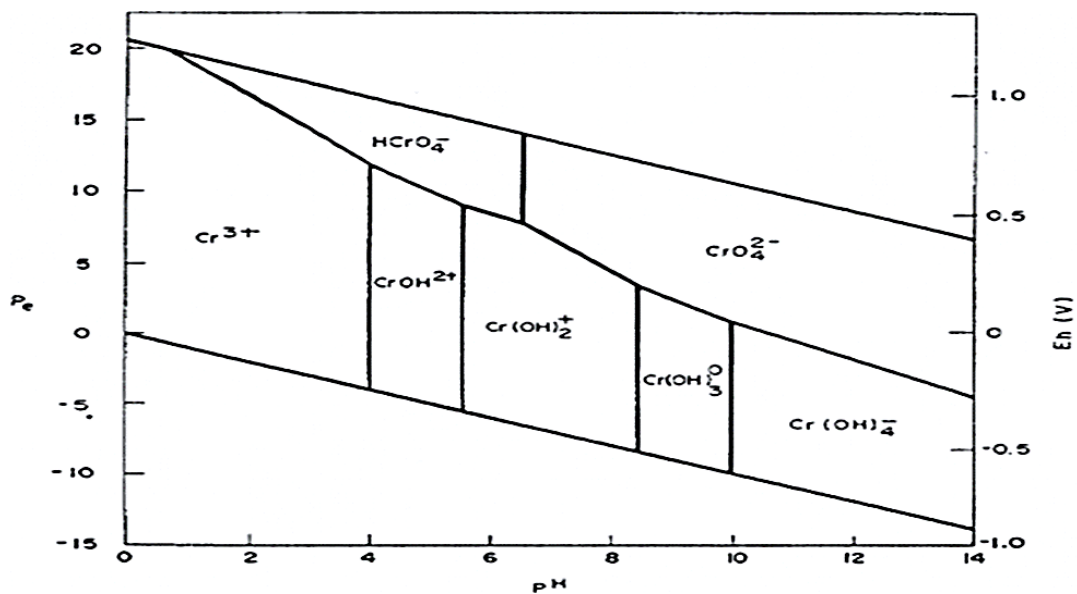
Há evidências de que o transporte de Cr (VI) no interior das plantas, é um mecanismo envolvendo carreadores de ânions como o sulfato (Cervantes et al., 2001). Outros trabalhos também sugerem que os carreadores de fosfato também transportam o Cr (VI). A redução da germinação de sementes causada pelo Cr (VI) pode ser devido ao efeito depressivo na amilase e subsequente no transporte de açúcar para o embrião. Assim, ocorre um aumento da atividade da protease, que pode contribuir para a redução da germinação (Zeid, 2001). Em sete de dez culturas analisadas, houve um maior acúmulo de Cr total, onde o tratamento recebeu Cr (VI) (Zayed et al., 1998).

## 2.5. Química do cromo no solo

Os teores de Cr nos solos do mundo estão por volta de 60 mg/kg em média, no entanto, esse teor depende do material de origem do qual o solo se originou. Como exemplo, os solos derivados serpentinito, podem conter teores de Cr acima de 100.000 mg/kg (Richard e Bourg, 1991; Kabata-Pendias, 2011). A concentração de Cr no solo pode ser determinada pela quantidade presente no material de origem, contabilizando aquela que foi adicionada pelo vento, água e atividades antrópicas, e subtraindo a quantidade que foi erodida, lixiviada e absorvida pelas plantas (Kotas e Stasick, 2000).

Em trabalho para determinar a concentração de EPTs em solos do Brasil, utilizou-se amostras dos horizontes A e B de 82 perfis de solos das diferentes regiões brasileiras, em que 27 % desses perfis foram classificados como Argissolos e 42% como Latossolos. A concentração média de Cr foi entre 20 a 42 mg/kg para 80% das amostras dos solos estudados. Ou seja, valores abaixo daqueles encontrados na literatura internacional (Fadigas et al., 2002).

A presença e disponibilidade do Cr na solução do solo sofre a influência de vários fatores como: pH, potencial redox, tipo de argilomineral, natureza da fase adsorvida, teor de matéria orgânica e a fonte do Cr. A forma predominante de Cr no solo é o Cr (III), e isso ocorre porque a redução do Cr (VI) é favorecida na maioria das condições ambientais encontradas nos solos, no entanto, o Cr (VI) pode ser encontrado em algumas condições ambientais específicas, como indicado na figura 1 (Avudainayagam et al., 2003).



**Figura 1.** Diagrama pH-pE de especiação do cromo aquoso

Fonte: Modificado de Vudainayagam (2003).

\*pH = potencial hidrogeniônico; Eh = potencial redox; V = volts

\* pE =  $-\log [e]$

\*e = elétron

A presença de Cr na solução do solo é determinada por fatores como: pH, potencial redox (Eh), tipo de argilomineral, natureza da fase adsorvida, teor de matéria orgânica e a fonte de Cr. A forma predominante no solo é Cr (III), isso ocorre porque a redução é favorecida na maioria das situações encontradas nos solos, no entanto, o Cr (VI) pode ser a espécie química predominante em algumas condições ambientais específicas, com baixa concentração de elétrons e pH ácido (fig. 1) (Avudainayagam et al., 2003).

Estudos de especiação da fase sólida, indicaram que tanto no solo natural como no contaminado, a concentração de Cr (VI) foi baixa para ambos, e a maior parte do Cr estava na fração residual. Em solos com altos teores de matéria orgânica, boa parte do Cr está na fração orgânica e na fração residual dos óxidos de ferro. Portanto, a forma trocável e solúvel de Cr em solução é baixa, indicando uma baixa mobilidade no solo. No entanto, em solos com níveis de

contaminação elevados, foi encontrado uma quantidade razoável de Cr (VI) trocável e solúvel em água, devendo se dar atenção a esse fato em relação a biodisponibilidade (Avudainayagam et al., 2003).

Estudos de especiação da fase sólida do solo, indicaram que tanto em solo natural quanto em solo contaminado, a concentração de Cr (VI) foi baixa em ambos, e a maior parte do Cr estava na fração residual. Em solos com altos teores de matéria orgânica, boa parte do Cr está na fração orgânica e na fração residual dos óxidos de ferro. Mas a forma de Cr trocável e solúvel em solução é baixa, indicando sua baixa mobilidade no solo. No entanto, em solos com altos níveis de contaminação, foi encontrada uma quantidade razoável de Cr (VI) na fração trocável e solúvel em água, devendo-se dar atenção a esse fato em relação a sua biodisponibilidade (Avudainayagam et al., 2003).

## 2.6. Sorção do cromo no solo

O termo adsorção é comumente utilizado para descrever a sorção química de elementos na solução pelas partículas do solo. No entanto, adsorção é a reação cinética baseada em leis de equilíbrio termodinâmico. A concentração de equilíbrio de um metal, pode ser descrita pelas equações de Freundlich e Langmuir (Kabata-Pendias, 2011).

Todos os componentes do solo exercem influência sobre a concentração de íons na solução do solo por precipitação e interações iônicas com superfícies sólidas, principalmente os óxidos de Fe e Mn (amorfo ou cristalino), e com menos intensidade os de Al e Si, minerais silicatados de argilas, matéria orgânica, carbonatos e fosfatos estão envolvidos na sorção de elementos traços. A matéria orgânica fixa com muita intensidade, Cu, Cr, Fe e Hg, já os minerais de argilas, fixam com muita intensidade o Fe, e com menos intensidade o Cd, Co e Ni, o Cr, Hg e Pb têm forte atração pela superfície dos sesquióxidos (Bradl, 2004).

A cinética de adsorção e dessorção de Cr (III) são importantes para determinar as formas disponíveis e solúveis de Cr (III), que podem ser oxidadas e se transformarem em Cr (VI) no solo (Avudainayagam et al. 2003). O Cr (VI) é adsorvido por grupos hidroxilas em superfícies carregadas, como as dos óxidos de Fe, Mn, Al, e argilas silicatadas como caulinita e montmorilonita (Bradl, 2004).

Sob condição alcalina ou levemente ácida, os compostos de Cr (VI) como:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , são pouco retidos na superfície da fase sólida do solo, e podem se movimentar facilmente no sentido vertical. Já o Cr (III), nessas condições, rapidamente precipita-se como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou se liga aos óxidos, e também se precipita como  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ , e também pode ser

quelado por substâncias orgânicas (Kozuh et al., 2000). Modelos sugerem que o mecanismo de sorção de Cr (VI) por óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio, ocorre por complexo de esfera externa na superfície destes componentes (Ainsworth et al., 1989).

O pH do meio controla a capacidade de adsorção, devido a sua influência nas propriedades da superfície do adsorvente e as formas iônicas do Cr na solução do solo. Os óxidos de Fe e Al são bastante comuns no ambiente e são bastante ativos na sorção de íons metálicos na faixa de pH encontrada em águas naturais. As propriedades elétricas da superfície dos óxidos são muito dependentes do pH, em meio ácido abaixo do PCZ, elas exibem cargas positiva, acima do PCZ exibem cargas negativas. Avaliando efeito do pH sobre a adsorção de Cr (VI) em diferentes óxidos de ferro e alumínio, verificou-se que adsorção máxima ocorreu no pH 5 para a hematita, pH 3 para goethita e 5,5 para alfa-alumina, e houve um decréscimo da adsorção com o aumento do pH (Ajouyed et al., 2010).

Em condições de campo, o pH do solo está sempre sujeito a variações, seja por práticas de manejo, como calagem e adubação, e causas naturais como chuvas ácidas (Xu, 2013). As variações do pH têm grande influência na adsorção de EPTs em solos de cargas variáveis. Avaliando o efeito do pH sobre a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em um Latossolo e um Argissolo, o aumento do pH causou uma maior adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$ , por que houve uma maior hidrólise de  $\text{Cu}^{2+}$  e criou mais  $\text{Cu-OH}^+$  em relação a  $\text{Cd}^{2+}$ . O aumento das cargas negativas nas superfícies dos minerais dos solos de cargas variáveis é uma das atribuições do pH sobre a adsorção de EPTs nestes solos (Xu, 2013).

A adsorção de cromato diminui com o aumento do pH em solos de cargas variáveis com a presença de óxidos de Fe/Al puros (Aide e Cumming, 1997; Jiang et al., 2008). Durante a adsorção específica, troca de ânions com hidroxilas ou água ligada à superfície de óxidos de ferro e alumínio ou coloides do solo ocorrem, e formam uma ligação de esfera interna entre o ânion e a superfície sólida, assim, as hidroxilas são liberadas na solução do solo, aumentando o pH (Xu, 2013). Desta forma, os solos com grandes quantidades de óxidos e com grande capacidade de adsorção de cromato resultam em mais hidroxilas liberadas. Isso também fornece evidência da ocorrência da adsorção específica do cromato em solos de cargas variáveis (Xu, 2013).

Ao examinar a adsorção máxima Q (mg/g), verificou-se que a goethita e alfa-alumina têm menor capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) em relação à hematita (Ajouyed et al., 2010). Contrastando os resultados do modelo de complexação de superfície, substituição por íons competitivos, mostrou-se que o Cr (VI) é mais retido do que ânions como o  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e

sua força de retenção é semelhante a do fosfato (Griffin et al., 1977). O uso espectroscopia de absorção de raios-X (XAFS) para identificar complexo de superfície sobre óxidos hidratados de Fe e Al, constatou-se que o Cr (VI) forma complexos de esfera interna mono e bidentada com a goethita, assim, pode-se esperar que Cr (VI) também forme complexo de esfera interna com óxidos de Fe e Al (Fendorf, 1995).

No entanto, a adsorção com complexo de esfera externa de Cr (VI) com oxi-hidróxido de Al (boemita) foi demonstrada, e essa adsorção é dependente do pH, e está relacionada com a protonação do  $\text{CrO}_4^{2-}$  para a forma  $\text{HCrO}_4^-$  (Aide e Cummings, 1997). Mas é possível que tanto adsorção específica e não específica de Cr (VI) ocorra, em que o tipo de solo e pH exerce grande influência na solubilidade e mobilidade do Cr (VI) no meio (Avudainayagam et al., 2003).

Os resultados mostraram que os dois processos, eletrostático e o não eletrostático, são atuantes na adsorção do cromato em dois solos. O cromato adsorvido eletrostaticamente é aquele que pode ser desorvidos por um sal neutro, como o  $\text{NaNO}_3$ , assim, a quantidade adsorvida não eletrostaticamente pode ser calculada por diferença. A quantidade de cromato não eletrostaticamente adsorvida por um Latossolo, variou de 54,3 a 60,3%, já o Argissolo, adsorveu de 43,9 a 46,2 % em diferentes concentrações de equilíbrio. Assim, verificou-se que as duas formas de adsorção contribuíram para a adsorção de cromato, sendo que o Latossolo teve maior capacidade de adsorção (Xu et al., 2013).

A adsorção e dessorção de cromato em Latossolo com pH 4,6 da província de Guangdong, China, foi maior em relação a um Argissolo de Jiagxi, China, em que isso foi atribuído aos maiores conteúdos de óxidos de ferro livre do Latossolo. Os óxidos de ferro têm alta capacidade adsorptiva do cromato, pois estes possuem cargas positivas na superfície em meio ácido (Xu, 2005).

Um fator que tem grande influência na adsorção de cátions de EPTs nos solos tropicais é a densidade de cargas nas superfícies dos coloides. Foi verificada uma forte correlação entre o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$  e a densidade de cargas das partículas de solos altamente intemperizados (Naidu et al., 1998). O grau de desenvolvimento avançado, a baixa CTC (Capacidade de Troca de Cátions), teve relação com a menor capacidade adsorptiva para  $\text{Cu}^{2+}$  e a contribuição da adsorção eletrostática em três solos originados de basalto (Zhong et al., 2010).

A matéria orgânica tem papel fundamental na adsorção de EPTs em solos de carga variável, em que, onde houve a remoção da matéria orgânica do solo, reduziu a adsorção de

$\text{Cu}^{2+}$  em até 34% e aumentou a dessorção deste elemento em solos altamente intemperizados de Haina na China, assim demonstrou-se que a matéria orgânica também aumenta a força da ligação entre o  $\text{Cu}^{2+}$  e a superfície do solo (Guo et al., 2006).

## 2.7. Mobilidade do cromo no solo

O uso do solo como meio para descartes de resíduos é uma prática comum, dentre estes, estão lodos gerados em curtumes. Assim, análises detalhadas do comportamento de elementos tóxicos como, precipitação, adsorção e mobilidade destes elementos como o cromo deve ser realizada, pois cada solo possui uma capacidade sortiva diferente, se essa for ultrapassada, esse elemento fica livre para movimentação no solo e ser lixiviado (Alcântara e Camargo, 2001).

O equilíbrio em solos pode mudar dentro de poucos centímetros, e até mesmo milímetros, tanto no sentido horizontal, quanto no vertical. Portanto, este equilíbrio é local, e pode variar em diferentes locais do solo. Devido à natureza dinâmica do solo, ocorrem diversos fenômenos físicos e químicos como, precipitação, dissolução e alguns minerais amorfos podem não estar sob as condições de equilíbrio. Mecanismos da mobilidade de elementos traços no solo têm sido amplamente estudados recentemente, e uma série de modelos são propostos para simular e prever o comportamento destes elementos no ambiente terrestre (Kabata-Pendias, 2011).

Em experimento simulando a lixiviação de Cr em solo contaminado, verificou-se que o pH exerceu um importante papel no processo de retenção de Cr (VI) no solo. O Cr lixiviado na faixa de pH menor 2,5 ficou abaixo do limite de detecção do método (0,01 mg/l), entre pH 2,5 e 4,5 aumentou, e alcançou a mobilidade máxima no pH 4,5, e permaneceu constante no pH entre 4,5 e 12 (Weng et al., 1994).

Ao estudar a mobilidade de Cr (VI) em solo com (pH = 6,7), e em um solo ácido (pH = 4,2), constatou-se que no solo com pH neutro, depois de 3 semanas a maior parte do Cr (VI) foi removido pela água lixiviada. Mas no solo ácido, a redução do Cr (VI) foi mais acentuada, e, aproximadamente, mais da metade adicionada ficou adsorvida ou na forma lábil. Esse fato chama atenção para uma potencial lixiviação de Cr (VI) em solos alcalinos (Bloomfield e Pruden, 1980).

## 2.8. Oxidação e redução do cromo no solo

Oxidação do Cr (III) para Cr (VI) representa um perigo ambiental, porque uma espécie não tóxica é transformada em uma espécie tóxica para plantas e mamíferos. Óxido de manganês é um dos oxidantes naturais do Cr (III) que ocorre no ambiente. A adsorção do Cr (III) pelos óxidos de manganês pode ser o primeiro passo para a oxidação, estes óxidos geralmente se acumulam na superfície das argilas e óxidos de ferro em um meio com potencial redox elevado (Avudainayagam et al., 2003).

A redução de Cr (VI) para Cr (III) nos solos pode acontecer através de reações redox com formas inorgânicas em meio aquoso, transferência de elétrons nas superfícies dos minerais e reações com substâncias orgânicas, como carboidratos e proteínas ou substâncias húmicas da matéria orgânica do solo. Sendo as substâncias húmicas um dos principais constituintes da fração orgânica em maior parte dos solos, e é uma fonte de elétrons para redução do Cr (VI). As pesquisas têm demonstrado que os solos com matéria orgânica mais elevada, têm maior capacidade de reduzir o Cr (VI). Sendo que este pode ser reduzido espontaneamente na presença da matéria orgânica, em valores de pH um pouco abaixo ou acima do neutro (Kozuh, Stupar, Gorenc, 2000).

A redução de Cr (VI) pode gerar dois produtos: Cr (III) ligado a compostos orgânicos ou Cr precipitado na forma de hidróxidos  $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}(\text{OH})_3$  (Fendorf et al., 2004). Mas a redução por moléculas orgânicas pode formar organocomplexos de Cr (III) solúveis. A formação de complexos orgânicos com o Cr pode modificar o seu comportamento no solo. No entanto, o efeito dominante da matéria orgânica do solo (MOS) sobre o Cr (VI), é sua redução a Cr (III). Como foi evidenciado pela adição de lodo de esgoto em solo argiloso e outro arenoso e pH 6.1, que aumentou a concentração de Cr (III) ligado à MO (Kabata-Pendias, 2011).

Minerais com manganês (Mn) em sua composição possuem uma grande área superficial, com cargas negativas em meio extremamente ácido. Essas propriedades estão associadas à grande capacidade adsortiva destes minerais, principalmente de EPTs, e o Cr (III) pode ser oxidado a Cr (VI) na presença de  $\text{Mn}^{4+}$ , onde este age como um oxidante e é reduzido à  $\text{Mn}^{2+}$  (Mackenzie, 1977). O Cr (III) pode ser oxidado principalmente por  $\text{Mn}^{4+}$ , de acordo com a reação a seguir:  $\text{Cr (III)} + 1,5\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCrO}_4^- + 1,5\text{Mn}^{2+} + \text{H}^+$ , essa reação é mais efetiva na faixa de pH entre 4,5 e 6 (Stepniewska et al., 2004).

Avaliando o efeito do solo e adição de óxido de manganês sobre a oxidação do Cr (III), verificou-se que o solo afetou de forma negativa a oxidação do Cr, e isso foi mais visível no



solo Hístico, em que a matéria orgânica atuou favorecendo a redução do Cr (VI) e não foi detectada a oxidação do Cr (III) (Stepniewska et al., 2004).

O Cr (VI) aquoso pode ser reduzido a Cr (III) quando ele interage com sólidos contendo  $\text{Fe}^{2+}$  e também quando esse é adsorvido em superfícies contendo magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ). O fato de  $\text{Fe}^{2+}$  aquoso e  $\text{Fe}^{2+}$  na forma sólida prevalecer sob condições de ausência de oxigênio, pode afetar quimicamente o Cr (VI) nessas condições (Fendorf e Guangchao, 1996).

O  $\text{Fe}^{2+}$  é reconhecido como um dos principais doadores de elétrons para redução do Cr (VI) em solos alagados com menos de +100mV. O papel do  $\text{Fe}^{2+}$  é especialmente importante quando a atividade biológica é limitada. Suportando essa hipótese, foi observado que sob condição média de redução, o  $\text{Fe}^{2+}$  foi o principal redutor de Cr (VI) em areias e cascalho de um aquífero suboxidado (Fendorf e Guangchao, 1996).

Já o processo de oxidação de Cr (III) a Cr (VI) ocorreu quando um Latossolo Roxo com teor de óxidos de manganês de 191,71 mg/kg foi incubado em condições controladas (Aquino Neto e Camargo, 2000).

## 2.9. Normas ambientais no Brasil quanto ao elemento cromo no solo e na água

O modelo de desenvolvimento adotado no Brasil sob comando do regime militar, foi caracterizado como um dos maiores receptores das indústrias poluentes do Hemisfério Norte, em razão do desenvolvimento de uma consciência ambiental daqueles países. Com a informação tomando força, tendo grande influência no desenvolvimento tecnológico no fim dos anos 70, esse modelo começa a se mostrar insustentável e a declinar, onde os recursos naturais perdem o seu valor, e há um aumento da intolerância à poluição (Camargo e Berton, 2013).

Uma substância química ou material, quando encontrados fora do seu local de origem, em concentrações maiores que os naturais como resultado da atividade humana, vindo a provocar danos, ou comprometer o funcionamento fisiológico de um organismo qualquer, recebe a definição de poluente, ao contrário de contaminante, pois esse último, pode não causar efeitos deletérios aos organismos. A capacidade do poluente em causar danos, é uma característica própria de cada espécie química. A exposição do indivíduo ou órgão ao poluente pode representar um risco potencial ou perigo ao receptor (Guilherme et al., 2002).

O solo é componente chave do ecossistema, exercendo grande influência sobre a composição das plantas e alimentos, águas superficiais e subterrâneas. Ele é capaz de reter em seus constituintes, quantidades elevadas de poluentes, que ao passarem por transformações,

podem causar danos irreversíveis. Normalmente, as atividades geradoras de danos acontecem em longo prazo, mas sempre com severidade, então, é necessário que se tenha todo o conhecimento possível a respeito do problema para buscar a melhor solução (Camargo e Berton, 2013).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) lançou a Resolução nº 420, em que preconiza que o solo deve ser protegido de forma preventiva para garantir e manter sua funcionalidade, ou corrigi-la, visando recuperá-la, utilizando ações compatíveis com as previstas em normas vigentes (Conama, 2009).

Assim, a avaliação da presença de substâncias químicas no solo deve ser feita com base em três valores orientadores: valor de referência de qualidade (VRQ), valor de prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). Esses valores de referência são utilizados em ações de prevenção da poluição do solo, áreas contaminadas e água subterrânea. Eles devem ser utilizados para monitoramento e controle de substâncias químicas no solo, e quando os valores são ultrapassados, a atividade exercida na área deve passar por análises. Sendo que, os responsáveis pela disposição da substância no local devem fazer o monitoramento e avaliação dos impactos, assim como, têm o dever de tomar medidas para a interrupção dos danos e recuperação da qualidade da área (CONAMA, 2009).

No Brasil, o valor de prevenção para Cr total no solo é de 75 mg/kg, e os valores de investigação em área agrícola são de 150mg/kg, residencial 300 mg/kg e industrial 400 mg/kg de solo, (Conama, 2009). Assim como no Brasil, em Minas Gerais o VP (Valor de Prevenção) estabelecido para Cr total é de 75 mg/kg, o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) segue o valor orientador da CETESB, até que o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) estabeleça valores específicos para Minas Gerais (COPAM, 2010).

Marques (2016), em trabalho para definir o valor de prevenção para Cr no estado de Minas Gerais, utilizando solos representativos do estado, encontrou um valor de 292 mg/kg. Mostrando nesse trabalho que apesar das culturas absorverem o Cr, grande parte desse Cr fica retido nas raízes. Lembrando que o valor de prevenção do estado para Cr é de 75mg/kg.

Tabela 1. Padrões e valores orientadores para o cromo (Cr) no solo.

| <b>Meio</b>                    | <b>Concentração</b>  | <b>Comentário</b>   | <b>Referência</b>  |
|--------------------------------|--|---|--|
| <b>SOLO</b><br><br>Cromo total | 75 mg/kg*<br>150 mg/kg*<br>300 mg/kg*<br>400 mg/kg*<br>40 mg/kg* | Valor de Prevenção<br>VI cenário agrícola-APMax<br>VI cenário residencial<br>VI cenário industrial<br>VRQ | CONAMA 420/2009 e<br>Valores orientadores para<br>solo e água subterrânea<br>no Estado de São Paulo-<br>CETESB- DD<br>125/2021/E |
| Cromo hexavalente<br>[Cr (VI)] | 0,4 mg/kg*<br><br>3,2 mg/kg*<br><br>10 mg/kg*                    | VI cenário agrícola<br><br>VI cenário residencial<br><br>VI cenário industrial                            | Valores orientadores para<br>solo e água subterrânea<br>no Estado de São Paulo-<br>CETESB- DD<br>125/2021/E                      |

Fonte: Tabela adaptada da Cetesb (2012). (Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental)

Resolução CONAMA 420/2009, alterada pela Resolução CONAMA nº 460/2013; Resolução CONAMA nº 357, alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009 e nº 430, de 2011 e complementada pela Resolução nº 393, de 2007;

\*Peso seco;

APMax = Área de Proteção Máxima; VI = Valor de Investigação (CONAMA); Valor de intervenção (CETESB); VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo; VRQ = Valor de referência de qualidade para o Estado de São Paulo.

**OBJETIVO GERAL**

Estudar a influência das características físicas e químicas de solos tropicais no comportamento do cromo hexavalente Cr (VI), e contribuir para formular uma legislação ambiental condizente com a realidade no que diz respeito ao Cr (VI) no território brasileiro.

### **HIPÓTESES**

- O elevado conteúdo de óxidos de Fe/Al presente nos solos tropicais, aumenta sua capacidade de adsorção do Cr (VI).
- A quantidade de Cr (VI) hexavalente adsorvida pode ser superestimada devido ao processo de redução do Cr (VI).
- A matéria orgânica aumenta a capacidade do solo em reduzir o Cr (VI) para Cr (III).
- A maior parte do Cr (VI) é instantaneamente reduzido quando em contato com o solo.

**REFERÊNCIAS**

AJOUYED, O.; HUREL, C.; AMMARI, M.; ALLAL, L. B.; MARMIER, N. Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. **Journal of Hazardous Materials**. [United States of America], v. 174, n. 1, p. 616-622, 2010.

AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de cromo em alface cultivada em dois latossolos tratados com CrCl<sub>3</sub> e resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. [Viçosa], v. 24, p. 255-235, 2000.

AINSWORTH, C. C., GIRVIN, D. C., ZACHARA, J. M., & SMITH, S. C. Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution. **Soil Science Society of America Journal**. [United States of America], v. 53, n. 2, p. 411-418, 1989.

AVUDAINAYAGAM, S. et al. Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites. In: **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. [Springer New York], p. 53-91, 2003.

BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Chromium. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**. [England; Wales], v. 37, n. 2, p. 173-194, 1999.

BARTLETT, R. J.; KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms. **Journal of Environmental Quality**. [Madison], v.5, n.4, p.383-386,1976.

BARTLETT, R.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**. [Madison], v. 8, n. 1, p. 31-35, 1979.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**. [Denmark], v. 277, n. 1, p. 1-18, 2004

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. Soil chemistry New York: John Wiley, 1979. 329p.

CAMARGO, O. A.; BERTON, R. S. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) (2013). Resíduos Industriais e Poluição: Uma Visão Edafológica: O desafio de definir valores de referência. **Boletim Informativo**. [Viçosa], ISSN 1981-979X, 38, (01), janeiro-abril de 2013.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. [São Paulo] Cetesb, 2022. [Cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cromo.pdf](http://Cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cromo.pdf)

COHEN, M. D., KARGACIN B., KLEIN, C. B., COSTA M. Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. **Critical Reviews in Toxicology**. [England & Wales], 23, 255–281, 1993.

COPAM; CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS - CERH/MG. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG. [Belo Horizonte], nº 02, de 08 de setembro de 2010.

DOISY, R. J. et al. Chromium metabolism in man and biochemical effects. **Trace elements in human health and disease**. [Netherlands], v. 2, p. 79-104, 2013.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B. D.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. D.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**. [São Paulo], 61, 151-159, 2002.

FENDORF, S. E.; GUANGCHAO, L. Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. **Environmental Science & Technology**. [Washington, USA], v. 30, n. 5, p. 1614-1617, 1996.

FENDORF, S., EICK, M. J., GROSSL, P.; SPARKS, D. L. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. **Environmental science & technology**. [Washington, USA], v. 31, n. 2, p. 315-320, 1997.

FENDORF, S., LA FORCE, M. J., & LI, G. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. **Journal of Environmental Quality**. [Madison], v. 33, n. 6, p. 2049-2055, 2004.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle size analysis by hydrometer: a simplified method for routine textural analysis and a sensitivity test of measurement parameters. **Soil Science Society of America Journal**. [United States], v. 43, n. 5, p. 1004-1007, 1979.

GOMEZ, V.; CALLAO, M. P. Chromium determination and speciation since 2000. **Trac Trends in Analytical Chemistry**. [Netherlands], v. 25, n. 10, p. 1006-1015, 2006.

GRIFFIN, R. A.; AU, H. N. K.; FROST, R. R. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. **Journal of Environmental Science & Health Part A**. [England], v. 12, n. 8, p. 431-449, 1977.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas. **SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS**. [Belo Horizonte], 5, 30-55, 2002.

HEWITT, E. J. Metal interrelationships in plant nutrition. I. Effects of some metal toxicities on sugar beet, tomato, oat, potato, and marrow stem kale grown in sand cultures. **Journal of Experimental Botany**. [England], v. 4: 59-64, 1953.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**. [Netherlands], v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

BARTLETT, R; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**. [Madison, USA], v. 8, n. 1, p. 31-35, 1979.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. [Boca Raton, USA], CRC press, 2011.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental pollution**. [United Kingdom], v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.



KOZUH, N.; STUPAR, J.; GORENC, B. Reduction and oxidation processes of chromium in soils. **Environmental science & technology**. [United States], v. 34, n. 1, p. 112-119, 2000.

LEE, C. R. et al. Nasal septum perforation of welders. **Industrial health**. [Japan], v. 40, n. 3, p. 286-289, 2002.

MCKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Soil Research**. [Australia], v. 18, n. 1, p. 61-73, 1980.

Marques, É. A. (2016). Determinação do valor de prevenção para cromo em solos do estado de Minas Gerais. **HOLOS**. [Rio Grande do Norte], v. 4, p. 142-152, 2016.

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

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**. [Netherlands], v. 20, n. 1, p. 5-9, 1998.

NASCIMENTO C.W.A.; BIONDI, C.M. Teores orientadores de qualidade do solo em estados do Nordeste: O desafio de definir valores de referência. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. Boletim Informativo. [Viçosa], ISSN 1981-979X, 38, (01), Janeiro - abril de 2013.

NRIAGU, J.O. Human influence on the global cycling of trace metals. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. [USA], v. 82, n. 1-2, p. 113-120, 1990. Oxford University Press, 1994. 406p.

PECHOVA, A.; PAVLATA, L. Chromium as an essential nutrient: a review. **Veterinarni Medicina**. [Czech Republic-Prague], v. 52, n. 1, p. 1, 2007.

QUEIROZ, M. T. A., VEADO, M. A. R.; MENEZES, M. Â.; AMARAL, M. Â. Environmental Pollution in Piracicaba Basin, Minas Gerais State, Steel Valley, Brazil. In: **International Nuclear Atlantic Conference**. 2007, [Santos]. International Nuclear Atlantic Conference, 2007.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, [United Kingdom], v. 25, n. 7, p. 807-816, 1991.

ROBERTS, K. R.; MARZLUF, G. A. The specific interaction of chromate with the dual sulfate permease systems of *Neurospora crassa*. **Archives of biochemistry and biophysics**. [United States], v. 142, n. 2, p. 651-659, 1971.

SPARKS, D. L. Kinetics of Ionic Reactions in Clay Minerals and Soils. **Advances in Agronomy**. [United States], v. 38, p. 231-266, 1986.

SUZUKI, Y.; FUKUDA, K. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung. **Archives of toxicology**. [Germany], v. 64, n. 3, p. 169-176, 1990.

TURNER, M. A.; RUST, R. H. Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. **Soil Science Society of America Journal**. [United States], v. 35, n. 5, p. 755-758, 1971.

UNCETA, N. et al. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. **Analytical and bioanalytical chemistry**. [Germany], v. 397, n. 3, p. 1097-1111, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. (1995) Chromium, Hexavalent (Colorimetric), Method 7196A, in: Test Methods for Evaluating Solid Waste-Physical/Chemical Methods, SW-846, update 3. U.S. Government Printing Office, Washington.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1984). Health effects assessment for hexavalent chromium. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria, EPA/540/1-86-019 [United States, Cincinnati], updated 1998.

WHO (World Health Organization), **Guidelines for Drinking Water Quality**, 2nd. Edition.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chromium**. [Geneva], 1988. (Environmental health criteria, 61).

XIAO, W.; ZHANG, Y., LI, T.; CHEN, B.; WANG, H.; HE, Z.; YANG, X. Reduction kinetics of hexavalent chromium in soils and its correlation with soil properties. **Journal of environmental quality**. [United States] v. 41, n. 5, p. 1452-1458, 2012.

ZACHARA, J. M. et al. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. **Soil Science Society of America Journal**. [United States], v. 53, n. 2, p. 418-428, 1989.

## 5. SEGUNDA PARTE: ARTIGOS

### 6. ARTIGO 1: SORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE Cr (VI) SOB DIFERENTES TEMPOS DE AGITAÇÃO, pH E FORÇA IÔNICA DA SOLUÇÃO DE CONTATO EM SOLOS TROPICAIS

João Paulo Carneiro<sup>1</sup>; Bruno Teixeira Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Lavras, Department of Soil Science, 37200-900 Lavras, Minas Gerais, Brazil

#### RESUMO

O cromo hexavalente Cr (VI) é uma espécie química altamente tóxica para humanos e animais. No entanto, é instável no ambiente, sendo rapidamente reduzido a cromo trivalente Cr (III), principalmente devido à ação de compostos orgânicos. O comportamento do Cr (VI) nos solos de ambientes tropicais, ainda não está totalmente elucidado, como já foi amplamente estudado em solos de clima temperado. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de Cr (VI) nos horizontes A e B de solos que mais ocorrem no Brasil. Foram utilizadas amostras das camadas superficiais subsuperficiais de quatro Latossolos, um Argissolo e um Cambissolo com atributos físicos e químicos contrastantes. O experimento foi conduzido em batelada com doses crescentes de Cr (VI). O pH da solução de contato variou de 4 a 6, e o tempo de contato com a solução foi de 0,5, 4 e 24 horas. A força iônica (FI) da solução de fundo foi de 15 e 45 mmol/L. Os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir, onde se obteve a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) de Cr (VI) para cada solo. O meio ácido e a menor FI, favoreceram a adsorção de Cr (VI) nos solos em geral. Os solos com elevados teores de óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), como os Latossolos, absorveram o Cr (VI) intensamente nos períodos iniciais de contato com a solução de Cr (VI). O solo com maior  $q_{max}$ , foi o Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), que adsorveu 3000 mg/kg de Cr (VI) no pH 4, FI 15 mmol/L e agitando por quatro horas. O aumento do pH e da FI reduziu a  $q_{max}$  dos solos pela metade. E com o aumento do tempo de contato com a solução para 24 horas, aumentou significativamente a adsorção de Cr (VI) pelos argilominerais dos respectivos solos. Portanto, esse aumento da adsorção se deve, principalmente, à atividade dos óxidos de ferro e de alumínio em conjunto com a matéria orgânica do solo (MOS). Pois, foi observado, que, as camadas de solos que possuem uma constituição mineralógica semelhante às demais, mas contém uma um teor de MO mais elevado, adsorveu uma maior quantidade de Cr (VI) em relação àquelas que possuem um menor teor de

MO. Esse fato, reforça a ideia de que a MO atua, não absorvendo o Cr (VI), mas sim o reduzindo a Cr (III).

**PALAVRAS-CHAVE:** Elemento tóxico. Solos intemperizados. Óxido de ferro; Comportamento de cromo hexavalente. Adsorção de cromo hexavalente. Poluição do solo.

**ABSTRACT**

Hexavalent chromium Cr (VI) is a chemical species highly toxic to humans and animals. Cr (VI) in soils is a very unstable element, being rapidly reduced mainly by organic compounds. The behavior of Cr (VI) in soils in the tropical environments still not fully understood as the soils of the temperate climates regions. The objective of this work was to evaluate the adsorption of Cr (VI) in horizons A and B of representative soils of Brazil. Samples of the sub and superficial layers of four Oxisols, an Argisol and a Cambisol with contrasting physical and chemical attributes were used. The experiment was conducted in batch with the increasing doses of Cr (VI). The pH of the solution varied from 4 to 6, and the time of contact with the solution varied from 0.5 to 24 hours and also varying the ionic strength (IS) of the bottom solution. The data were adjusted to the Langmuir model, where the maximum Cr (VI) adsorption capacity ( $q_{max}$ ) was obtained for each soil. The acidic pH and the lower IS favored the adsorption of Cr (VI) in soils in general. The soils with high levels of iron (Fe) and aluminum (Al) oxides as in Oxisols, adsorption occurred intensely in the initial contact period with the Cr (VI) solution. The soil with the highest  $q_{max}$  of Cr (VI) was the dystrophic Red Latosol (LVdf), which adsorbed up to 3000 mg/kg of Cr (VI) at pH 4, IS 15 mmol/L and with four hours of contact with the Cr (VI) solution. The increase of the pH and IS reduced by half the  $q_{max}$  of soils in general. With the increase of the agitation time to 24 hours, there was a significant increase in the adsorption of Cr (VI) by the soils. However, this increase in adsorption is due to the activity of oxides in conjunction with the organic matter of the soil (OMS), as the reduction process must have occurred in an intense way, mainly in the superficial layers of the soils.

**KEYWORDS:** Tropical soils. Iron oxide. Hexavalent chromium behavior in soil. Adsorption phenomenon. Reduction process in soil. Soil pollution.

## 6.1. INTRODUÇÃO

O cromo (Cr) pode ser encontrado no meio ambiente, principalmente nos estados de oxidação +3 e +6. Sua estrutura eletrônica complexa contribui para o alto potencial de toxicidade para os seres vivos, mas, se converte facilmente em diferentes estados de oxidação mais estáveis (Prado et al., 2016). Sua forma hexavalente Cr (VI) pode ser até 100 vezes mais tóxica que a forma trivalente Cr (III). É carcinógeno para humanos, causando efeitos deletérios no processo de transcrição do DNA, mutações cromossômicas e danos celulares irreversíveis (OMS, 1988; Hori et al., 2015; Shahid et al., 2017; Ashraf et al., 2017).

A poluição causada pelo Cr (VI) é resultado do lançamento no meio ambiente de compostos contendo esse elemento, gerados em diversos processos industriais e de mineração, causando sérios problemas no solo, reservatórios de água subterrânea e aterros sanitários (Hori et al., 2015). O comportamento do Cr (VI) no solo é bastante diferente do Cr (III) em relação à sorção, biodisponibilidade, absorção e translocação para a parte aérea das plantas.

O Cr (VI) é encontrado na forma de oxiânions ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), que possuem alta solubilidade, podendo ser facilmente lixiviados para o lençol freático (Gu et al., 2017). Propriedades físico químicas do solo, como: pH, capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica, estado de oxidação e mineralogia, governam o comportamento do Cr (VI) no solo (Choppala et al., 2018).

Estudos mostraram que as reações que mais influenciam o comportamento dos EPTs (Elementos Potencialmente Tóxicos) no solo são os fenômenos de adsorção, dessorção e precipitação, ditando o movimento e a disponibilidade desses elementos no ambiente (Jiang et al., 2008; Jiang et al., 2012). Portanto, aumentar a adsorção de Cr (VI) no solo é uma forma eficiente de diminuir a sua mobilidade, prevenir ou reduzir os riscos de contaminação do solo e da água (Choppala et al., 2018).

Atualmente, existem poucos trabalhos científicos sobre a química de Cr (VI) em solos das regiões tropicais e subtropicais. As informações sobre esse assunto ainda são muito limitadas, principalmente, em relação ao Cr (VI). No entanto, há uma série de trabalhos científicos que mostram a sorção de Cr (VI) em óxidos de Fe e Al sintéticos puros, que são os principais constituintes minerais dos solos altamente intemperizados (Jiang et al., 2008).

O pH do solo influencia a solubilidade e a química dos metais na superfície coloidal do sistema de solo/solução. O efeito do pH na adsorção de EPTs por minerais de argila tem sido objeto de estudo de vários autores. A variante (pH), é considerada uma das principais

determinantes na adsorção de cátions ou ânions pelos óxidos minerais que estão presentes no solo (Bradl, 2004).

Em um estudo com ferrihidrita sintética (amorfa) e  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou que esses óxidos são bastante eficazes na adsorção de cromato em valores de pH variando de ácido a neutro. Isso é devido, principalmente, por esses minerais possuírem um elevado ponto de carga zero (PCZ). Devido à influência do pH na superfície dos oxihidróxidos e espécies de Cr (VI) em meio ácido ( $\text{pH} < \text{PCZ}$ ), as cargas das superfícies se tornam positivas, em meio básico ( $\text{pH} > \text{PCZ}$ ) exibem cargas negativas. Assim, em meio ácido, os óxidos de Fe/Al amorfos e cristalinos apresentam alta afinidade com o Cr (VI) (Ajouyed et al., 2010).

Estudos anteriores em solos de carga variável para elucidar os mecanismos envolvidos na adsorção de Cr (VI) mostraram que, tanto a adsorção específica quanto a eletrostática contribuíram para o processo de adsorção. No entanto, o efeito da FI na adsorção de Cr (VI) em solos de carga variável não é bem compreendido. Estudos indicaram que uma variação no potencial do plano de adsorção causada pela variação do FI (Força Iônica) da solução do solo foi a principal responsável pela mudança na adsorção de arseniato e fosfato em solos de carga variável (Jiang et al., 2012).

A adsorção de arseniato e fosfato pelos óxidos de Fe/Al, que são os principais constituintes minerais dos solos de carga variável, não foi afetada pela mudança da FI quando o pH estava próximo ao ponto isoelétrico do solo. Também foi relatado, que a adsorção específica foi pouco afetada pelo aumento da FI, enquanto a adsorção não específica diminuiu, uma das causas pode ser a adsorção competitiva (Renkou et al., 2009).

Portanto, pode ser que a adsorção de cromato se comporte de forma semelhante ao fosfato e arseniato, quando o pH e a FI sofrem variação (Jiang et al., 2012; Renkou et al., 2009). Na maioria dos casos, os ensaios para verificar a disponibilidade desses elementos para as plantas e organismos do solo ainda são escassos, principalmente, em relação aos ecossistemas ambiente tropicais.

Desse modo, conhecendo sobre a instabilidade do Cr (VI) no ambiente, o tempo de permanência em contato com os constituintes minerais e orgânicos do solo, pode ser uma variável que influencia a adsorção e retenção deste elemento na fase sólida do solo. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência de diferentes valores de pH, tempo de contato com a solução e a força iônica da solução (FI) na adsorção de Cr (VI) em solos de ambientes tropicais.



## 6.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 6.2.1. Solos Utilizados

Foram utilizadas amostras das camadas superficiais dos solos (horizonte A) e subsuperficial (horizonte B) coletadas no campus da Universidade Federal de Lavras (UFLA) em Lavras, Minas Gerais. O clima local é o Cwa, segundo a classificação de Köppen, com verões quentes e úmidos e invernos frios e secos. A temperatura média nos meses mais frios é de 17 °C, e 23 °C nos meses mais quentes do ano (Lima Júnior et al., 2012). Com uma precipitação média anual de 1.529 mm (Dantas, Carvalho, Ferreira, 2007). Os seis solos utilizados para realização do trabalho, são classificados segundo os critérios da Embrapa (2013) e Santos et al. (2015) a seguir: Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Cambissolo Háplico distrófico típico (CXbd), Latossolo Vermelho ácrico (LVw), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distrófico húmico (LVdh).

### 6.2.2. Caracterização Física e Química

As amostras foram secas ao ar e passadas por uma peneira com malha de 2 mm. Foram determinados os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos (Tabela 1). O pH foi determinado em água,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  extraídos com KCl 1 mol/L.  $\text{H} + \text{Al}^{3+}$  por extrator SMP (Shoemaker, 1961). O K, P, Fe, Mn, Zn e Cu disponíveis foram extraídos com solução de Mehlich-1 (Mehlich, 1953). O carbono orgânico foi determinado por oxidação com dicromato de potássio em meio ácido.

Usando as amostras de solo com tamanhos de partícula menores que 150  $\mu\text{m}$  para produzir pastilhas prensadas (3,4 cm de diâmetro e 0,7 cm de espessura), usando uma prensa hidráulica, aplicando 2 ton/cm<sup>2</sup>. Cada pastilha foi obtida pela mistura de 9,0 g de solo mais 1,0 g de cera Hoechst Micropó C (Merck). As pastilhas foram analisadas usando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) Bruker (Kennewick, WA, EUA) Modelo S8 Tiger de 4 kW. As condições operacionais foram: (i) tensão do tubo de raios X Rh (máximo de 60 kV) com janela de Be75  $\mu\text{m}$ ; (ii) cristais do analisador XS-55, PET, LiF (200): 20–60 kV, 5–170 mA e 4 kW.

As análises foram realizadas usando o método Bruker® Quant-Express. Para este método utiliza-se uma pastilha padrão para calibragem do aparelho, após a calibração interna, verificou-se as seguintes recuperações (%) foram encontradas: Na<sub>2</sub>O (99), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99), SiO<sub>2</sub> (100), SO<sub>3</sub> (98), Cl (104), K<sub>2</sub>O (100), CaO (100), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (114), SrO (98) e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98). Para

aquisição dos dados espectrais, processamento, identificação e quantificação dos elementos, foi usado o software Spectraplus (modo Geo-quant). A textura (argila, silte e areia) foi determinada pelo método da pipeta (Day, 1965).

**Tabela 1.** Propriedades químicas e mineralógicas dos solos utilizados.

| Solo                                   | PVAd  |       | CXbd  |       | LVw   |       | LVdh  |       | LVA   |       | LVdf  |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | A     | Bt    | A     | Bi    | A     | B     | A     | B     | A     | B     | A     | B     |
| <b>pH</b>                              | 5,4   | 5,3   | 5,8   | 5,1   | 4,2   | 4,5   | 5,6   | 5,2   | 4,7   | 4,8   | 5,8   | 5,6   |
| <b>K (mg/kg)</b>                       | 35,3  | 6,7   | 100,5 | 28,1  | 38,3  | 9,25  | 46,6  | 11    | 39,5  | 5,84  | 61,2  | 5,5   |
| <b>P (mg/kg)</b>                       | 2,29  | 0,78  | 3,99  | 5,08  | 2,15  | 0,67  | 2,63  | 0,69  | 3,83  | 0,55  | 1,69  | 0,39  |
| <b>Ca (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>       | 2,96  | 0,24  | 3,99  | 0,96  | 0,28  | 0,14  | 3,64  | 1,11  | 1,74  | 0,27  | 3,99  | 0,25  |
| <b>Mg cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>        | 0,75  | 0,11  | 1,05  | 0,13  | 0,1   | 0,1   | 1,18  | 0,31  | 0,35  | 0,1   | 3,89  | 0,34  |
| <b>Al (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>       | 0,15  | 0,33  | 0,12  | 0,78  | 1,97  | 0,44  | 0,08  | 0,67  | 1,01  | 0,48  | 0,08  | 0,035 |
| <b>H+Al (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>     | 3,8   | 3,42  | 3,35  | 4,78  | 14,99 | 6,45  | 4,52  | 6,47  | 9,96  | 3,64  | 4,08  | 2,27  |
| <b>Zn (mg/kg)</b>                      | 0,74  | 0,45  | 1,68  | 1,2   | 0,65  | 0,38  | 2,11  | 0,42  | 1,25  | 0,24  | 1,8   | 0,51  |
| <b>Fe (mg/kg)</b>                      | 92,6  | 26,8  | 67,6  | 2,01  | 167   | 51,9  | 76,7  | 72,7  | 237   | 55,3  | 24,6  | 35,2  |
| <b>Mn (mg/kg)</b>                      | 145   | 8,8   | 54,7  | 5,9   | 7,8   | 4,16  | 49,1  | 13,13 | 34    | 11,3  | 179   | 12    |
| <b>Cu mg/kg)</b>                       | 1,16  | 0,95  | 0,58  | 20,3  | 2,28  | 1,53  | 0,66  | 0,47  | 2,73  | 2,19  | 2,19  | 3,9   |
| <b>SB (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>       | 3,8   | 0,37  | 5,21  | 1,2   | 0,48  | 0,36  | 5,12  | 1,44  | 2,19  | 0,385 | 8,04  | 0,61  |
| <b>t (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>        | 3,93  | 0,7   | 5,3   | 2,01  | 2,46  | 0,82  | 5,21  | 2,11  | 3,2   | 0,86  | 8,12  | 0,64  |
| <b>T (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>        | 7,7   | 3,8   | 8,5   | 5,93  | 15,48 | 6,6   | 9,52  | 7,92  | 12,16 | 4,02  | 12,12 | 2,87  |
| <b>V (%)</b>                           | 49,04 | 9,51  | 61,38 | 20,31 | 3,12  | 5,5   | 53,8  | 18,4  | 18,1  | 9,5   | 66,4  | 21,17 |
| <b>m (%)</b>                           | 3,31  | 47,44 | 1,78  | 40,15 | 80,29 | 56,96 | 1,63  | 31,63 | 31,52 | 55,51 | 1,04  | 5,52  |
| <b>MO (dag/kg)</b>                     | 2,66  | 0,83  | 3,03  | 1,78  | 3,98  | 2,38  | 3,69  | 1,87  | 3,88  | 1,02  | 4,52  | 1,5   |
| <b>P-rem (mg/kg)</b>                   | 34,17 | 12,7  | 41,93 | 22,64 | 15,55 | 9,28  | 24,21 | 18,08 | 24,55 | 15,15 | 18,05 | 2,77  |
| <b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>             | 40,41 | 27,2  | 41,33 | 42,55 | 20    | 14,1  | 34,72 | 32,61 | 31,65 | 29,84 | 18,71 | 15,92 |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | 18,82 | 30,2  | 21,46 | 22,05 | 27,02 | 29,93 | 22,39 | 25,53 | 23,72 | 26,75 | 26,05 | 29,56 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | 6,09  | 11,3  | 3,54  | 3,13  | 26,55 | 30,66 | 5,63  | 6,34  | 13,92 | 14,81 | 24,66 | 27,96 |
| <b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>             | 1,12  | 1,07  | 0,58  | 0,54  | 1,97  | 2,06  | 0,97  | 1,01  | 1,76  | 1,58  | 1,61  | 1,66  |
| <b>K<sub>2</sub>O (%)</b>              | 0,22  | 0,15  | 0,26  | 0,28  | 0,07  | 0,03  | 0,1   | 0,09  | 0,14  | 0,13  | 0,07  | 0,04  |
| <b>CaO (mg/kg)</b>                     | 1,5   | 0,1   | 2,0   | 0,5   | 77    | 70    | 2     | 0,5   | 0,9   | 0,1   | 2,6   | 0,1   |
| <b>MgO (%)</b>                         | 0,11  | 0,06  | 0,1   | 0,09  |       | 0,01  | 0,07  | 0,03  | 0,03  | 0,04  | 0,23  | 0,16  |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>  | 0,08  | 0,07  | 0,07  | 0,06  | 0,15  | 0,13  | 0,1   | 0,06  | 0,12  | 0,09  | 0,13  | 0,1   |
| <b>MnO (%)</b>                         | 0,07  | 0,03  | 0,04  | 0,06  | 0,08  | 0,07  | 0,04  | 0,03  | 0,07  | 0,06  | 0,18  | 0,09  |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | 0,06  | 0,08  | 0,02  | 0,02  | 0,17  | 0,26  | 0,01  | 0,01  | 0,02  | 0,02  | 0,44  | 0,48  |
| <b>ZrO (%)</b>                         | 0,11  | 0,03  | 0,10  | 0,10  | 0,04  | 0,04  | 0,11  | 0,11  | 0,06  | 0,06  | 0,03  | 0,03  |
| <b>NiO (%)</b>                         | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,02  | 0,02  | 0,03  | 56 *  | 62 *  | 99 *  | 0,01  | 0,07  | 0,07  |
| <b>SO<sub>3</sub> (%)</b>              | 0,08  | 0,05  | 0,08  | 0,06  | 0,09  | 0,04  | 0,1   | 0,05  | 0,09  | 0,03  | 0,11  | 0,03  |
| <b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>     | 14    | 19    | nd    | nd    | 32    | 47    | 17    | nd    | 21    | 24    | 39    | 43    |
| <b>CuO (mg/kg)</b>                     | 45    | 66    | 33    | 33    | 0,1   | 71    | 41    | 46    | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0,1   |

\*(mg/kg); Hz (horizonte); t (Capacidade efetiva de troca de cátions); T (Capacidade de troca de cátions potencial); SB (Soma de Bases); V (Saturação por bases %); m (saturação por alumínio); nd (não detectado pelo aparelho); **PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico)**; **CXbd (Cambissolo Háptico típico)**; **LVw (Latossolo Vermelho ácrico)**; **LVdh (Latossolo Vermelho distrófico húmico)**; **LVA (Latossolo Vermelho A)**; **LVdf (Latossolo Vermelho distroférico)**.

Tabela 2. Atributos físicos dos seis solos utilizados.

| Solo                    | PVAd |    | CXbd |    | LVw |    | LVdh |    | LVA |    | LVdf |    |
|-------------------------|------|----|------|----|-----|----|------|----|-----|----|------|----|
|                         | A    | Bt | A    | Bi | A   | B  | A    | B  | A   | B  | A    | B  |
| Argila <sup>1</sup> (%) | 40   | 76 | 33   | 33 | 75  | 73 | 53   | 64 | 50  | 61 | 70   | 69 |
| Silte <sup>1</sup> (%)  | 26   | 5  | 16   | 27 | 5   | 14 | 13   | 6  | 23  | 15 | 11   | 17 |
| Areia <sup>1</sup> (%)  | 34   | 19 | 51   | 40 | 15  | 13 | 34   | 30 | 27  | 24 | 15   | 14 |

<sup>1</sup>Dados obtidos do trabalho realizado por Curi et. al., (2016) utilizando os mesmos solos. **Hz**: horizonte; **PVAd** (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); **CXbd** (Cambissolo Háptico típico); **LVw** (Latossolo Vermelho ácrico); **LVdh** (Latossolo Vermelho distrófico húmico); **LVA** (Latossolo Vermelho A); **LVdf** (Latossolo Vermelho distroférico).

### 6.2.3. Ensaio de Sorção

Os ensaios de sorção e dessorção foram realizados em batelada sob diferentes pH, força iônica (FI) e tempos de agitação. Foram utilizados os seguintes valores de pH: 4, 5 e 6, com soluções de fundo nas respectivas FI: 15 e 45 mmol/L utilizando o NaCl como eletrólito. Os tempos de agitação (em horas): 0,5; 4; 24.

Para ajuste do pH, foi pesado 0,3 g de solo em tubo de centrífuga (50 mL), adicionando-se 25 mL de solução de fundo (15 mmol ou 45 mmol/L de NaCl). Posteriormente, foram adicionadas quantidades crescentes de ácido (HCl 0,1 mol/L) ou base (NaOH 0,1 mol/L): 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,6 mL. As amostras foram submetidas a agitação horizontal (100 rpm) por 0,5, 4 e 24 horas. Após agitação, o pH aferido, e os valores usados para obtenção das curvas de variação do pH em função da quantidade de ácido ou base adicionada. Traçando as quantidades (mL) de ácido ou base no eixo das abscissas e no eixo das ordenadas, os respectivos valores de pH obtidos. O modelo linear ( $y = a + bx$ ) sendo ajustado para descrever a variação do pH em função da adição de base e exponencial decrescente ( $y = a.e^{-bx}$ ) para adição de ácido ou base. A partir dessas equações, foi possível estimar, para cada amostra de solo, a quantidade de ácido ou base a ser adicionada no momento da sorção para atingir o valor de pH desejado.

As soluções de Cr (VI) para realizar os ensaios de adsorção foram preparadas nas seguintes concentrações: 0,6; 1,2; 3,0; 6,0; e 9 mmol/L. As soluções contendo Cr (VI) continham uma solução de fundo de NaCl nas forças iônicas mencionadas acima, o dicromato de sódio (Merck®) foi a fonte de Cr (VI). Em tubos de centrífuga (50 mL), foram adicionados 0,3 g de solo e a quantidade estimada de ácido ou base para atingir o pH desejado (4, 5 ou 6).

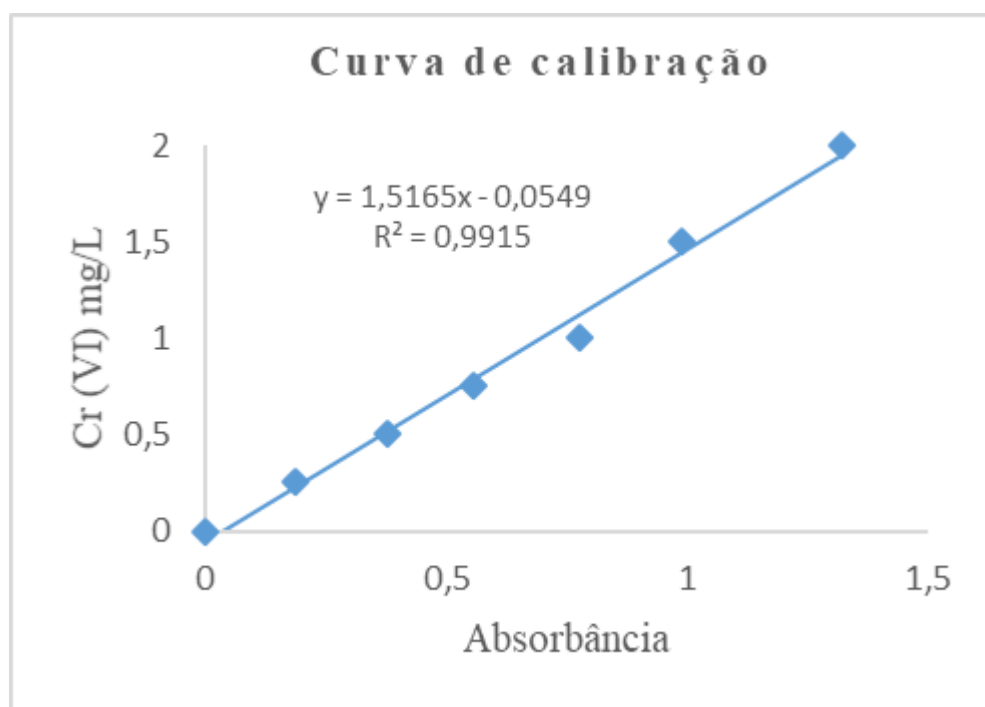
O volume sendo completado até 25 mL com solução de fundo de NaCl (15 ou 45 mmol/L). Posteriormente, 5 mL de cada uma das soluções contendo Cr (VI) foram adicionados com o pH ajustado ao valor desejado. Assim, as soluções contendo Cr (VI) foram submetidas à diluição (fator de diluição de 6 vezes). Portanto, o ensaio de sorção teve as seguintes concentrações iniciais de Cr: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 1,5 mmol/L. As amostras foram agitadas horizontalmente (100 rpm) nos tempos mencionados acima. Após cada tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 1000 G (G é a aceleração relativa à gravidade) e o sobrenadante coletado para determinação de Cr (VI). A concentração de Cr (VI) foi determinada por colorimetria pela adição de uma solução de 1,5-difenilcarbazida em 5 ml do extrato, que reagiu com Cr (VI) para formar um complexo vermelho-violeta e pôde ser quantificado por espectrofotometricamente em 540 nm.

#### 6.2.4. Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida e leitura no aparelho

Pesou-se 0,2 g de 1,5-difenilcarbazida (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), dissolvendo em 100,0 mL de acetona, adicionando 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução foi mantida sob refrigeração e abrigo de luz para evitar degradação fotoquímica do reagente. As soluções de 1,5- difenilcarbazida, utilizadas no experimento, foram refeitas a cada bateria de análises.

Para a quantificação do Cr (VI), foram transferidos 5 ml do sobrenadante do tubo falcon, para um recipiente, adicionando 0,5 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida. As amostras de solução foram previamente diluídas, para não extrapolar o limite de detecção do aparelho. A amostra passou por um período de descanso para que a mistura evoluísse a tonalidade de cor (rósea), permitindo a leitura no aparelho.

A água ultrapura (Milli-Q<sup>®</sup>) foi utilizada como padrão de referência (branco) para zerar espectrofotômetro. Em seguida, foi transferido um volume da solução colorida para a cubeta (b=1,0 cm) e mediu-se a absorbância. A concentração do Cr (VI), presente na amostra, foi obtida mediante a curva analítica previamente preparada.



**Figura 1:** Gráfico da curva de calibração para leitura de Cr (VI) em espectrofotômetro em 540.

O limite de quantificação obtido foi de 0,5 mg/kg. A quantidade adsorvida de Cr (VI) foi calculada de acordo com a equação:

$$Q_{ads} = [(C_i - C_{e,ads}) / m] \cdot V_{ads} \quad (Eq.1)$$

Onde:  $Q_{ads}$  é a quantidade de Cr sorvida em mmol/kg;  $C_i$  é a concentração inicial de soluções contendo Cr (VI) em mmol/L;  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de Cr (VI) no sobrenadante de sorção em mg/L;  $m$ : é a massa do solo usada em kg;  $V_{ads}$ : é o volume da solução de adsorção em L.

Traçando no eixo das abcissas para Cr (VI) com  $C_e$ , e no eixo das ordenadas para  $Q_{ads}$ , os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir. Assim, os parâmetros de capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) de Cr (VI) e constantes de Langmuir foram obtidos. Para calcular a quantidade de Cr (VI) adsorvida, os dados de pH, força iônica (FI) e concentração de Cr (VI), foram usados no programa Minteq<sup>®</sup> para avaliação da especiação do elemento em solução para e aferir adequadamente os cálculos da quantidade adsorvida.

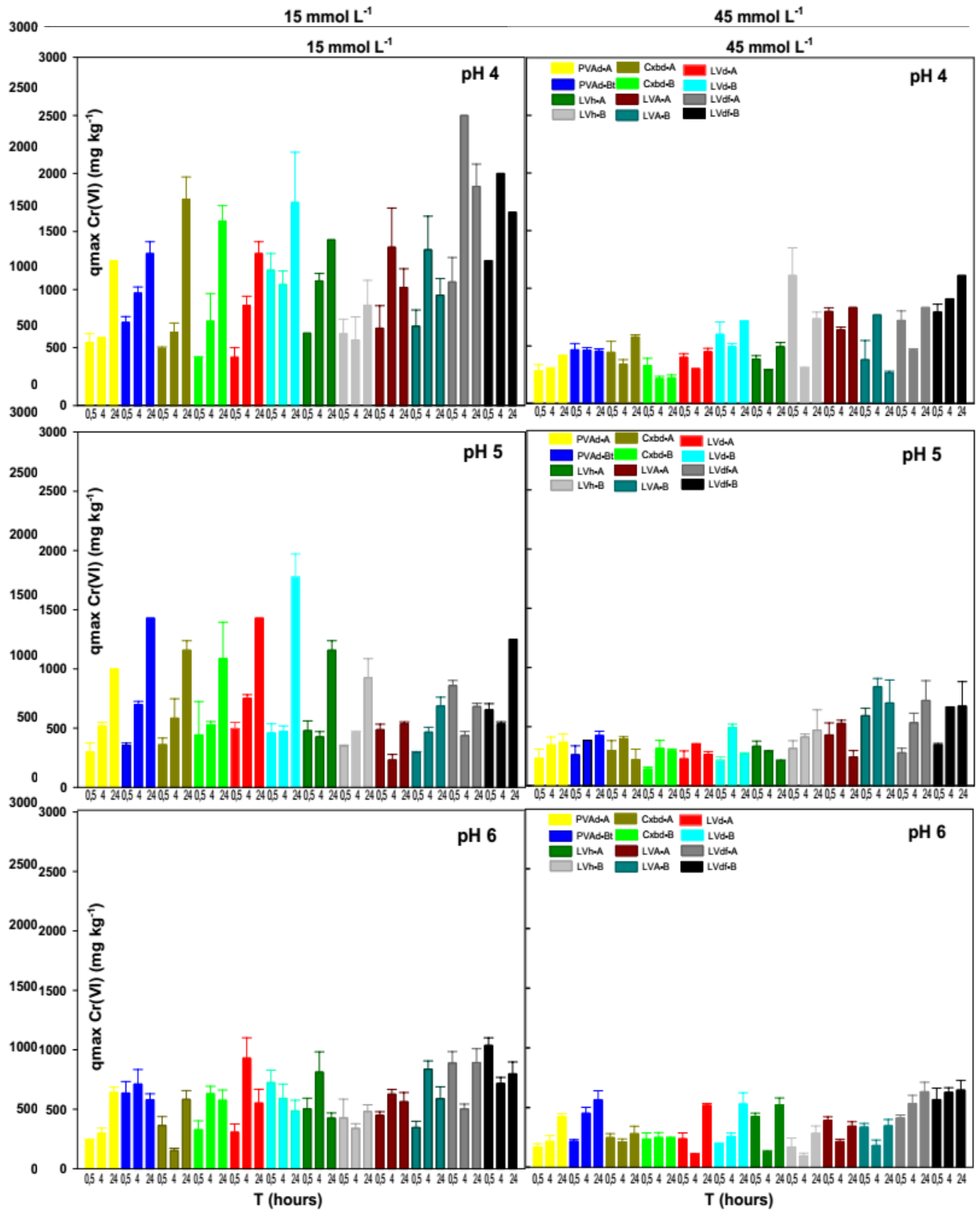
#### 6.2.5. Análises estatística

Usando o software SigmaPlot 12.5, os dados de capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) ( $q_{max}$ ) obtidos de cada solo ( $n = 3$ ) foram inseridos para produzir os gráficos com as barras

de incertezas. Os gráficos com as isotermas foram reproduzidos no software SigmaPlot 12.5, utilizando a função de dispersão simples com erro padrão ( $n = 3$ ). Foi feita uma matriz de correlação (correlograma) através da análise estatística do programa R com os dados de  $q_{max}$  de todos os solos com seus atributos físicos, químicos e mineralógicos. Um modelo foi executado usando regressão linear múltipla para determinar as propriedades do solo que mais influenciaram a capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) para solos, onde 70% dos dados  $q_{max}$  obtidos com FI 15 mmol/L e 0,5 hora de agitação, usando o software SigmaPlot 12.5, e 30% dos dados foram usados para validar a equação.

## **7. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os valores da capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) ( $q_{max}$ ) de todos os solos são mostrados na figura 2. O  $q_{max}$  foi influenciado positivamente pelo decréscimo do pH e aumento no tempo de agitação. O aumento do pH e da força iônica (FI) da solução de fundo (NaCl), reduziu a  $q_{max}$  dos solos.



**Figura 2.** Capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) ( $q_{max}$ ) de seis tipos de solos (horizontes A e B), ajustados pelo modelo de Langmuir.

Barras verticais com erro padrão ( $n = 3$ )

T (tempo em horas). PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); CXbd (Cambissolo Háptico típico); LVw (Latosolo Vermelho ácido); LVdh (Latosolo Vermelho distrófico húmico); LVA (Latosolo Vermelho A); LVdf (Latosolo Vermelho distrófico).

Os maiores valores de  $q_{max}$  dos solos foram em geral, obtidos quando o pH foi ajustado em 4 (+/- 0,2) na FI 15 mmol/L, e com agitação por 24 horas. Exceto para o LVdf (0-20; 40 - 70cm) e LVA (0-20; 40 -70cm), que apresentaram os maiores valores de  $q_{max}$ , quando se agitou por 4 horas com os seguintes valores de  $q_{max}$  para o LVdf: 2500; 2000 mg/kg), e para o LVA: 1365 e 1342 mg/kg. As camadas de solo com os maiores valores médios de  $q_{max}$  em pH 4 e agitação por 24 horas estão na seguinte ordem decrescente: LVdf-A>LVw-B=CXbd-A>LVdf-B> CXbd-B> LVdh-A>PVAd-B=LVw-A>PVAd-A> LVA-A> LVA-B> LVdh-B.

A mineralogia da camada do LVdf e LVw-B pode ter sido determinante para uma  $q_{max}$  maior em relação aos demais, quando agitou-se por 4 horas, pois os óxidos de Fe e Al são os argilominerais predominantes (575; 600 g/kg) (Tab.1). Quando se prolongou o tempo de agitação por 24 horas, foi possível observar o efeito do MOS em conjunto com os óxidos de Fe e Al no aumento da  $q_{max}$  destes solos. Isso pode ser verificado no LVdf A, sendo a camada de solos com a maior  $q_{max}$ , pode-se inferir que houve uma combinação do alto teor dos óxidos de Fe/Al (500 g/kg) e o elevado conteúdo de MOS (4,5%, Tab.1). Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Jiang et al. (2008) avaliando a adsorção de Cr (VI) em três solos de carga variável. E também por Ajouyed et al. (2010) estudando a adsorção de cromato em oxihidróxidos de Fe/Al naturais com variação de pH e FI.

Para o restante das camadas de solo, não foi observado diferença na  $q_{max}$  entre os tempos de agitação de 0,5 e 4 horas. No entanto, foi possível evidenciar que, agitando por 0,5 e 4 horas, a  $q_{max}$  foi menor em relação ao tempo de 24 horas, principalmente nas camadas mais arenosas dos solos. Como observado no PVAd-A, Cxbd-A e B (Fig.2).

O tipo de solo e sua constituição mineralógica têm importante papel na retenção de EPTs. Solos de textura mais grossa tendem a ter uma menor capacidade de reter metais em comparação com solos mais argilosos. Minerais de argila, ácidos orgânicos, óxidos de Fe/Mn têm uma maior superfície de contato e reatividade do que grãos de areia (Bradl, et al., 2004).

Um modelo de ligação para a dupla camada elétrica de oxi-hidróxido foi usado com sucesso para simular a adsorção de cromato em óxidos de Fe e Al puros, mas sobre a adsorção de cromato na mistura desses adsorventes ainda não há informações suficientes. A adsorção do cromato é semelhante ao fosfato, que é influenciada pela presença de óxidos de Fe e Al (Ainsworth et al., 1989).

O LVdh-A foi a camada de solo com menor valor  $q_{max}$  (865 mg/kg) agitando por 24 horas. Isso pode ser devido ao elevado teor de MOS presente no horizonte A deste solo (Tab.1). Assim, a MOS agiu repelindo os íons cromato, mesmo em pH mais baixo. Além disso, o MOS



desta camada de solo é muito estável, sendo menos oxidável, atuando com menor intensidade no processo de redução de Cr (VI).

A porcentagem de ligações não eletrostáticas em um Argissolo Háplico foi menor em comparação com os Latossolos. Solos com alto teor de óxido de Fe têm maior capacidade de adsorver Cr (VI) (Jiang et al. 2008). Assim, ligações internas do tipo esfera entre os minerais de argila do solo LVdf e os íons cromato podem ter prevalecido. Os óxidos de Fe são os principais responsáveis por cargas positivas no solo, apresentando alta afinidade com o cromato (Xu et al., 2005).

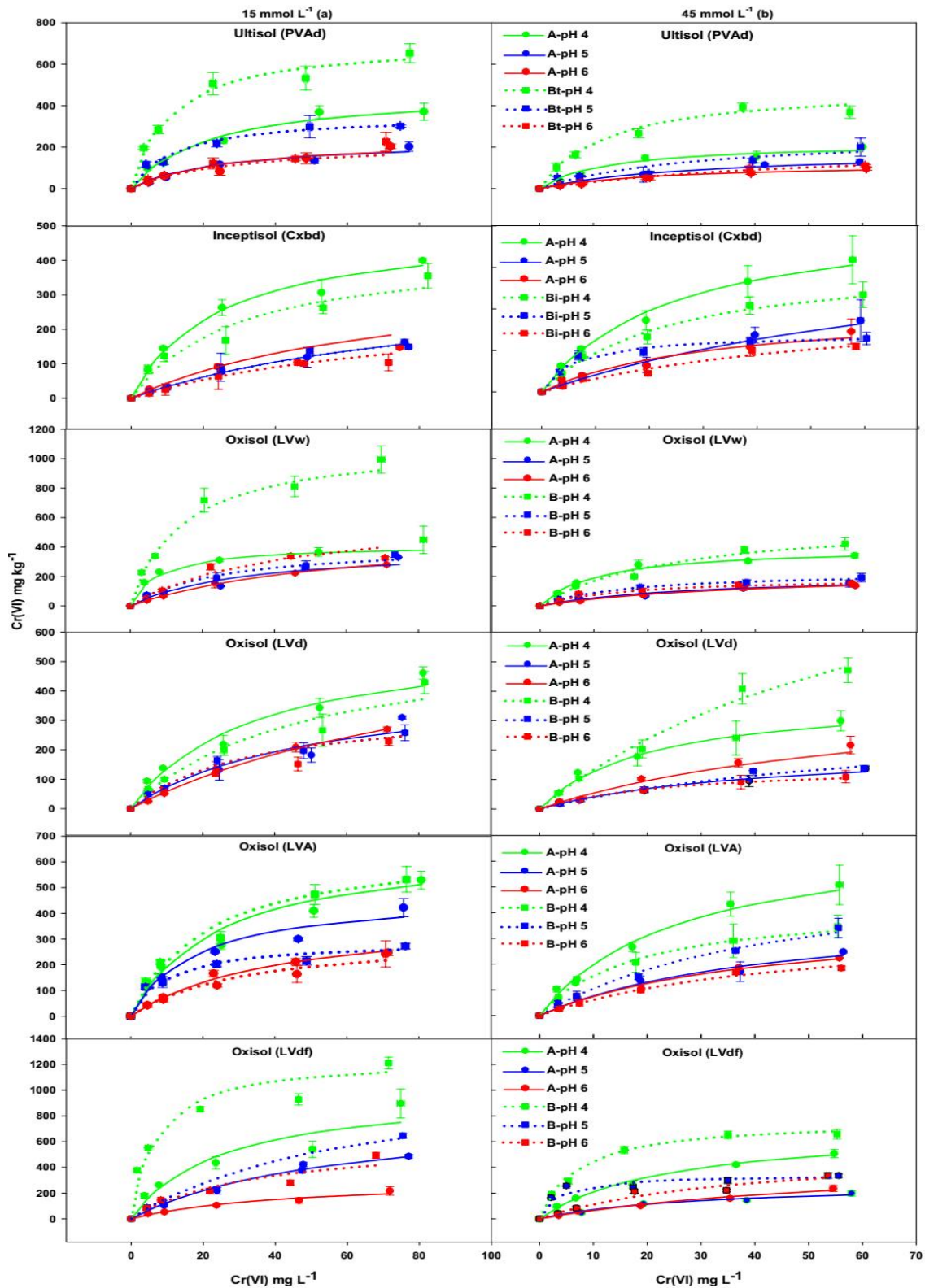
Aumentando o pH para 5 na FI 15 mmol/L (Fig. 2), a  $q_{max}$  do LVdf-A e B; LVA-A e B diminuiu significativamente mesmo com 24 horas de agitação. O aumento do pH diminui as cargas elétricas positivas e aumentou as cargas negativas na superfície das partículas, repelindo os íons cromato, causando uma redução na adsorção (Jiang et al., 2008). Nos horizontes A e B do PVAd, CXbd e LVw, no pH 5 e 24 horas de agitação, não foi observada a redução drástica da  $q_{max}$ . Isso pode estar relacionado aos elevados teores de MOS presente na camada de 0-20cm desses solos, que agiram reduzindo Cr (VI) a Cr (III). O LVw-A, continuou com uma elevada  $q_{max}$ , fato que confirma a relevância do papel desempenhado pelos óxidos presentes em grandes quantidades neste solo, que possuem uma grande afinidade pelos ânions.

No pH 6 (Fig. 2), a  $q_{max}$  diminuiu para todos os solos nos horizontes A e B nos tempos 0,5 e 4 horas em relação à  $q_{max}$  do pH 5. No horizonte B do PVAd, LVw, LVA e LVdf, o Cr (VI) adsorvido nas primeiras horas de contato foi desorvido ao atingir 24 horas, pois a  $q_{max}$  obtido no tempo de 24 horas foi menor do que a  $q_{max}$  de 0,5 e 4 horas de agitação.

Com o aumento de FI para 45 mmol/L (Fig. 2), a maioria das camadas dos solos reduziram a  $q_{max}$  em relação à FI de 15 mmol/L, mesmo em meio ácido (pH 4, Fig. 1). Exceto no LVdh-B, pois sua  $q_{max}$  com 0,5 hora de agitação, que foi 26% maior em relação ao mesmo tempo de agitação na FI de 15 mmol/L, entretanto, o  $q_{max}$  deste solo com 24 horas de agitação e FI 45 mmol/L, foi 15% menor do que sua  $q_{max}$  na FI 15 mmol/L. A adsorção inicial pode ter sido do tipo de esfera externa, que é mais fraca, sendo o cromato desorvido com o aumento do tempo de contato. A presença de ligantes orgânicos e inorgânicos pode aumentar, diminuir ou não afetar a sorção de EPTs no solo, pois provoca alterações na dupla camada difusa e pode interferir nas ligações químicas, principalmente nas específicas (Naidu et al., 1998).

As camadas de solo que mais reduziram a  $q_{max}$  estão na seguinte ordem decrescente CXbd-B> LVA-B> PVAd-A= CXbd-A> PVAd-B= LVw-A = LVdh-B> LVw-B> LVdf-A> LVdf-B> LVdh-A.

O aumento do pH para 5 em FI 45 mmol/L (Fig. 2) com 24 horas de agitação reduziu a  $q_{max}$  em relação ao pH 4 em todas as camadas de solo. A redução foi maior no LVA-B (70%), LVw-B (53%), LVdf-B (46%), LVdh-B (35%) e LVdf-A (19%). No pH 6 e FI 45 mmol L<sup>-1</sup> (Fig. 1), não houve redução significativa em relação ao pH 5, e não foram observadas diferenças entre os tempos de agitação para a maioria dos solos estudados, exceto para o LVw-A, LVdh-A, B; LVA-A, B, em que a  $q_{max}$  com 4 horas de agitação foi menor em comparação com 0,5 e 24 horas.



**Figura 3.** Isothermas de adsorção de Cr (VI) em função do pH, horizonte do solo e força iônica (FI) após 0,5 hora de agitação.

◆ Os símbolos representam dados experimentais obtidos.

● Linhas contínuas e pontilhadas indicam os dados ajustados ao modelo de Langmuir.

Força iônica (IS) 15 mmol/L (a), 45 mmol/L (b); PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); Cxbd (Cambissolo Háplico típico); LVw (Latossolo Vermelho ácido); LVd (Latossolo Vermelho distrófico); LVA (Latossolo Vermelho A); LVdf (Latossolo Vermelho distroférico).

A figura 3 mostra os valores observados e ajustados ao modelo de Langmuir, com agitação de 0,5 hora, pH variando de 4 a 6 e FI (15; 45) mmol/L. A Fig. 3 mostra que o pH 4 na FI 15 mmol/L foi a condição que mais favoreceu a adsorção de Cr (VI) no solo. A quantidade adsorvida de Cr (VI) diminuiu consideravelmente em todas as camadas de solo com o aumento do pH, principalmente na FI 15 mmol/L (Fig. 3). Resultados consistentes com os encontrados por Choppala et al. (2018); Jiang et al. (2012); Renkou et al. (2009). Também observado por Barrow et al. 1980; Bolan et al. 1986 estudando adsorção de fosfato em solos e goethita. Goh e Lim (2004) estudando a adsorção de arsênio (As) e selênio (Se) em solos tropicais, descobriram que a adsorção de As (VI) era máxima em pH 4,5 e diminuía gradualmente com o aumento do pH. A quantidade máxima de cromato com  $\text{pH} \leq 5$  para hematita,  $\leq 3$  para goethita e  $\leq 5,5$  para  $\alpha$ -alumina diminuiu com o aumento do pH (Ajouyed et al., 2009).

Houve tendência das camadas subsuperficiais adsorverem mais Cr (VI), exceto para CXbd-B. Isso pode ser devido ao fato de CXbd ter a camada superficial mais argilosa em relação à sua camada subsuperficial, uma vez que as argilas têm grande influência neste parâmetro. A camada de solo que mais adsorveu Cr (VI) no pH 4 com 0,5 hora de agitação foi LVdf-B, o que pode ser atribuído ao seu alto percentual de argila, sendo composta principalmente por óxidos de Fe e Al (Tab.1), que em pH baixo exibe grande quantidade de cargas positivas. Resultado semelhante ao encontrado por Pérez et al. (2014) em que a adsorção de Cr (VI) no Bw de um Latossolo foi máxima no pH entre 3 e 5.

Perez et al. (2014) comparando os resultados entre os horizontes A e B de um Latossolo, descobriram que o horizonte B tem maior capacidade de adsorção de Cr (VI) em pH ácido, e isso pode ser devido ao maior teor de argila no horizonte B e um maior teor de MOS no horizonte A. Mesmo em pH mais baixo, a MOS exibe cargas negativas que repelem os íons cromato, e também, a MO compete com o Cr (VI) por sítios de adsorção do óxido de Fe (Pérez et al., 2014). O comportamento favorável dos oxihidróxidos de Fe e Al para a adsorção em baixos valores de pH pode ser atribuído à alta concentração de  $\text{H}^+$  neutralizando as cargas negativas das superfícies desses adsorventes, resultando em uma forte atração eletrostática entre as superfícies carregadas positivamente e aumentando a adsorção de  $\text{HCrO}_4^-$  (Ajouyed et al., 2009). Verificou-se que a adição de composto orgânico extraído da água aumentou a mobilidade do As no solo (Lin et al., 2008). Assim, o MOS natural pode desempenhar um papel importante na mobilidade do As no ambiente (Xu, Allard e Grimvall, 1988).

A textura, mineralogia e o teor de MOS, teve grande influência na diferença de adsorção entre os solos ou entre os horizontes do mesmo solo. Como o PVAd-B mais argiloso (Tab.1) adsorveu mais Cr (VI) em comparação com o PVAd-A, que é mais arenoso. Já o LVw-A e LVw-B têm uma textura semelhante (Tab.1), no entanto, o LVw-B adsorveu mais Cr (VI), pois seu PCZ é maior devido ao maior conteúdo de MOS (3,98% Tab. 1) em relação ao LVw-A. Isso corrobora com a hipótese de Raij e Peech (1971) que atribuíram o PZC mais elevado do horizonte A de solo, devido ao maior conteúdo de MOS.

Na condição do pH 5 (Fig 3), o PVAd-B e LVdf-B adsorveram mais Cr (VI) em relação aos seus respectivos horizontes A. Este fato pode ser devido aos menores teores de MOS das camadas subsuperficiais desses solos, também devido à sua mineralogia, sendo o B do PVAd mais caulínico, e o LVdf-B possui elevado teores de óxidos de Fe e Al (Tab. 1), o que eleva o PCZ desses solos.

A adsorção de Cr (VI) em hematita e goethita foi independente da FI e dependente do pH, para  $\alpha$ -alumínio foi dependente de pH e FI. O sistema de pH controla as propriedades elétricas das superfícies dos adsorventes dependentes do pH, bem como as espécies iônicas Cr (VI) na solução (Ajouyed et al., 2010). Solos argilosos com intemperismo avançado possuem cargas elétricas dependentes do pH, influenciando o ponto de carga zero (PCZ), exibindo cargas positivas em pH baixo, adsorvendo ânions como o cromato com mais intensidade. A menor adsorção de Cr (VI) em um latossolo com aumento de pH pode ser atribuída ao aumento de cargas negativas nas superfícies dos argilominerais (Pérez et al., 2014). Elevados teores de óxidos de Fe e Al do horizonte B do solo, foi responsável pelo alto pH em água e maior PCZ (Raij & Peech, 1971).

Uma vez que a mineralogia dos horizontes do solo é semelhante, as diferenças nas propriedades eletroquímicas entre os horizontes A e B de um solo oxidado foram atribuídas ao maior conteúdo de MOS presente na camada superficial do solo (Raij & Peech, 1971). O efeito do aumento do pH foi menor no horizonte A de um Latossolo, o que foi atribuído ao maior teor de MOS (Pérez et al., 2014). A baixa adsorção de Cr (VI) em pH neutro ou alcalino pode ser devido à maior competição dos íons  $\text{OH}^-$  com os íons  $\text{CrO}_4^{2-}$  pelos sítios de adsorção (Ajouyed et al., 2009; Li et al., 2010).

Com o aumento da FI de 15 para 45 mmol/L (Fig. 3), ocorreu uma redução de aproximadamente 50% da quantidade de Cr (VI) adsorvida para a maioria dos solos. O aumento do FI diminui a atividade do Cr (VI) na solução de equilíbrio, então apenas o valor do Cr (VI)

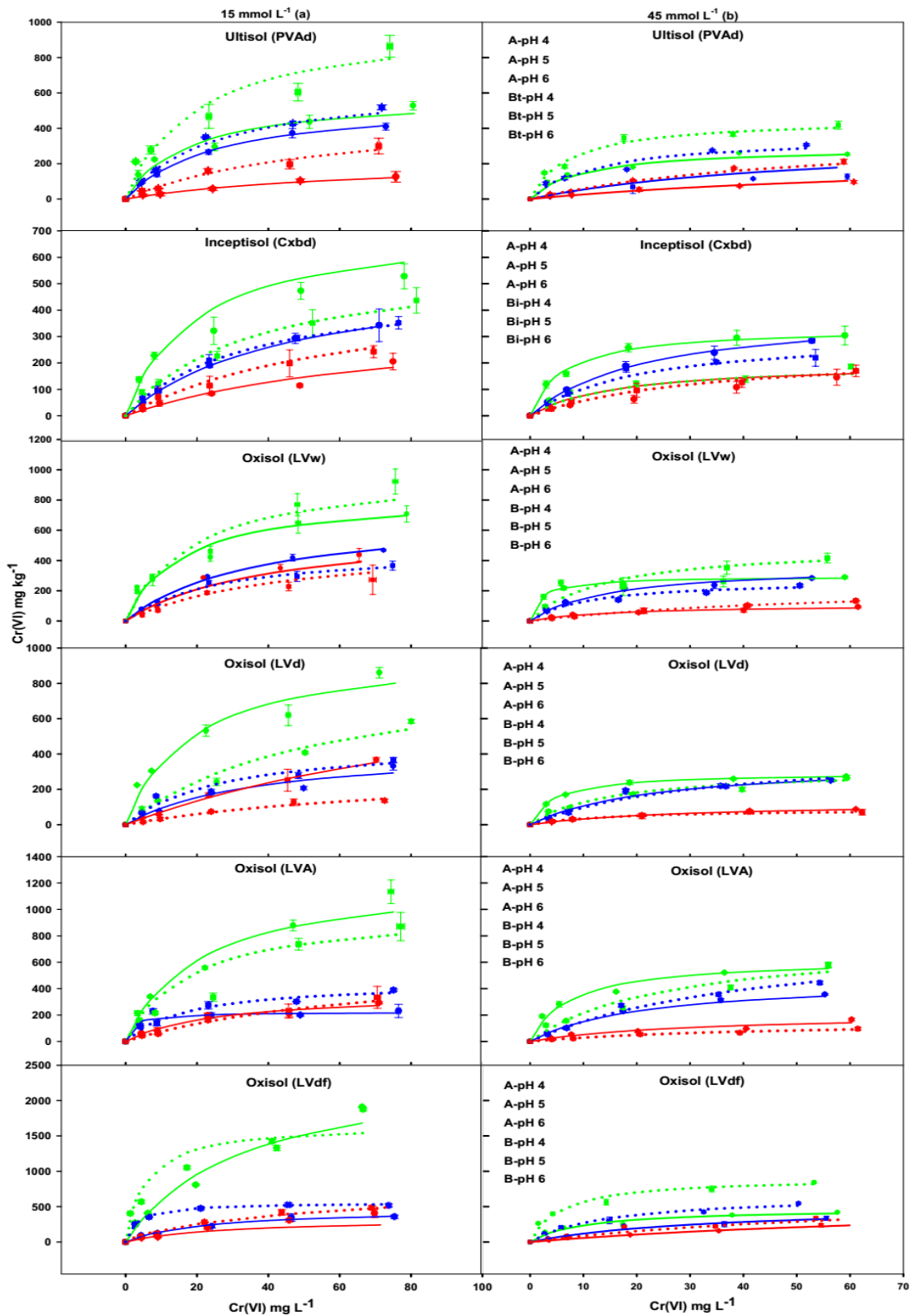
em atividade foi utilizado para calcular a quantidade de Cr (VI) adsorvida, evitando uma superestimativa da adsorção.

Com o aumento da FI, o pH 4 foi a condição que mais favoreceu a adsorção de Cr (VI) no horizonte A e B dos solos (Fig. 3). Com o aumento do pH para 5, não é possível detectar uma diferença visível na quantidade de Cr (VI) adsorvida entre os horizontes dos solos.

No pH 6, LVdh-A adsorveu mais Cr (VI) do que no pH 5. Barrow et al. (1980) também observaram um aumento na adsorção de fosfato por goethita em pH básico com o aumento da FI.

Jiang et al. (2012) descreveu a influência da FI sobre a adsorção do íon cromato em solos de carga variável usando um modelo proposto por Barrow et al. (1980) e Bolan et al. (1986) que descreve a adsorção de fosfato na goethita em função de FI. De acordo com esse modelo, na superfície de solos de carga variável, a adsorção específica ocorre no plano de adsorção entre a camada de Stern e as camadas difusas de partículas minerais. Assim, ao variar o número de íons na camada difusa, o potencial no plano de adsorção pode ser modificado (Barrow et al., 1980).

O aumento do FI torna a superfície das partículas do solo mais negativa e aumenta o número de cátions como o  $\text{Na}^+$  na camada difusa. Desta forma, o potencial no plano de adsorção pode se tornar menos negativo e aumentar a adsorção do cromato. Assim, a mudança do potencial do plano de adsorção foi responsável pelo aumento da adsorção do cromato do solo com o aumento do FI (Jiang et al., 2012).



**Figura 4.** Isothermas de adsorção de Cr (VI) em função do pH, horizonte do solo e força iônica (FI) após 4 horas de agitação.

Os símbolos representam dados experimentais obtidos.

Linhas contínuas e pontilhadas indicam os dados ajustados ao modelo de Langmuir.

Força iônica (IS) 15 mmol/L (a), 45 mmol/L (b); PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); CXbd (Cambissolo Háplico típico); LVw (Latossolo Vermelho ácrico); LVd (Latossolo Vermelho distrófico); LVA (Latossolo Vermelho A); LVdf (Latossolo Vermelho distroférico).

Com o aumento do tempo de agitação para 4 horas, ocorreu um aumento da adsorção de Cr (VI) nos solos em geral, principalmente nas camadas superficiais (Fig. 4). As camadas de solo que mais adsorveram Cr (VI), no pH 4 e FI 15 mmol/L, foram o LVdf-A e B (Fig. 4). Jiang et al. (2008) observaram que solos com maiores teores de óxidos de Fe, podem adsorver até duas vezes mais Cr (VI) do que os solos com baixos teores de óxidos de Fe, porém o tempo máximo de agitação para esse trabalho foi de duas horas.

A MO que está presente em maiores quantidades no horizonte A do CXbd, LVw, LVd e LVdf pode ter uma grande influência no aumento da adsorção. Pois observa-se que, o CXbd-A e LVd-A, possuem um maior teor de MO em relação aos seus respectivos horizontes B (Tab. 1), e esses horizontes apresentaram um aumento significativo na adsorção do Cr (VI) em relação aos seus horizontes A, principalmente no tempo 0,5 hora de agitação. Resultado semelhante ao obtido por Jiang et al. (2008), que observou um aumento da adsorção de Cr (VI) em solos com teores mais elevados de matéria orgânica (MO).

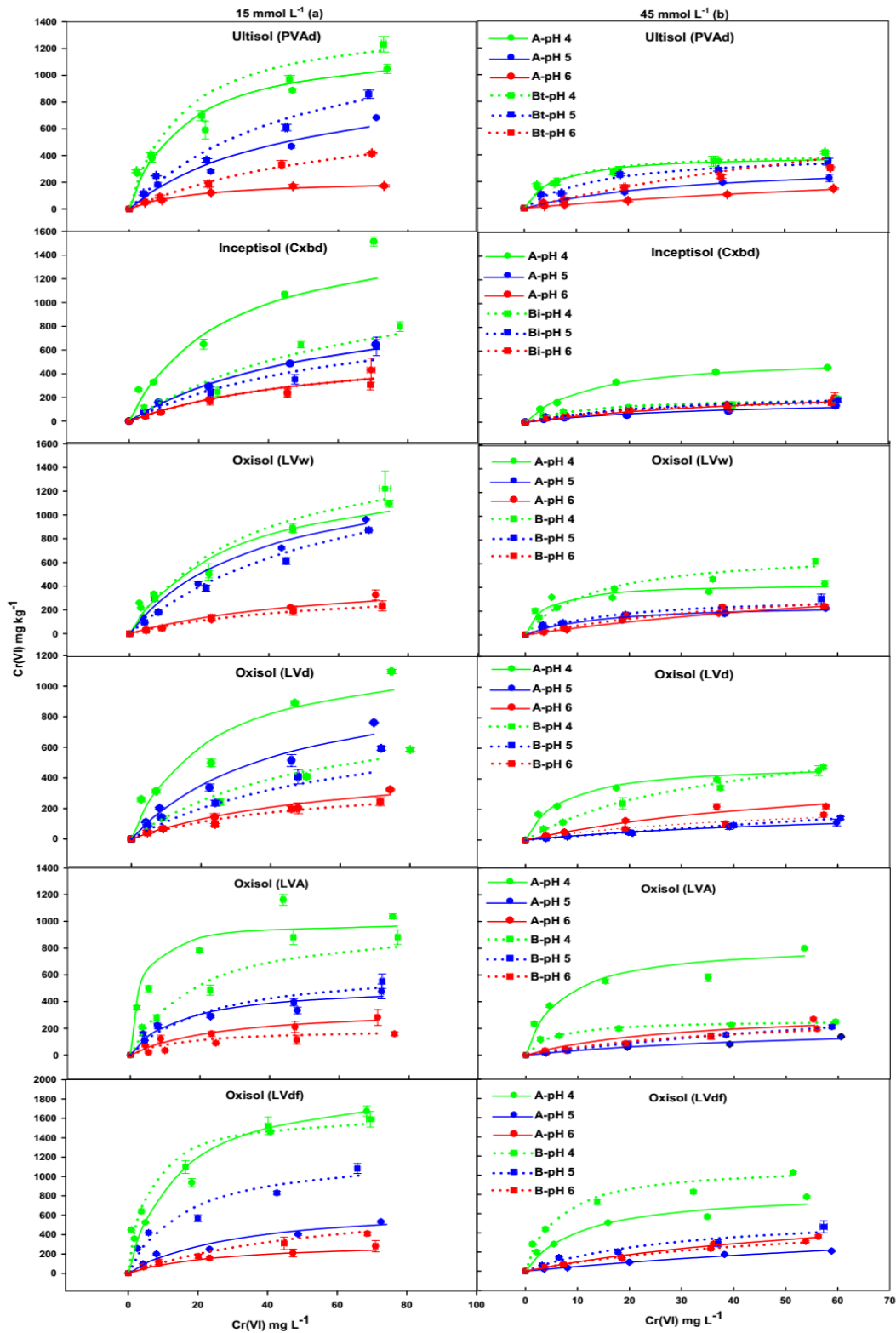
Com o aumento do tempo de agitação, a diferença na adsorção entre os horizontes A e B do LVw e LVdf diminuiu consideravelmente, sendo que a principal diferença entre eles é um maior conteúdo de MOS do horizonte A em relação ao B. O Cr (VI) na presença de ácidos húmicos é reduzido para Cr (III), este é um processo decisivo, pois o Cr (III) pode ser adsorvido pelos sítios negativos da caulinita, e também pelo próprio ácido húmico (Li et al., 2010).

No pH 5 e 6 e FI 15 mmol/L, o tempo de agitação mais prolongado não aumentou significativamente a quantidade de Cr (VI) adsorvida em relação ao tempo de 0,5 hora. Observa-se que a adsorção entre pH 5 e 6 praticamente não diferiu (Fig. 4).

O aumento da FI para 45 mmol/L, o aumento no tempo de agitação não favoreceu a adsorção de Cr (VI) em geral (Fig. 3b). Com exceção do CXbd-A, que aumentou a adsorção na condição de pH 5. Espera-se que a adsorção de Cr (VI) seja independente do valor de pH, quando este for próximo do ponto de efeito salino nulo (PESN), que foi de 5,2 para o Latossolo e 4,92 para o Argissolo, observou-se que acima deste pH houve aumento da adsorção de Cr (VI), ocorrendo o contrário abaixo desse valor de pH (Jiang et al., 2008).

A adsorção de arsênio As (V) em solos de carga variável diminuiu com o aumento do pH na FI 0,01 mol/L, no entanto, com o aumento da FI para 0,6 mol/L, a adsorção não mudou com o aumento do pH.





**Figura 5.** Isothermas de adsorção de Cr (VI) em função do pH, horizonte do solo e força iônica (FI) após 24 horas de agitação.

◆ Os símbolos representam dados experimentais obtidos.

● Linhas contínuas e pontilhadas indicam os dados ajustados ao modelo de Langmuir.

Força iônica (IS) 15 mmol/L (a), 45 mmol/L (b); PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); CXbd (Cambissolo Háplico típico); LVw (Latossolo Vermelho ácido); LVd (Latossolo Vermelho distrófico); LVA (Latossolo Vermelho A); LVdf (Latossolo Vermelho distroférico).

Agitando por 24 horas com a FI de 15 mmol/L, favoreceu o aumento da adsorção de Cr (VI) na maioria dos solos no pH 4 (Fig. 5). Exceto no LVdf-A e B, o que reduziu a quantidade de Cr (VI) adsorvida em relação às 4 horas de agitação. Os solos que mais adsorveram Cr (VI) para essa condição de FI e pH em ordem decrescente foram: LVdf A = LVdf > CXbd-A > LVw-A = LVw-B > PVAd-A = PVAd-B > LVA-A > LVA-B > Cxbd-B.

A partir dos resultados observados, é possível verificar a importância dos óxidos de Fe e Al, aliados à presença de MOS na adsorção de Cr (VI). De acordo com Perez et al. (2014) os óxidos de Fe são os principais responsáveis pela retenção e mobilidade dos oxiânions em solos oxidados, porém, ao contrário do presente trabalho, o autor inferiu que o MOS foi responsável pela menor quantidade de Cr (VI) adsorvido na camada superficial do solo.

No entanto, Jardine et al. (2013) observaram uma correlação linear plotando a % de Cr (VI) bioacessível em solos com carbono orgânico inferior a 0,4% vs a % de Cr (VI) permanecendo na fase sólida do solo, determinada por XANES. Portanto, estava sugerindo que a fração remanescente de Cr (VI) era totalmente bioacessível. O autor deduziu que esses solos apresentam alto risco de contaminação por Cr (VI), devido à sua alta bioacessibilidade. Assim, solos com propriedades que conduzem à uma elevada taxa de adsorção de Cr (VI), como, alto teor de óxido de Fe (III) na fração argila, baixo pH, mas com baixos teores de carbono orgânico total, tendem a possuir uma baixa capacidade de redução do Cr (VI) a Cr (III), portanto o Cr (VI) tem alta bioacessibilidade nestes solos.

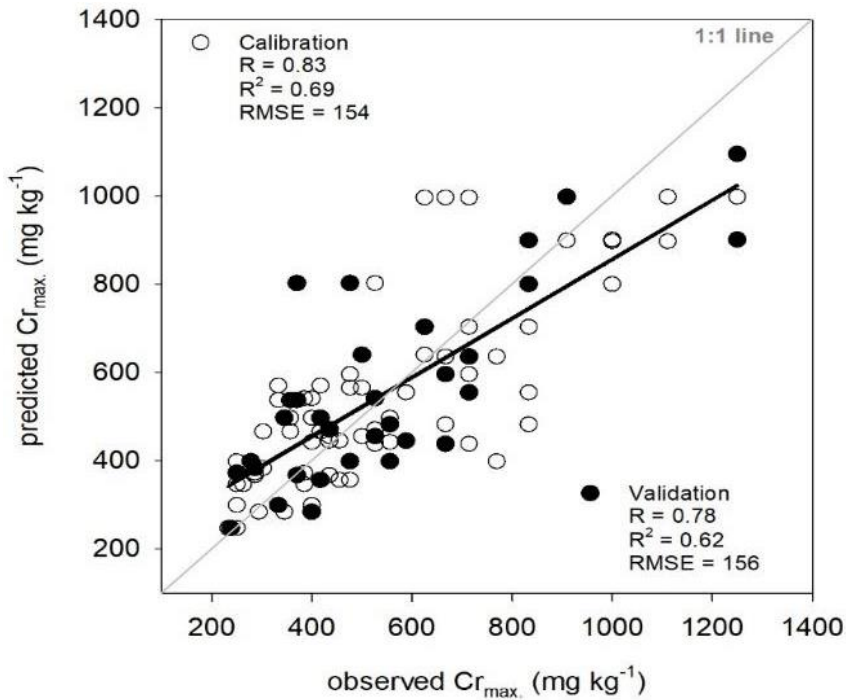
Os horizontes CXbd-A, LVd-A e LVA-A adsorveram mais Cr (VI) em relação aos seus horizontes subsuperficiais. A MOS presente em maiores quantidades pode ter sido a responsável pelo aumento da adsorção nos horizontes superficiais, uma vez que possuem textura e mineralogia semelhantes. Resultados consistentes com os encontrados por Jardine et al. (2013) onde o horizonte A adsorveu mais Cr (VI) do que B, e sugere que a adsorção de Cr (VI) aumenta com maiores teores de carbono total no solo.

Ao agitar por 24 horas, a diferença na quantidade de Cr (VI) adsorvida entre os horizontes A e B, observada nos tempos de agitação menores do LVdf, LVw e PVAd diminuiu (Fig. 5). O que pode ter ocorrido foi uma redução intensa de Cr (VI) causada pela MOS, portanto, a diferença de textura e composição da mineralogia pode ter sido suprimida pela presença de MOS. Observou-se que a taxa de adsorção de As (III), As (V), Se (IV) e Se (VI) em solos tropicais foi maior nas primeiras 8 horas de contato e ao atingir 24 horas de contato a adsorção se estabilizou (Goh e Lim et al., 2005).

O aumento da FI para 45 mmol/L com 24 horas de agitação, reduziu a adsorção de Cr (VI) em relação à FI de 15 mmol/L (Fig. 5). Em relação ao aumento do tempo de contato, apenas o LVd-A e LVA-A, LVdf-A, B e LVw-A, B aumentaram a adsorção de Cr (VI) no pH 4. O FI determina a natureza e a concentração das espécies químicas dos metais na solução do solo, governando assim o movimento desses elementos no solo. A diminuição da adsorção desses elementos em solos tropicais pela influência da FI pode ser devido ao seu efeito na espessura da camada dupla difusa e na densidade de carga superficial das partículas, interferindo nas ligações específicas entre as superfícies minerais e os ânions.

O aumento da adsorção nos horizontes A do LVd e LVA com o aumento do tempo de agitação na FI de 45 mmol/L, pode ser atribuído principalmente ao alto teor de matéria orgânica desses solos. Provavelmente, o Cr (VI) foi reduzido a Cr (III) por componentes orgânicos facilmente oxidáveis presentes no solo. A adição de calcário e óxido de Fe (III) não promoveu alterações no estado de oxidação do Cr. No entanto, quando Cr (VI) foi adicionado ao solo misturado com esterco bovino, foi detectado Cr (VI) e Cr (III) na solução do solo, sugerindo que o Cr (VI) foi reduzido a Cr (III) e posteriormente adsorvido (Choppala et al., 2018).

O aumento da concentração de NaCl causa mudanças eletrostáticas nas superfícies minerais e também pode aumentar a competição do cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) com Cr (VI) por locais de ligação monodentados. O aumento de FI de 0,01 para 0,1 mol/L resultou em uma diminuição da adsorção de Cr (VI) em pH elevado. Também foi observada supressão na formação de complexos monodentados em relação aos complexos bidentados (Choppala et al., 2018).



**Figura 6.** Predição de q<sub>max</sub> de Cr (VI) no solo; Calibração com 70% dos dados observados de q<sub>max</sub>; Validação com 30% dos dados observados de q<sub>max</sub>.

**Tabela 4.** Parâmetros estatísticos da regressão linear múltipla para a estimar a q<sub>max</sub> para Cr nos solos em

| Variável                       | Coefficiente | p-valor |
|--------------------------------|--------------|---------|
| Constante                      | 4,493.48     | < 0.001 |
| pH                             | -98.96       | < 0.001 |
| SiO <sub>2</sub>               | -70.38       | < 0.001 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ---          | ns      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -42.54       | < 0.001 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -14.74       | < 0.001 |
| Argila                         | 677.03       | < 0.001 |

R = 0.82; R<sup>2</sup> = 0.67; R<sup>2</sup> ajustado = 0.65;

Shapiro-Wilk normality test: passed

ns: não significativo.

função do pH, argila e concentrações totais de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

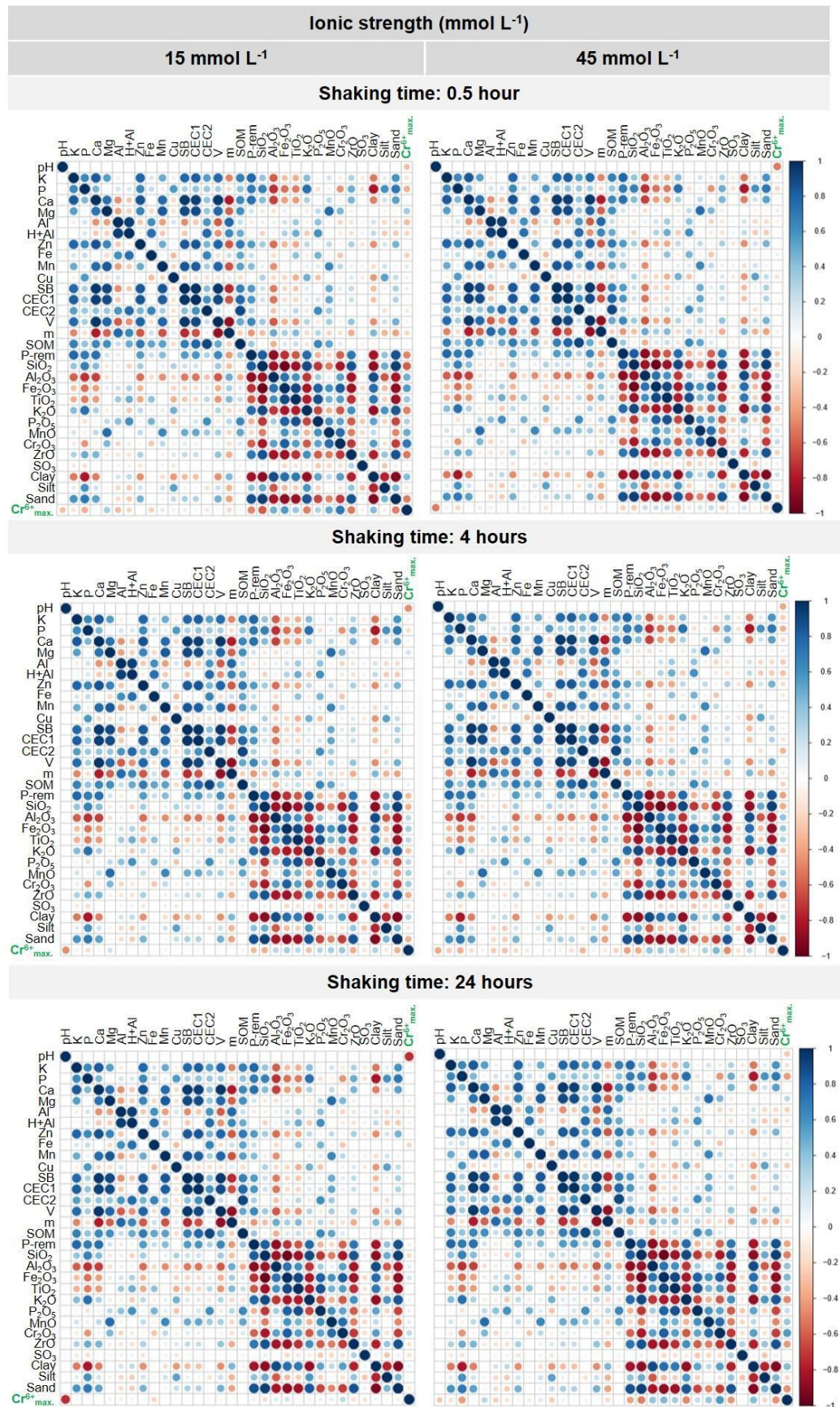
A figura 6 apresenta os dados  $q_{max}$  observados e os dados modelados, e na tabela 4 estão os valores das variáveis dependentes que compõem a regressão multilinear com sua respectiva significância estatística que permite prever o  $q_{max}$  para cada solo. Como o Cr (VI) é uma espécie química muito instável no solo, pode ser difícil encontrar o verdadeiro valor da capacidade máxima de adsorção. Assim, foi utilizado apenas 0,5 hora de tempo de agitação para melhor representar a quantidade de Cr (VI) que é realmente adsorvida pelo solo, em vez de contabilizar o Cr (VI) reduzido como adsorvido. Jardine et al. (2013) usaram a absorção de raios X próximo à estrutura de borda (XANES) para quantificar Cr (VI) e Cr (III), e observaram que a redução de Cr (VI) para Cr (III) estava ocorrendo no solo, então, detectaram que em solos com carbono orgânico superior a 0,4%, os teores de Cr (VI) na fase sólida eram inferiores a 10%, logo a fração de Cr (III) foi superior a 90%.

O pH é uma das variáveis dependentes que compõem a equação, e está influenciando negativamente na adsorção de Cr (VI), sendo que nesses solos com cargas elétricas dependentes do pH, com o aumento do pH, ocorre uma diminuição na capacidade do solo de adsorver Cr (VI), pois os coloides repelem o ânion. Fernández-Pazos et al., (2013) também concluíram que o pH desempenha um papel importante, pois quanto menor o valor de pH, maior a adsorção de Cr (VI). Os materiais em soluções ácidas possuem a maior capacidade de adsorção de Cr (VI) (pH entre 2 e 3). Portanto, quando foi aumentado o valor do pH dos solos com casca de mexilhão, houve uma menor adsorção de Cr (VI).

O teor de  $SiO_2$  também atua negativamente, pois o teor de  $SiO_2$  está relacionado à quantidade de areia que o solo possui, e essa fração mineral não possui cargas elétricas. A argila é uma variável que atua positivamente na adsorção de Cr (VI), pois é na fração argila que os principais óxidos atuam na adsorção do cromato. O material mais poderoso para adsorver Cr (VI), foi o material pirítico com alto teor de Fe não cristalino, que possui carga variável, e é carregado positivamente em meio ácido, portanto é muito eficiente na retenção de espécies aniônicas, como o Cr (VI) (Fernández-Pazos et al., 2013).

Jardine et al. (2013) modelando uma regressão multilinear concluíram que uma combinação das variáveis carbono orgânico total do solo e pH do solo, tem um bom ajuste para prever a adsorção de Cr (VI) no solo. Em contraste com o presente trabalho, o conteúdo de MOS não foi significativo para a obtenção do modelo de adsorção de Cr (VI) no solo.





**Figura 7.** Correlograma testando a relação com a capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) dos solos com suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas.

A matriz de correlação (Fig. 7) mostra quais componentes dos atributos do solo tiveram uma influência positiva ou negativa na  $q_{max}$  do solo para cada tempo de agitação. Os teores de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  e argila têm uma forte correlação positiva com a  $q_{max}$  (Fig. 7) no tempo de agitação de 0,5 hora e FI 15 mmol/L.

Para o tempo de agitação de 0,5 hora, pH, P, P-rem,  $SiO_2$ ,  $K_2O$ , ZrO e areia apresentaram correlação negativa com a  $q_{max}$ . A influência do pH está relacionada com a mudança nas cargas elétricas das superfícies coloidais.

Com o aumento do tempo de agitação para 4 horas, somente em relação ao pH houve um aumento da correlação negativa em relação ao  $q_{max}$ . Em relação ao P, pode ser devido ao fato de ambos competirem pelos mesmos sítios de ligação nos minerais de argila. O teor de  $SiO_2$  está relacionado com o teor de areia e também pode ser indicativo de minerais de argila, como caulinita, que possui remanescentes de cargas elétricas não dependentes do pH. Quanto à correlação negativa do  $K_2O$ , pode ser que ainda existam argilominerais do tipo 2:1 com hidroxilas entre camadas, e sejam fontes de cargas elétricas negativas no solo.

O aumento do FI para 45 mmol/L (Fig. 7) no tempo de agitação de 0,5 hora diminuiu a influência positiva dos óxidos sobre a  $q_{max}$  quando comparado aos resultados na FI 15 mmol/L e o pH continuou agindo negativamente sobre a  $q_{max}$ .

Os coloides dos solos ou sedimentos carregados negativamente, não possuem alta capacidade de reter Cr (VI), pelo fato de ser um ânion. Em contraste, nos ambientes em que os óxidos de Al e Fe estão presentes em níveis significativos, muitas prevalecem as cargas positivas, portanto, uma grande afinidade com o Cr (VI).

Ao contrário de outros trabalhos sobre adsorção de Cr (VI) no solo, de acordo com a matriz de correlação, no tempo de 24 horas a  $q_{max}$  não foi influenciada pela MOS, e não possui correlação significativa. Isto pode ser explicado pelo fato de que, no tempo de agitação inicial 0,5 hora, não houve tempo para o MOS atuar no processo de redução de Cr (VI) a Cr (III), mas atuou como repelente por possuir uma superfície carregada negativamente. Assim, as camadas subsuperficiais dos solos que possuem menores teores de MOS, apresentaram maiores valores  $q_{max}$  em relação às camadas superficiais, quando aumentou o tempo de agitação para 24 horas, a MOS atuou reduzindo o Cr (VI), que foi erroneamente contabilizado como adsorvido. Este fato fez com que as diferenças da  $q_{max}$  entre as camadas do solo fosse mascarada pela ação redutora da MOS.

## 8. CONCLUSÕES

O pH, o tempo de contato e a FI influenciaram na capacidade adsorção de Cr (VI) dos solos.

O aumento do pH e da FI contribuiu para uma menor adsorção de Cr (VI) principalmente nos horizontes B dos solos.

O maior tempo de contato contribuiu para uma menor quantidade de Cr (VI) remanescente na solução de equilíbrio. O efeito do tempo de contato não se restringe, apenas, aos mecanismos de sorção/dessorção, mas, também, a uma possível redução de Cr (VI) a Cr (III) durante o ensaio.

Os atributos dos solos que mais influenciaram a sorção de Cr (VI) foram: Teor de MO; óxidos de Fe/Al e argila. Assim, uma predição razoável da capacidade de sorção de Cr (VI) foi obtida em função do pH do meio e dos atributos, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e argila.

A toxicidade do Cr (VI) não é alterada pela sua imobilização no solo, mas, há uma diminuição do risco causado por esta espécie iônica, portanto, o risco ambiental do Cr (VI) adsorvido depende da estabilidade da ligação entre o íon cromato e o seu adsorvente.

## REFERÊNCIAS

AJOUYED, O., HUREL, C., AMMARI, M., ALLAL, L. B., MARMIER, N. Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. **Journal of Hazardous Materials**, [United States], v. 174, n. 1-3, p.616-622, 2010.

AINSWORTH, C. C., GIRVIN, D. C., ZACHARA, J. M., & SMITH, S. C. Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution. **Soil Science Society of America Journal**, [United States], v. 53, n. 2, p.411-418, 1989.

AJOUYED, O., HUREL, C., MARMIER, N. Evaluation of the adsorption of hexavalent chromium on kaolinite and illite. **Journal of Environmental Protection**, [United States], v. 2, n. 10, p.13-47, 2011.

ASHRAF, A., BIBI, I., NIAZI, N. K. OK, Y. S., MURTAZA, G., SHAHID, M., KUNHIKRSIHAN, A., LI, D., MAHMOOD, T. Chromium (VI) sorption efficiency of acid-



activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. **International journal of phytoremediation**, [United States], v. 19, n. 7, p. 605-613, 2017.

BARROW, N. J., BOWDEN, J. W., POSNER, A. M., QUIRK, J. P. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. **Soil Research**, [Australia] v. 18, n. 4, p. 395-404, 1980.

BOLAN, N. S., ADRIANO, D. C., NATESAN, R., KOO, B. J. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. **Journal of Environmental Quality**, [United States], v. 32, n. 1, p.120-128, 2003.

BOLAN, N. S.; SYERS, J. K.; TILLMAN, R. W. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. **Journal of Soil Science**, [England and Wales], v. 37, n. 3, p.379-388, 1986.

BORCARD, D.; GILLET, F.; LEGENDRE, P. Numerical Ecological with R. **Springer**, [New York], 2011. 306P.

CHOPPALA, G.; KUNHIKRISHNAN, A.; SESHADRI, B.; PARK, J. H.; BUSH, R.; BOLAN, N. Comparative sorption of chromium species as influenced by pH, surface charge and organic matter content in contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, [Netherlands], v. 184, p. 255-260, 2018.

CURI, N.; SILVA, S. H. G.; POGGERE, G. C.; MENEZES, M. D. Mapeamento de solos e magnetismo no campus da UFLA como traçadores ambientais. 2017.

DANTAS, A. A. A.; CARVALHO, L. D.; FERREIRA, E. Classificação e tendências climáticas em Lavras, MG. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 6, p.1862-1866, 2007.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). Methods of soil analysis: physical and mineralogical properties including statistics of measurement and sampling. Madison: **America Society of Agronomy**, 1965. Part. 1, p.545-567.

EMBRAPA—Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3. ed. **Embrapa**, [Brasília], 2013, 353p.

FERNÁNDEZ-PAZOS, M. T.; GARRIDO-RODRIGUEZ, B.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; ÁLVAREZ, E. Cr (VI) adsorption and desorption on soils and biosorbents. **Water, Air, and Soil Pollution**, [Switzerland], p.224- 1366, 2013.

GOH, K. H & LIM, T. T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, [United Kingdom], v. 55, n. 6, p.849-859, 2004.

GU, X.; XIE, J.; WANG, X.; EVANS, L. J. A. Simple model to predict chromate partitioning in selected soils from China. **Journal of hazardous materials**. [Netherlands], v. 322, p. 421-429, 2017.

HORI, M.; SHOZUGAWA, K.; MATSUO, M. Reduction process of Cr (VI) by Fe (II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis. **Journal of hazardous materials**. [Netherlands], v. 285, p. 140-147, 2015.

Jardine, P. M.; Stewart, M. A.; Barnett, M. O.; Basta, N. T.; Brooks, S. C.; Fendorf, S.; Mehlhorn, T. L. Influence of soil geochemical and physical properties on chromium (VI) sorption and bioaccessibility. **Environmental science & technology**. [United States], p.11241-11248, (2013).

JIANG, J.; WANG, Y.; XU, R.; YANG, C. Adsorption of chromate on variable charge soils as influenced by ionic strength. **Environmental earth sciences**. [Germany], v. 66, n. 4, p.1155-1162, 2012.

JIANG, J.; XU, R.; WANG, Y.; ZHAO, A. The mechanism of chromate sorption by three variable charge soils. **Chemosphere**, [England], v. 71, n. 8, p.1469-1475, 2008.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH<sub>4</sub>. **North Carolina Soil Test Division (Mimeo 1953)**, [United States], p.23-89, 1953.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European journal of soil science**, [United Kingdom], v. 45, n. 4, p.419-429, 1994.

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**, [Netherlands], v. 20, n. 1, p.5-9, 1998.

PÉREZ, C.; ANTELO, J.; FIOL, S.; ARCE, F. Modeling oxyanion adsorption on ferrallic soil, part 2: Chromate, selenate, molybdate, and arsenate adsorption. **Environmental toxicology and chemistry**, [United States], v. 33, n. 10, p.2217-2224, 2014.

R Core Team (2015) R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, [Vienna], Available in: <https://www.R-project.org>. Acesso em novembro de 2018.

RENKOU, X.; YONG, W.; TIWARI, D.; HOUYAN, W. Effect of ionic strength on adsorption of As (III) and As (V) on variable charge soils. **Journal of Environmental Sciences**, [China], v. 21, n. 7, p.927-932, 2009.

LESHIMIZU, S. H. Manual de descrição e coleta de solo no campo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS)**, [Viçosa], 6<sup>a</sup> Edição, 2013.

SHAHID, M.; SHAMSHAD, S.; RAFIQ, M.; KHALID, S.; BIBI, I.; NIAZI, N. K.; DUMAT, C.; RASHID, M. I. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. **Chemosphere**, [Netherlands], v. 178, p.513-533, 2017.

SHOEMAKER, H. E.; MCLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum 1. **Soil Science Society of America Journal**, [United States], v. 25, n. 4, p.274-277, 1961.

XU, R.; XIAO, S.; ZHAO, A.; JI, G. Effect of Cr (VI) anions on adsorption and desorption behavior of Cu (II) in the colloidal systems of two authentic variable charge soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, [Netherlands], v. 284, n. 1, p.22-29, 2005.

XU, H.; ALLARD, B.; GRIMVALL, A. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geologic materials. **Water, Air, and Soil Pollution**, [Switzerland], v. 40, n. 3-4, p.293-305, 1988.

VAN RAIJ, B. & PEECH, M. Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics 1. **Soil Science Society of America Journal**, [United States], v. 36, n. 4, p.587-593, 1972.

WANG, Y.; JIANG, J.; XU, R. K.; TIWARI, D. Phosphate adsorption at variable charge soil/water interfaces as influenced by ionic strength. **Soil Research**, [Australia], v. 47, n. 5, p.529-536, 2009.

WHO (World Health Organization). Chromium, **Environmental Health Criteria 61**, [Geneva], (1988).

## 9. ARTIGO 2: REDUÇÃO DE Cr (VI) EM SOLOS TROPICAIS

João Paulo Carneiro<sup>1</sup>; Bruno Teixeira Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Lavras, Department of Soil Science, 37200-900 Lavras, Minas Gerais, Brazil

### RESUMO

A forma hexavalente do cromo Cr (VI) no ambiente representa um risco de poluição com elevado grau de toxicidade para os seres vivos. A toxidez do Cr (VI) pode ser atenuada através do processo de redução do Cr (VI) para a forma Cr (III), que representa menos perigo, e é menos móvel no solo. Desse modo, este trabalho teve como objetivo avaliar a velocidade da redução de Cr (VI) relacionada com as diferentes características químicas e físicas dos horizontes A e B de seis solos de clima tropical. Os horizontes A dos solos foram contaminados com uma dose 350 mg/kg, e os horizontes B desses solos receberam 200 mg/kg de Cr (VI), sendo incubados em ambiente controlado durante um período que variou de 0 a 16 dias. A redução do Cr (VI) foi intensa nos horizontes A de todos os solos logo após a contaminação. Os solos com as maiores capacidades de reduzir o Cr (VI) foram em ordem decrescente: LVdf-A > LVw-A > LVA-A > PVAd-A > LVdh-A > Cxbd. Os horizontes A dos solos tiveram uma capacidade de reduzir Cr (VI) de até 148% maior em relação aos seus respectivos horizontes B. Em ordem decrescente, os horizontes B dos solos com as maiores capacidades de reduzir Cr (VI): LVw-B > CXbd-B > LVdh-B > PVAd-B > LVdf-B > LVA-B. A análise de correlação simples demonstrou que a redução do Cr (VI) no solo estava relacionada de forma positiva com o teor de MO; Zn; Ca; Fe; K; SB; t; T; V; P-rem, SO<sub>3</sub>. No entanto, a redução do Cr (VI) foi relacionada de forma negativa com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi obtida uma análise de regressão multilinear capaz de prever a capacidade de redução de Cr (VI) a partir dos atributos químicos, mineralógicos e físicos do solo. Sendo que a MO demonstrou ser a principal componente da equação que favorece o processo de redução do Cr (VI) no solo. Assim, constatou-se que para os solos de clima tropical, o teor de MO do solo, é um fator determinante na capacidade do solo em reduzir Cr (VI).

**Palavras-chave:** cromo hexavalente; redução de cromo; oxidação; contaminante; solos intemperizados; matéria orgânica do solo.

**ABSTRACT**

Hexavalent Cr in the environment poses a risk of contamination with a high degree of toxicity to living beings. The toxicity of Cr (VI) can be mitigated through reduction processes to its Cr (III) form, which represents less danger and is less mobile in the soil. This work aimed to evaluate the speed of Cr (VI) reduction and its relationship with the different chemical and physical characteristics of A and B horizons of six soils of tropical climate. The A horizons of the soils were contaminated with a dose of 350 mg/kg, and the B horizons of the soils received 200 mg/kg of Cr (VI), being incubated in a controlled environment for a period that varied from 0 to 16 days. There was an intense reduction in all A horizons of the soils just after the contamination. The soils with the greatest capacity to reduce Cr (VI) were: LVdf-A> LVw-A> LVA-A> PVAd-A> LVdh-A> Cxbd. The A horizons of the soils had a capacity to reduce Cr (VI) up to 148% greater than the B horizons. In decreasing order, the B horizons of soils with the greatest capacity to reduce Cr (VI): LVw-B> CXbd-B > LVdh-B> PVAd-B> LVdf-B> LVA-B. The simple correlation analysis showed that the reduction of Cr (VI) in the soil was positively correlated to the OM content; Zn; Ca; Fe; K; SB; t; T; V; P-rem, SO<sub>3</sub>. And it was negatively correlated to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A multilinear regression analysis to predict the ability to reduce Cr (VI) from its chemical, mineralogical and physical attributes was obtained. Since OM has proved to be the main component of the equation that most favors the process of soil reduction. Thus, it was found that for tropical soils, the MO content of the soil is a determining factor in its ability to reduce Cr (VI).

**Keywords:** hexavalent chromium; reduction; oxidation; contaminant, weathered soils, soil organic matter

## 9.1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda por produtos manufaturados, o cromo está dentre os elementos químicos que obtiveram maior demanda nas atividades industriais. É utilizado como anticorrosivo, na preservação de madeira, refino de petróleo e curtimento de couro (Song et al., 2006). A poluição por cromo (Cr) é comum em solos, águas superficiais e subterrâneas de áreas industriais. Isso ocorre devido ao descarte de forma indevida, materiais contendo Cr em sua composição (rejeito de mineração, derramamentos acidentais; efluentes industriais) (Hassan e Garrison, 1996; Buerge e Hug, 1999).

No ambiente, o Cr se encontra principalmente nos estados de oxidação (III) e (VI). Ambas as formas possuem propriedades químicas e físicas amplamente distintas. O Cr (III), possui menor solubilidade e mobilidade no solo em relação ao (VI), e é considerado um micronutriente essencial para mamíferos, atuando no metabolismo dos lipídeos e carboidratos (Kotas e Stasicka, 2000; Loyaux-Lawniczak et al., 2001). A liberação de materiais contendo Cr (VI), expõem a saúde humana ao risco, causando alergias, irritações cutâneas e por longos períodos, pode ser carcinogênico (Loyaux-Lawniczak et al., 2001). Enquanto o Cr (III) é fortemente retido pelas partículas de solo, o Cr (VI) é facilmente perdido pelo perfil do solo (Bolan et al., 2003).

O Cr (VI) se encontra principalmente na forma de oxiânions com elevada solubilidade, sendo facilmente lixiviado para o lençol freático, tornando-se uma séria ameaça ambiental (Gu et al., 2017). Propriedades físico-químicas do solo, como o pH, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica, estado de oxidação, textura e teores de óxidos ditam o comportamento do Cr no ambiente solo (Choppala et al., 2018).

A utilização de agentes redutores orgânicos e inorgânicos têm sido uma importante estratégia na mitigação dos efeitos causados pela poluição por Cr (VI). Minerais com a presença de Fe (II), podem reduzir de maneira eficaz o Cr (VI) a Cr (III). Mas nem sempre solos e sedimentos contêm quantidades suficientes de redutores inorgânicos capazes de impactarem o estado de oxidação do Cr (VI). Solos e sedimentos, em condição aeróbica, podem conter apreciáveis quantidades de matéria orgânica naturalmente, seja particulada, dissolvida ou adsorvida, que é um agente redutor de Cr (VI) para sua forma menos solúvel e tóxica (Jardine et al., 1999).

A redução de Cr (VI) pode gerar dois produtos; Cr (III) ligado a compostos orgânicos ou Cr precipitado na forma de hidróxidos  $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}(\text{OH})_3$  (Fendorf et al., 2004). Mas a redução por moléculas orgânicas pode formar organocomplexos de Cr (III) solúveis. Os

organocomplexos de Cr, podem modificar o comportamento do Cr no solo, mas o efeito dominante da matéria orgânica do solo é a redução do Cr (VI). A adição de lodo de esgoto em um solo argiloso e um arenoso, com pH 6,1, aumentou as duas espécies de Cr ligados aos hidróxidos e à MO (Kabata-Pendias, 2011).

Este trabalho teve o objetivo de avaliar a relação das características químicas, mineralógicas e físicas dos horizontes A e B de seis solos representativos de ambiente tropical e a redução de Cr (VI).

## 9.2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras das camadas superficiais dos solos (horizonte A) e subsuperficial (horizonte B) coletadas no campus da Universidade Federal de Lavras (UFLA) em Lavras, Minas Gerais. O clima local é o Cwa, segundo a classificação de Köppen, com verões quentes e úmidos e invernos frios e secos. A temperatura média nos meses mais frios é de 17 °C e 23 °C nos meses mais quentes (Lima Júnior et al., 2012). Com precipitação média anual de 1.529 mm (Dantas, Carvalho, Ferreira, 2007). Seis solos classificados segundo os critérios da Embrapa (2013) e Santos et al. (2015): Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Cambissolo Háplico distrófico típico (CXbd), Latossolo Vermelho ácrico (LVw), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distrófico húmico (LVd).

As amostras foram secas ao ar e passadas por uma peneira com malha de 2 mm. Foram analisados os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos (Tabela 1). O pH foi determinado em água,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  extraídos com KCl 1 mol/L, H + Al por extrator SMP (Shoemaker, 1961), K e P, Fe, Mn, Zn e Cu disponíveis extraídos com solução de Mehlich-1 (Mehlich, 1953). A determinação do teor de matéria orgânica do solo baseia-se na oxidação a  $\text{CO}_2$  por íons de dicromato em meio fortemente ácido. No método originalmente proposto por Walkley e Black (1934), a determinação da quantidade de íons Cr (VI) reduzidos é feita pela titulação dos íons dicromato em excesso, com íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Alternativamente, pode-se determinar indiretamente a quantidade de íons Cr (III) por colorimetria, medindo a intensidade da cor produzida por esses íons em solução. Trata-se, portanto, de uma modificação do método de Walkley e Black.

Usando as amostras de solo com tamanhos de partículas menores que 150  $\mu\text{m}$ , pastilhas prensadas (3,4 cm de diâmetro e 0,7 cm de espessura) foram obtidas usando uma prensa hidráulica e aplicando-se 2 ton/cm<sup>2</sup>. Cada pastilha foi obtida pela mistura de 9,0 g de solo mais



1,0 g de cera Hoechst Micropó C (Merck). As pastilhas foram analisadas usando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) Bruker (Kennewick, WA, EUA) Modelo S8 Tiger de 4 kW. As condições operacionais foram: (i) tensão do tubo de raios X Rh (máximo de 60 kV) com janela de Be de 75  $\mu\text{m}$ ; (ii) cristais do analisador XS-55, PET, LiF (200): 20–60 kV, 5–170 mA e 4 kW.

As análises foram realizadas usando-se o método Bruker® Quant-Express. Para este método, após a calibração interna, verificou-se as seguintes recuperações (%) foram encontradas:  $\text{Na}_2\text{O}$  (99),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99),  $\text{SiO}_2$  (100),  $\text{SO}_3$  (98), Cl (104),  $\text{K}_2\text{O}$  (100), CaO (100),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (114), SrO (98) e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (98). Para aquisição dos dados espectrais, processamento, identificação e quantificação dos elementos, foi usado o software Spectraplus (modo Geoquant). A textura (argila, silte e areia) foi determinada pelo método da pipeta (Day, 1965).

Em recipientes plásticos com capacidade para 50 mL, foram colocados 40 g de solo seco ao ar (figura 1), com umidade gravimétrica conhecida. A partir de uma solução estoque de Cr (VI) tendo como solução de fundo NaCl 10 mmol/L e como fonte dicromato de sódio, foram adicionados em cada amostra 12 mL, da forma que a concentração de Cr (VI) nas amostras do horizonte B fosse igual a 200 mg/kg e para o horizonte A igual a 350 mg/kg. Imediatamente após a contaminação das amostras, ficou estabelecido o tempo zero. Uma bateria de amostras foi montada da forma que permitiu a retirada das amostras nos seguintes tempos de incubação (dias): 0; 0,5; 1,0; 1,5; 4,0; 8,0 e 16.



**Figura 1.** Solos no momento da adição da solução de Cr (VI) e homogeneização em saco plástico de 50 mL.

Fonte: Arquivo pessoal do autor.

A figura 1, está mostrando os solos no momento em que receberam a solução de Cr (VI) e sua homogeneização manualmente, para uma uniformização da amostra.



**Figura 2.** Solos após a contaminação acondicionado em copos de polipropileno preto e capacidade (200 mL).

Fonte: Arquivo pessoal do autor.

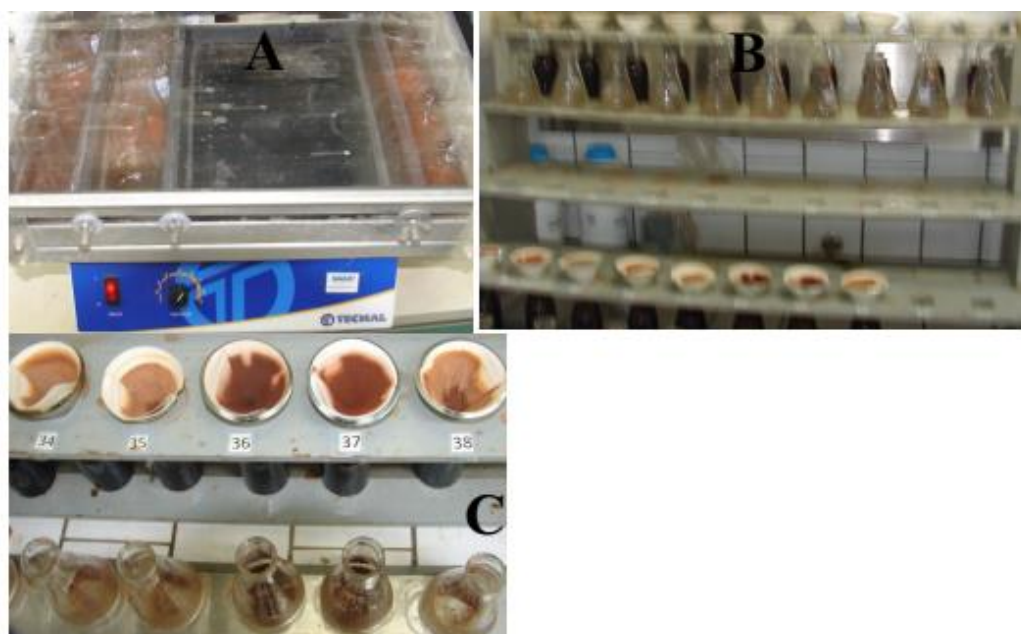
Na figura 2, mostra os recipientes plásticos em que as amostras dentro do saco plástico foram acondicionadas, e em seguida levadas para BOD.

A extração do Cr (VI) foi realizada de acordo com o método USEPA 3060A com modificações (James et al., 1995). Pesou-se 2,5 g de solo úmido em erlenmeyer de 250 mL, posteriormente foram adicionados 50 mL de uma solução 0,28 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,5 mol/L NaOH, e 0,5 ml de solução tampão de fosfato 1 mol/L. A solução de digestão alcalina ( $\text{pH} > 11,5$ ) foi preparada com 20 g de hidróxido de sódio e 30 g de bicarbonato de sódio em um litro de água ultrapura. O conjunto foi aquecido em banho maria a 90/95 °C por 60 minutos, com agitação manual a cada 10 minutos (figura 3).



**Figura 3.** Equipamento de banho maria (90/95 °C) com os erlenmeyers de 250 mL, sob agitação

Fonte: Arquivo pessoal do autor.



**Figura 4.** Mesa agitadora orbital, no processo de resfriamento após o banho maria

Fonte: Arquivo pessoal do autor.

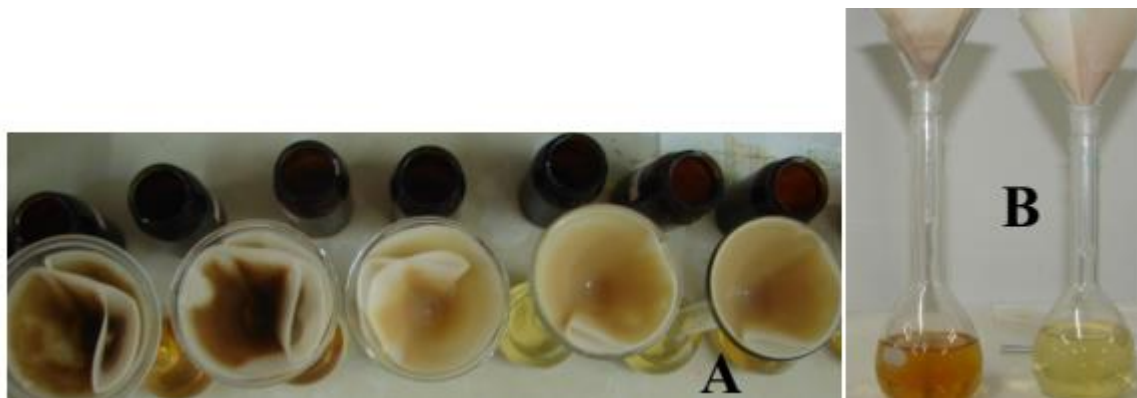
O conjunto solo e solução extratora foi resfriado em agitação constante em mesa agitadora orbital (figura 4). A imagem 4A, representa as amostras após passar pelo banho maria sendo resfriadas na mesa agitadora. Nas imagens 4B e 4C, representam as amostras sendo filtradas em papel filtro após o resfriamento.



**Figura 5.** Imagem (A) mostrando o ajuste do pH da solução. Em (B), após ajuste do pH, o processo de filtragem.

Fonte: Arquivo pessoal do autor

O extrato foi passado em filtro de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$ . O pH do filtrado foi ajustado para  $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$  com  $\text{HNO}_3$  5 mols/L e depois diluído para 100 mL com água destilada (figura A). Nos extratos filtrados foi determinado o teor de Cr (VI). A imagem5A, mostra a redução do pH da solução extratora, que está próximo de 13, até atingir aproximadamente 7,5 com ácido nítrico. E a imagem 5B, mostra o extrato sendo filtrado novamente.



**Figura 6.** Extrato obtido após todas as etapas da análise de Cr (VI) em solos.  
Fonte: Arquivo pessoal do autor.

As figuras 6A e 6B mostram os contrastes entre os extratos obtidos dos diferentes solos. Onde, os extratos com a coloração mais escura, foram obtidos dos solos com teores mais elevados de matéria orgânica, e os de coloração mais clara, são dos solos com baixos teores de matéria orgânica.

Para o controle da qualidade da análise, definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico, que é essencial para o propósito da validação da pesquisa, neste trabalho utilizou-se um material de referência certificado (MRC), que foi o Standard Reference Material<sup>®</sup> 2700 (SRM 2700), produzido pelo National Institute of Standards & Technology (NIST), onde as garantias de concentrações estão na tabela 1.

**Tabela 1.** Cromo hexavalente em solo contaminado (baixo nível). Valores certificados para frações de massa (base de massa seca) de cromo hexavalente e elementos.

| Constituinte           | Fração na massa |           | Unidade |
|------------------------|-----------------|-----------|---------|
| Cromo Hexavalente (Cr) | 14,9            | ± 1,2     | mg/kg   |
| Cr total               | 0,1055          | ± 0,0024  | %       |
| Ferro (Fe)             | 0,595           | ± 0,056   | %       |
| Manganês (Mn)          | 0,0060          | ± 0,0005  | %       |
| Alumínio (Al)          | 0,3058          | ± 0,0093  | %       |
| Cálcio (Ca)            | 0,1985          | ± 0,0071  | %       |
| Potássio (K)           | 0,0368          | ± 0,0014  | %       |
| Magnésio (Mg)          | 0,1937          | ± 0,0061  | %       |
| Silício                | 45,80           | ± 0,36    | %       |
| Titânio (Ti)           | 0,0338          | ± 0,0015  | %       |
| Sódio (Na)             | 0,0086          | ± 0,0003  | %       |
| Vanádio (V)            | 0,0063          | ± 0,0011  | %       |
| Zinco (Zn)             | 0,00269         | ± 0,00018 | %       |

Fonte: Modificado de National Institute of Standards & Technology (NIST) Certificate Revision History (2019).

Um branco foi preparado com a solução extratora e analisado com cada lote de digestão, conforme discutido anteriormente, que foi utilizado para zerar o colorímetro. E também, uma

amostra do NIST SRM 2700 foi digerida em cada bateria de amostras. Para cada tratamento, no momento da coleta da amostra para a digestão, também foi retirada uma amostra para determinação da umidade, sendo descontada no cálculo da concentração final do Cr (VI).

Junto com a bateria de análises, foi digerida uma amostra de cada solo não contaminada com Cr (VI), onde não foi detectado este elemento, ou seja, os valores de Cr (VI) foram zero para todos os solos estudados neste trabalho.

Para a quantificação do Cr (VI), foram transferidos 5 ml do extrato para um recipiente, adicionando 0,5 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida. As amostras de solução foram previamente diluídas, para não extrapolar o limite de detecção do aparelho. A amostra passou por um período de descanso para que a mistura evoluísse a tonalidade de cor (rósea), permitindo a leitura no aparelho.

Para cada tempo de incubação, foi calculada a concentração de Cr (VI) no solo (mg/kg) segundo a equação a seguir:

$$\text{Cr (VI) no solo} = [\text{Cr (VI) no extrato obtido}] * \text{diluição} \quad \text{Eq. (1)}$$

A taxa de recuperação de Cr (VI) no NIST SRM 2700 ficou entre 90 % e 110 %. Assim, após o cálculo da concentração de Cr (VI) encontrada na amostra, esta foi corrigida, sendo multiplicada pela taxa de recuperação.

### 9.2.1 Análises Estatísticas

Plotando-se no eixo das abscissas os tempos de incubação e, no eixo das ordenadas, a concentração de Cr (VI) no solo, foram ajustados modelos polinomiais inversos de segunda ordem ( $y_0 + a * \exp(-b * x)$ ).

Foi feita uma análise de correlação de Pearson entre capacidade máxima de redução de Cr (VI) e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos no software R. Foi obtida uma regressão multilinear no programa Sigmaplot.



**Tabela 2.** Propriedades químicas e mineralógicas dos solos utilizados.

| Solo                                   | PVAd  |       | CXbd  |       | LVw   |       | LVdh  |       | LVA   |       | LVdf  |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | A     | Bt    | A     | Bi    | A     | B     | A     | B     | A     | B     | A     | B     |
| <b>pH</b>                              | 5,4   | 5,3   | 5,8   | 5,1   | 4,2   | 4,5   | 5,6   | 5,2   | 4,7   | 4,8   | 5,8   | 5,6   |
| <b>K (mg/kg)</b>                       | 35,3  | 6,7   | 100,5 | 28,1  | 38,3  | 9,25  | 46,6  | 11    | 39,5  | 5,84  | 61,2  | 5,5   |
| <b>P (mg/kg)</b>                       | 2,29  | 0,78  | 3,99  | 5,08  | 2,15  | 0,67  | 2,63  | 0,69  | 3,83  | 0,55  | 1,69  | 0,39  |
| <b>Ca (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>       | 2,96  | 0,24  | 3,99  | 0,96  | 0,28  | 0,14  | 3,64  | 1,11  | 1,74  | 0,27  | 3,99  | 0,25  |
| <b>Mg cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>        | 0,75  | 0,11  | 1,05  | 0,13  | 0,1   | 0,1   | 1,18  | 0,31  | 0,35  | 0,1   | 3,89  | 0,34  |
| <b>Al (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>       | 0,15  | 0,33  | 0,12  | 0,78  | 1,97  | 0,44  | 0,08  | 0,67  | 1,01  | 0,48  | 0,08  | 0,035 |
| <b>H+Al (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>     | 3,7   | 3,42  | 3,35  | 4,78  | 14,99 | 6,45  | 4,52  | 6,47  | 9,96  | 3,64  | 4,08  | 2,27  |
| <b>Zn (mg/kg)</b>                      | 0,74  | 0,45  | 1,68  | 1,2   | 0,65  | 0,38  | 2,11  | 0,42  | 1,25  | 0,24  | 1,8   | 0,51  |
| <b>Fe (mg/kg)</b>                      | 92,6  | 26,8  | 67,6  | 2,01  | 167   | 51,9  | 76,7  | 72,7  | 237   | 55,3  | 24,6  | 35,2  |
| <b>Mn (mg/kg)</b>                      | 145   | 8,8   | 54,7  | 5,9   | 7,8   | 4,16  | 49,1  | 13,13 | 34    | 11,3  | 179   | 12    |
| <b>Cu mg/kg)</b>                       | 1,16  | 0,95  | 0,58  | 20,3  | 2,28  | 1,53  | 0,66  | 0,47  | 2,73  | 2,19  | 2,19  | 3,9   |
| <b>SB (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>       | 3,8   | 0,37  | 5,21  | 1,2   | 0,48  | 0,36  | 5,12  | 1,44  | 2,19  | 0,385 | 8,04  | 0,61  |
| <b>t (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>        | 3,93  | 0,7   | 5,3   | 2,01  | 2,46  | 0,82  | 5,21  | 2,11  | 3,2   | 0,86  | 8,12  | 0,64  |
| <b>T (cmolc/dm<sup>3</sup>)</b>        | 7,7   | 3,8   | 8,5   | 5,93  | 15,48 | 6,6   | 9,52  | 7,92  | 12,16 | 4,02  | 12,12 | 2,87  |
| <b>V (%)</b>                           | 49,04 | 9,51  | 61,38 | 20,31 | 3,12  | 5,5   | 53,8  | 18,4  | 18,1  | 9,5   | 66,4  | 21,17 |
| <b>m (%)</b>                           | 3,31  | 47,44 | 1,78  | 40,15 | 80,29 | 56,96 | 1,63  | 31,63 | 31,52 | 55,51 | 1,04  | 5,52  |
| <b>MO (dag/kg)</b>                     | 2,66  | 0,83  | 3,03  | 1,78  | 3,98  | 2,38  | 3,69  | 1,87  | 3,88  | 1,02  | 4,52  | 1,5   |
| <b>P-rem (mg/kg)</b>                   | 34,17 | 12,7  | 41,93 | 22,64 | 15,55 | 9,28  | 24,21 | 18,08 | 24,55 | 15,15 | 18,05 | 2,77  |
| <b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>             | 40,41 | 27,2  | 41,33 | 42,55 | 20    | 14,1  | 34,72 | 32,61 | 31,65 | 29,84 | 18,71 | 15,92 |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | 18,82 | 30,2  | 21,46 | 22,05 | 27,02 | 29,93 | 22,39 | 25,53 | 23,72 | 26,75 | 26,05 | 29,56 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | 6,09  | 11,3  | 3,54  | 3,13  | 26,55 | 30,66 | 5,63  | 6,34  | 13,92 | 14,81 | 24,66 | 27,96 |
| <b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>             | 1,12  | 1,07  | 0,58  | 0,54  | 1,97  | 2,06  | 0,97  | 1,01  | 1,76  | 1,58  | 1,61  | 1,66  |
| <b>K<sub>2</sub>O (%)</b>              | 0,22  | 0,15  | 0,26  | 0,28  | 0,07  | 0,03  | 0,1   | 0,09  | 0,14  | 0,13  | 0,07  | 0,04  |
| <b>CaO (mg/kg)</b>                     | 1,5   | 0,1   | 2,0   | 0,5   | 77    | 70    | 2     | 0,5   | 0,9   | 0,1   | 2,6   | 0,1   |
| <b>MgO (%)</b>                         | 0,11  | 0,06  | 0,1   | 0,09  |       | 0,01  | 0,07  | 0,03  | 0,03  |       | 0,23  | 0,16  |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>  | 0,08  | 0,07  | 0,07  | 0,06  | 0,15  | 0,13  | 0,1   | 0,06  | 0,12  | 0,09  | 0,13  | 0,1   |
| <b>MnO (%)</b>                         | 0,07  | 0,03  | 0,04  | 0,06  | 0,08  | 0,07  | 0,04  | 0,03  | 0,07  | 0,06  | 0,18  | 0,09  |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | 0,06  | 0,08  | 0,02  | 0,02  | 0,17  | 0,26  | 0,01  | 0,01  | 0,02  | 0,02  | 0,44  | 0,48  |
| <b>ZrO (%)</b>                         | 0,11  | 0,03  | 0,10  | 0,10  | 0,04  | 0,04  | 0,11  | 0,11  | 0,06  | 0,06  | 0,03  | 0,03  |
| <b>NiO (%)</b>                         | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,02  | 0,02  | 0,03  | 56 *  | 62 *  | 99 *  | 0,01  | 0,07  | 0,07  |
| <b>SO<sub>3</sub> (%)</b>              | 0,08  | 0,05  | 0,08  | 0,06  | 0,09  | 0,04  | 0,1   | 0,05  | 0,09  | 0,03  | 0,11  | 0,03  |
| <b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>     | 14    | 19    | nd    | nd    | 32    | 47    | 17    | nd    | 21    | 24    | 39    | 43    |
| <b>CuO (mg/kg)</b>                     | 45    | 66    | 33    | 33    | 0,1   | 71    | 41    | 46    | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0,1   |

\*(mg/kg); Hz (horizonte); t (Capacidade efetiva de troca de cátions); T (Capacidade de troca de cátions potencial); SB (Soma de Bases); V (Saturação por bases %); m (saturação por alumínio); nd (não detectado pelo aparelho);

**PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); CXbd (Cambissolo Háplico típico); LVw (Latossolo Vermelho ácrico); LVdh (Latossolo Vermelho distrófico húmico); LVA (Latossolo Vermelho A); LVdf (Latossolo Vermelho distroférrico).**

**Tabela 3.** Atributos físicos dos seis solos utilizados.

| Solo                    | PVAd |    | CXbd |    | LVw |    | LVdh |    | LVA |    | LVdf |    |
|-------------------------|------|----|------|----|-----|----|------|----|-----|----|------|----|
|                         | A    | Bt | A    | Bi | A   | B  | A    | B  | A   | B  | A    | B  |
| Argila <sup>1</sup> (%) | 40   | 76 | 33   | 33 | 75  | 73 | 53   | 64 | 50  | 61 | 70   | 69 |
| Silte <sup>1</sup> (%)  | 26   | 5  | 16   | 27 | 5   | 14 | 13   | 6  | 23  | 15 | 11   | 17 |
| Areia <sup>1</sup> (%)  | 34   | 19 | 51   | 40 | 15  | 13 | 34   | 30 | 27  | 24 | 15   | 14 |

\*1: Dados obtidos do trabalho realizado por Curi et. al., (2016) utilizando os mesmos solos.

\*Hz: horizonte; PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); CXbd (Cambissolo Háptico típico); LVw (Latossolo Vermelho ácrico); LVdh (Latossolo Vermelho distrófico húmico); LVA (Latossolo Vermelho A); LVdf (Latossolo Vermelho distroférico).

### 9.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a tabela 2 as principais características químicas e físicas em que houve uma diferença entre os seis solos utilizados neste trabalho, estão relacionadas principalmente com a profundidade de coleta, ou seja, uma diferença entre os horizontes de cada solo. Em geral, ocorre uma diferença marcante nos teores de matéria orgânica entre os horizontes A e B de cada solo (Tab. 2). No entanto, o Cxbd-A e B e PVAd-A, possuem elevados teores de areia em relação aos demais solos (51; 40 e 34%).

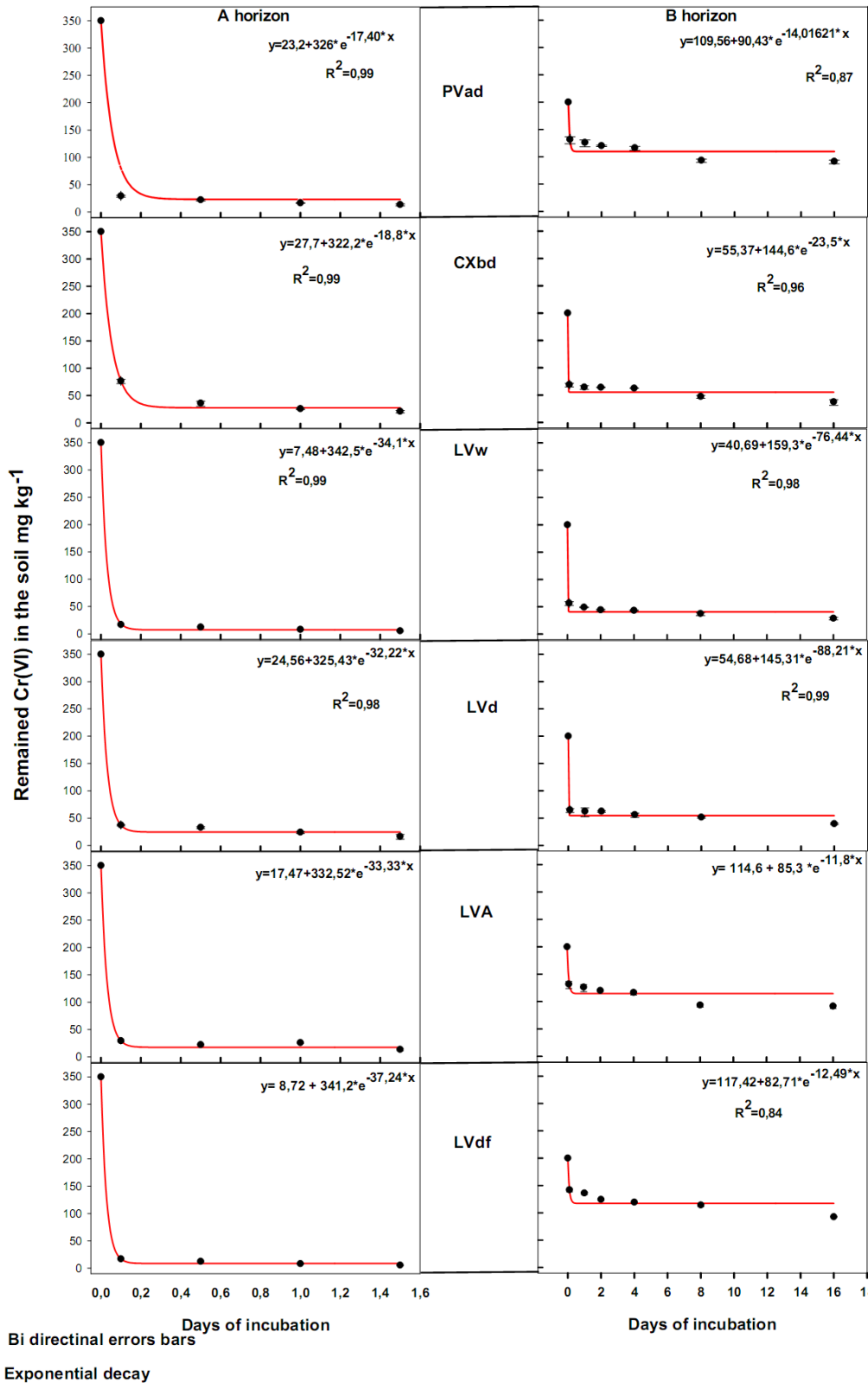
A figura 7, representa a quantidade de Cr (VI) reduzido por cada solo, e o decréscimo da concentração de Cr (VI) no solo de acordo com o tempo de incubação respectivamente. O processo de redução para maior parte do Cr (VI) no solo, ocorreu rapidamente nos tempos iniciais de incubação (entre 0 e 1 dia), e estabilizando em seguida para ambos os horizontes dos solos. No entanto, a velocidade da redução foi significativamente mais acentuada nos horizontes subsuperficiais (Fig. 7). Xiao et al., (2012), investigando a relação entre as propriedades químicas e físicas de sete solos com a redução de Cr (VI), encontrou resultados semelhantes. E também foram semelhantes aos encontrados por Losi et al. (1994), estudando fatores químicos e biológicos que afetam a redução de Cr (VI).

Foi observado neste trabalho, uma rápida redução de Cr (VI) para Cr (III) no solo, sendo que a máxima redução foi alcançada em um curto período de tempo (Ross et al., 1981). Uma aplicação de 5% de carvão em solos ácidos e alcalinos contaminados com 500 mg de Cr (VI) por kg de solo, o período para uma redução total do Cr (VI) foi entre seis a dez horas (Choppala et al., 2012).

Em geral, os horizontes superficiais dos solos tiveram uma maior capacidade de redução de Cr (VI) em relação aos seus respectivos horizontes subsuperficiais (Fig. 7) O tempo de incubação teve grande influência na redução do Cr (VI), sendo que para alguns solos, ocorreu uma intensa redução instantânea, como ocorreu no LVdf-A, LVw-A, LVA-A, que reduziram

em média 328,5 mg/kg de Cr (VI) imediatamente após a contaminação, ou seja, no tempo zero de incubação. Um fato de relevância em relação aos horizontes destes solos que contribui para essa elevada capacidade de redução de Cr (VI), é que ambos possuem um expressivo teor de matéria orgânica (MO), sendo 4,5; 3,98; 3,88 dag/kg.





**Figura 7:** Gráficos com modelos exponenciais inversos. Concentração de Cr (VI) remanescente no solo vs tempo de incubação.

\*PVAd (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico); CXbd (Cambissolo distrófico típico); LVw (Latossolo Vermelho ácido); LVd (Latossolo Vermelho distrófico); LVA (Latossolo Vermelho Amarelo); LVdf (Latossolo Vermelho distroférrico).

Em seguida, o LVdh-A reduziu 313 mg/kg de Cr (VI), que também obteve uma elevada capacidade de redução de Cr (VI), um fato relevante, é que, este solo possui um teor de MO parecido com os solos anteriores (3,69 dag/kg). A explicação é, pelo fato da MO deste solo estar em um estágio de humificação mais avançado, ou seja, é mais estável, portanto há uma menor quantidade de elétrons livres circulando no meio. A velocidade de redução de Cr (VI) e capacidade redutora de um ácido húmico, é dependente de sua reatividade e da densidade de sítios de hidroxilas e grupos fenólicos. Assim, deve-se escolher as fontes de matéria orgânica em estágios menos avançado de maturação (exemplo, lodos de esgoto, esterco e compostos), que possuem formas mais lábeis de substâncias húmicas, para alcançar uma maior eficiência e longevidade no tratamento de descontaminação, principalmente onde o pH for menor que 7 (Aldmour et al., 2019).

Comparando a cinética da redução de Cr (VI) causada pelo carbono orgânico dissolvido (COD) de baixo peso molecular (ácido tânico e gálico) e CODs com elevado peso molecular (substâncias húmicas), foi observado que as constantes obtidas com os CODs de baixo peso molecular (ácido tânico e gálico) eram da ordem de duas a três vezes maior em relação às obtidas com os CODs de elevado peso molecular (substâncias húmicas) (Nakayasu et al., 1999).

Os solos que menos reduziram Cr (VI) no tempo zero foram: PVAd-A e Cxbd-A, que reduziram 272 mg/kg de Cr (VI). Esses solos possuem horizontes superficiais com características semelhantes, como a textura e CTC e teor de MO (Tab. 2). Portanto, o menor conteúdo de MO desses solos em relação aos demais, pode ter sido decisivo em uma menor capacidade de redução do Cr (VI) nos tempos iniciais de incubação dos solos.

Após 1,5 dia de incubação das amostras dos horizontes A dos solos, em média 96% do Cr (VI) adicionado foi reduzido. As amostras dos horizontes dos solos que no final do período de incubação mais reduziram Cr (VI) foram: o LVdf-A e LVw-A reduzindo 344 mg/kg em média. Em seguida o PVAd-A e o LVA-A reduzindo em média 336 mg/kg. LVdh e o Cxbd reduziram em média 331 mg/kg (Fig. 7).

De acordo com a figura 7, os horizontes subsuperficiais dos seis solos estudados reduziram em média, 99 mg de Cr (VI) por kg de solo, portanto, tiveram uma menor capacidade de redução do Cr (VI) em relação aos horizontes superficiais. Nos tempos iniciais de incubação das amostras, o Cxbd-B, LVw-B e o LVh-B tiveram um comportamento semelhante e foram as camadas de solo que mais reduziram Cr (VI) no tempo zero de incubação (em média 137 mg/kg). A explicação para esse fato, pode ser devido ao teor de MO relativamente mais elevado desses solos em relação aos demais (Tab. 2), e também, o LVw-B que dentre esses três solos é

o que possui um teor mais elevado de MO (2,38 dag/kg), obteve uma maior capacidade de redução de Cr (VI) (143 mg/kg).

A capacidade de redução de Cr (VI) foi menor nas amostras dos seguintes horizontes: PVAd-B, LVA-B e LVdf-B, que reduziram em média 62 mg/kg de Cr (VI). Esses solos possuem um teor de MO semelhante (Tab. 2), e também é menor em relação aos demais horizontes dos solos (0,83; 1,02 e 1,5 dag/kg), conseqüentemente, contribuiu para uma menor capacidade redutora de Cr (VI). Pois, já que estes solos possuem um elevado estado de oxidação, a MO seria a única atuante no processo de redução do Cr (VI). Foi possível identificar maiores perdas de Cr (VI) do sistema solo/solução nas situações em que o solo estava sob condições completamente anaeróbicas, sugerindo que foi devido à redução do Cr (VI) para Cr (III) e conseqüentemente precipitando, e verificou-se que a redução dessa espécie química é muito sensível à presença de oxigênio. E ocorreu um aumento da redução do Cr (VI) quando foi adicionado MO no sistema (Losi et al., 1994).

Para James e Bartlett (1983), as reações de oxirredução podem ser aceleradas pela adsorção, e constataram um aumento da redução através da adsorção em dois tipos de solos. No entanto, em solo com elevado teor de minerais amorfos, a adsorção protegeu o Cr (VI) da redução.

A redução nos horizontes subsuperficiais dos solos, no decorrer do período de incubação, ocorreu de forma mais lenta em relação aos horizontes superficiais (Fig. 1b). Sendo que foi necessário um período maior para ser observada uma estabilidade no processo de redução. Pode-se observar (Fig. 1b), que a partir dos oito dias de incubação, ocorreu uma relativa estabilidade no processo de redução para praticamente todos os solos.

A redução de Cr (VI) no período entre o oitavo e o décimo sexto dia de incubação, não foi significativa (Fig. 1b). Isso ocorreu devido à oxidação de toda a MO disponível nas amostras dos horizontes dos solos, acabando com a fonte de elétrons para a redução do Cr (VI).

Comparando a capacidade de redução de Cr (VI) em três solos com texturas contrastantes (argiloso, textura média e arenoso) e com diferentes teores de MO, a redução de Cr (VI) foi maior no solo de textura média e com elevado teor de MO (5,6%), em relação aos solos arenoso e argiloso com menores teores de MO (1,3 e 1,2%). E não foi observado diferença na redução do Cr (VI) entre o solo argiloso e o arenoso no final dos 11 meses de incubação (Song et al., 2006).

Resultados obtidos por Bolan et al. 2003 mostraram que a adição de esterco orgânico em solos minerais contaminados com Cr (VI), incrementou a sua redução para Cr (III), reduzindo a biodisponibilidade para absorção pelas plantas. Carbono orgânico dissolvido contribuiu significativamente para a redução de Cr (VI), pois atua como um doador de elétrons para o ânion cromato.

Não foi constatada uma diferença significativa na redução de Cr (VI) entre os horizontes A e B de um Argissolo, onde testou-se a influência da superfície de minerais de Fe (II) no processo de redução de Cr (VI). A possível explicação seria uma quantidade significativa de Al no horizonte B, que segundo os autores, os oxi-hidróxidos de Al possuem efeitos antagônicos aos de Fe, ou seja, enquanto os oxi-hidróxidos de Fe agem favorecendo a redução, os óxidos de Al protegem o Cr (VI) do processo de redução (Buerge e Hug, 1999).

Solos não estéreis contaminados com uma dose de Cr (VI) equivalente a 1000 mg/kg, reduziram até quatro vezes mais Cr (VI) em relação aos estéreis. Demonstrando a importância da atividade microbiana na redução de Cr (VI). Mas, quando esses solos foram contaminados com 10.000 mg/kg, ocorreu uma supressão da atividade microbiana de tal modo, que não foi possível constatar uma diferença entre os solos não estéreis e estéreis, sendo que, também houve um decréscimo na quantidade de Cr (VI) reduzido em relação à dose de 1.000 mg/kg (Tokunaga et al., 2003).

A maior parte da redução observada no sistema pode ser creditada ao carbono orgânico (CO). Sendo desejável uma maior adição de carbono na forma orgânica em solos com elevados níveis de contaminação. Diversos autores defendem que as vias de redução que dependem da atividade microbiana como a enzimática, redução por íons sulfeto e ferrosos, podem ser deprimidas pelas elevadas concentrações de Cr (VI) (Lovley, 1993; Chen e Hao, 1998; Fendorf et al., 2000). De acordo com Tokunaga et al. 2003, o CO foi o responsável pela redução do Cr (VI) nos solos esterilizados, sendo que a adição de CO promoveu um aumento da redução do Cr (VI) nestes solos.

**Tabela 4.** Correlação de Pearson entre a redução máxima de Cr (VI) e as características químicas e dos horizontes A e B de seis solos tropicais.

| Variável    | pH     | K           | P      | Ca      | Mg     | Al     | H+Al   | Zn      | Fe      |
|-------------|--------|-------------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Coeficiente | 0,11ns | 0,78**<br>* | 0,52ns | 0,74*** | 0,50ns | 0,16ns | 0,40ns | 0,70*** | 0,55*** |

| Variável    | Mn      | Cu      | SB          | t       | T       | V           | m       | M.O     | P.rem   |
|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|
| Coeficiente | 0,61*** | -0,24ns | 0,70*<br>** | 0,80*** | 0,85*** | 0,61**<br>* | -0,34ns | 0,92*** | 0,64*** |

SB = soma de bases; t: capacidade de troca de cátions efetiva; T: Capacidade de troca de cátions potencial; V: saturação por bases; m: saturação por alumínio; M.O = matéria orgânica

ns: não significativo

\*\*\* significativo a 1% de probabilidade.

**Tabela 5.** Correlação de Pearson entre a redução máxima de Cr (VI) e a constituição mineralógica do horizonte A e B de seis solos tropicais.

| Variável    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|-------------------------------|
| Coeficiente | 0,21ns           | -0,60***                       | -0,11ns                        | 0,01ns           | 0,14ns           | 0,13ns | 0,42ns                        |

| Variável    | MnO    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO    | SO <sub>3</sub> | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO     | MnO    |
|-------------|--------|--------------------------------|--------|-----------------|--------------------------------|---------|--------|
| Coeficiente | 0,31ns | -0,08ns                        | 0,25ns | 0,93***         | -0,07ns                        | -0,23ns | 0,31ns |

ns: não significativo

\*\*\* significativo a 1% de probabilidade.

**Tabela 6.** Correlação de Pearson entre a redução máxima de Cr (VI) e as características físicas dos horizontes A e B de seis solos tropicais.

| Variável    | Argila  | Silte   | Areia  |
|-------------|---------|---------|--------|
| Coeficiente | -0,23ns | -0,01ns | 0,24ns |

ns: não significativo

\*\*\* significativo a 1% de probabilidade.

As correlações simples nas tabelas acima, demonstram as características químicas, físicas e mineralógicas dos solos que mais podem ter contribuído para a redução de Cr (VI) no solo e aquelas em que a redução não obteve correlação significativa. Os parâmetros da tabela de atributos químicos (Tab. 4) que tiveram um coeficiente de correlação significativo com a redução de Cr (VI) ( $P < 0,01$ ) foram: K; Ca; Zn; Fe; Mn; SB; t; T; V; MO e P-rem. De acordo com os valores dos coeficientes é possível se ter uma ideia da importância da MO para redução do Cr (VI) (Tab. 4). A correlação significativa do parâmetro T, pode ser devido ao fato de que em solos tropicais, a MO tem grande importância para a CTC do solo.

Os parâmetros dos atributos mineralógicos (Tab. 5) em sua maioria não possuem uma forte correlação com a redução do Cr (VI), exceto para o teor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que teve uma correlação negativa com a redução de Cr (VI) e o SO<sub>3</sub> que teve uma forte correlação positiva com a redução

de Cr (VI). Lan et al. 2006 estudando os efeitos dos minerais do solo na redução de Cr (VI) por sulfeto, constatou um aumento da velocidade da redução com o aumento da concentração de sulfeto de 600 para 1400  $\mu\text{mol/L}$  na presença de caulinita (3,0 g/L).

Buerge e Hug (1999) encontraram um efeito negativo sobre a redução de Cr (VI) e concluíram que os óxi-hidroxidos de Al têm efeitos contrários aos de Fe. Onde foi demonstrado que em uma mistura de 10 g/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 1 g/L de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , a redução de Cr (VI) foi menor do que quando havia apenas 1 g/L de  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Lan et al. 2006 classificou o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como um mineral inerte, ou seja, não provocou nenhum efeito sobre a redução de Cr (VI).

Os atributos físicos dos solos (Tab. 6) não tiveram correlação com a redução do Cr (VI), portanto não exercem influência na redução de Cr (VI). Em trabalho semelhante, foi constatada uma correlação positiva entre a redução de Cr (VI) e a quantidade de matéria orgânica do solo dissolvida; MO total, Fe (II), da fração argila e índice de Shannon. Já o Mn, facilmente redutível, teve uma correlação negativa com redução do Cr (VI). E o pH, CTC, Mn (II), areia e silte não tiveram nenhum efeito sobre redução de Cr (VI) (Xiao et al., 2012).

**Tabela 7.** Dados obtidos da análise de regressão multilinear do modelo que permite a predição da redução de Cr (VI) no solo.

|                            | Coef.   | Std. Coeff. | Std. Error | F-to-Remove | P      |
|----------------------------|---------|-------------|------------|-------------|--------|
| Constante                  | -519,8  |             | 19,4       |             |        |
| MO (dag/kg)                | 224,1   | 2,56        | 7,9        | 812,4       | <0,001 |
| Fe (mg/kg)                 | 1,0     | 0,60        | 0,0        | 1012,5      | <0,001 |
| Mn (mg/kg)                 | 2,4     | 1,27        | 0,1        | 1128,5      | <0,001 |
| SB ( $\text{cmolc/dm}^3$ ) | -215,3  | -5,05       | 11,1       | 378,4       | <0,001 |
| t ( $\text{cmolc/dm}^3$ )  | 199,6   | 4,30        | 11,7       | 291,2       | <0,001 |
| T ( $\text{cmolc/dm}^3$ )  | -49,7   | -1,75       | 2,8        | 319,6       | <0,001 |
| TiO <sub>2</sub> (%)       | -175,4  | -0,83       | 6,0        | 844,2       | <0,001 |
| SO <sub>3</sub> (%)        | -3548,5 | -0,91       | 189,7      | 349,8       | <0,001 |
| Argila (%)                 | 9,0     | 1,33        | 0,3        | 749,9       | <0,001 |
| Areia (%)                  | 10,8    | 1,19        | 0,3        | 1015,9      | <0,001 |

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,272)

R = 1,000

Rsqr = 0,999

Adj Rsqr = 0,999

SB: soma de bases; t: capacidade de troca de cátions efetiva; T: Capacidade de troca de cátions potencial; V: saturação por bases; MO: matéria orgânica

A tabela 7 apresenta os atributos dos solos que participam da construção de um modelo que permite predizer a redução de Cr (VI) no solo. Os resultados diferiram daqueles obtidos na análise de correlação. Exemplo do SO<sub>3</sub> que na correlação favorece de forma positiva a redução de Cr (VI), na equação de regressão atua de forma negativa. Resultados semelhantes aos

encontrados por Xiao et al. 2012 que também encontrou resultados diferentes entre a análise de correlação e a regressão multilinear.

De acordo com a análise (Tab. 7), é possível perceber que a MO foi o parâmetro com maior peso na equação, que atua favorecendo a redução de Cr (VI), o parâmetro t vem logo em seguida. E o SO<sub>3</sub>, SB e o TiO<sub>2</sub> foram os parâmetros que atuaram de forma negativa na redução de Cr (VI).

#### 9.4. CONCLUSÕES

A taxa de redução de Cr (VI) foi determinada e modelada, tendo um bom ajuste exponencial. A redução é extremamente rápida, influenciada, principalmente, pelo teor de matéria orgânica do solo.

O conhecimento da taxa de redução de Cr (VI) é importantíssimo para avaliação de áreas contaminadas, sugerindo a repetição da análise da mesma amostra no tempo ou a amostragem das áreas em tempos diferentes. A informação sobre a taxa de redução de Cr (VI) também é importante para estudos que visam ao estabelecimento de valores de prevenção, nos quais amostras de solo são artificialmente contaminadas com Cr (VI). Nesse caso, as doses nominais utilizadas serão sempre muito acima daquelas que realmente estão presentes no solo.

#### REFERÊNCIAS

ALDMOUR, S. T.; BURKE, I. T.; BRAY, A. W.; BAKER, D. L.; ROSS, A. B.; GILL, F. L.; STEWART, D.I. Abiotic reduction of Cr (VI) by humic acids derived from peat and lignite: kinetics and removal mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, [Germany], v. 26, n. 5, p. 4717-4729, 2019.

BOLAN, Nanthi S. et al. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. **Journal of Environmental Quality**, [United States], v. 32, n. 1, p. 120-128, 2003.

BOLAN, S.; THIAGARAJAN, S. Retention and plant availability of chromium in soils as affected by lime and organic matter amendments. **Soil Research**, [Australia], v. 39, n. 5, p. 1091-1103, 2001.

BUERGE, I. J.; HUG, S. J. Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron (II). **Environmental Science & Technology**, [Washington, USA], v. 33, n. 23, p. 4285-4291, 1999.

CHEN, J. M.; HAO, O. J. Microbial chromium (VI) reduction. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [England & Wales], v. 28, n. 3, p. 219-251, 1998.

CHOPPALA, G. K.; BOLAN, N. S., MEGHARAJ, M.; CHEN, Z.; NAIDU, R. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. **Journal of Environmental Quality**, [United States], v. 41, n. 4, p. 1175-1184, 2012.

LOVLEY, D. R. Dissimilatory metal reduction. **Annual review of microbiology**, [United States], v. 47, n. 1, p. 263-290, 1993.

FENDORF, S.; WIELINGA, B. W.; HANSEL, C. M. Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium (VI) reduction. **International Geology Review**, [United Kingdom], v. 42, n. 8, p. 691-701, 2000.

JAMES, B. R.; BARTLETT, R. J. Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. **Journal of Environmental Quality**, [United States], v. 12, n. 2, p. 177-181, 1983.

LAN, Y.; DENG, B.; KIM, C.; THORNTON, E. C. Influence of soil minerals on chromium (VI) reduction by sulfide under anoxic conditions. **Geochemical Transactions**, [United Kingdom], v. 8, n. 1, p. 1-10, 2007.

LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER JR, W. T. Biodegradation of Chromate-Contaminated Groundwater by Reduction and Precipitation in Surface Soils. **Journal of Environmental Quality**, [United States], v. 23, n. 6, p. 1141-1150, 1994.



LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER JR, W. T. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, [United States], v. 13, n. 11, p. 1727-1735, 1994.

LOYAUX-LAWNICZAK, S.; LECOMTE, P.; EHRHARDT, J. J. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils. **Environmental Science & Technology**, [Washington, USA], v. 35, n. 7, p. 1350-1357, 2001.

NAKAYASU, K.; FUKUSHIMA, M.; SASAKI, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Comparative studies of the reduction behavior of chromium (VI) by humic substances and their precursors. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, [Belgium], v. 18, n. 6, p. 1085-1090, 1999.

National Institute of Standards & Technology; Certificate of Analysis Standard Reference Material 2700 Hexavalent Chromium in Contaminated Soil (Low Level). **Certificate Revision History**. 20899 Certificate. Issue. Date: 13 March 2019. [Gaithersburg, MD]. <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2700.pdf>

SONG, J.; TOWNSEND, T.; SOLO-GABRIELE, H.; JANG, Y. C. Hexavalent chromium reduction in soils contaminated with chromated copper arsenate preservative. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, [United States], v. 15, n. 4, p. 387-399, 2006.

TOKUNAGA, T. K.; WAN, J.; FIRESTONE, M. K.; HAZEN, T. C.; OLSON, K. R.; HERMAN, D. J.; LANZIROTTI, A. In situ reduction of chromium (VI) in heavily contaminated soils through organic carbon amendment. **Journal of Environmental Quality**, [United States], v. 32, n. 5, p. 1641-1649, 2003.

WANG, Y.; SHI, J.; WANG, H.; LIN, Q.; CHEN, X.; CHEN, Y. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. **Ecotoxicology and environmental safety**, [Netherlands], v. 67, n. 1, p. 75-81, 2007.

XIAO, W.; ZHANG, Y.; LI, T.; CHEN, B.; WANG, H.; HE, Z.; YANG, X. Reduction kinetics of hexavalent chromium in soils and its correlation with soil properties. **Journal of environmental quality**, [United States], v. 41, n. 5, p. 1452-1458, 2012.