



RAYNER HUGO CASSA LOUZADA DOS REIS

**CROMO (VI) NA SOLUÇÃO DO SOLO E FITOTOXICIDADE
EM PLANTAS DE ALFACE, FEIJÃO, MILHO E SOJA**

**LAVRAS-MG
2019**

RAYNER HUGO CASSA LOUZADA DOS REIS

**CROMO (VI) NA SOLUÇÃO DO SOLO E FITOTOXICIDADE EM PLANTAS DE
ALFACE, FEIJÃO, MILHO E SOJA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

Profa. Dra. Adélia Aziz Alexandre Pozza
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2019**

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

Reis, Rayner Hugo Cassa Louzada dos.

Cromo (VI) na solução do solo e fitotoxicidade em plantas de alface, feijão, milho e soja / Rayner Hugo Cassa Louzada dos Reis. - 2019.

58 p.

Orientador: João José Granate de Sá e Melo Marques.

Coorientadora: Adélia Aziz Alexandre Pozza.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Cromo (VI). 2. Especiação. 3. Contaminação. I. Marques, João José Granate de Sá e Melo. II. Pozza, Adélia Aziz Alexandre. III. Título.

RAYNER HUGO CASSA LOUZADA DOS REIS

**CROMO (VI) NA SOLUÇÃO DO SOLO E FITOTOXICIDADE EM PLANTAS DE
ALFACE, FEIJÃO, MILHO E SOJA**

CHROMIUM (VI) IN SOIL SOLUTION AND PHYTOTOXICITY

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 02 de Agosto de 2019.

Dr. Bruno Teixeira Ribeiro	UFLA
Dra. Claudia Carvalhinho Windmöller	UFMG

Prof. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

Profa. Adélia Aziz Alexandre Pozza
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2019**

*Aos meus pais, Itamar e Rita,
por sempre investirem em minha vida,
por todo o amor e carinho dedicados.
À minha esposa e ao nosso filho Theo
pela compreensão em todo este tempo.
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, em especial, ao Departamento de Ciência do Solo pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) – APQ-01084-15.

Ao Prof. Dr. João José Marques, pela orientação, investimento e oportunidade.

A todos os funcionários do DCS/UFLA.

A Deus, por me permitir viver, estudar e querer um futuro melhor para a minha família.

À Carol, minha esposa e à nossa família, “braço direito” no desenvolvimento deste trabalho. Aos meus pais, Itamar e Rita, pelo apoio incondicional em todas as fases de minha vida.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O solo fornece muitos serviços ecossistêmicos essenciais para manter a qualidade e o desenvolvimento saudável da flora, da fauna e do bem-estar humano. A contaminação dos solos por metais pesados, decorrentes de atividades antropogênicas, tornou-se um problema ambiental muito sério a muitos países. A avaliação da toxicidade, causada por uma substância química no ambiente, é uma das alternativas interessantes no cenário de contaminação. O cromo hexavalente [Cr (VI)] é considerado um poluente ambiental e é encontrado em indústrias de processamento do couro e de eletrodeposição, fabricação de aço inoxidável, efluentes de curtume. Sua descarga inadequada e descontrolada contamina o solo e a água. Avaliaram-se a concentração de Cr (VI), na solução do solo prejudicial ao crescimento e os efeitos deletérios em diferentes plantas. A fim de alcançar este objetivo, foram cultivados alface, feijão, milho e soja, para avaliar a fitotoxicidade, após exposição a cinco diferentes concentrações de Cr (VI): 0; 8; 80; 160; 320 mg kg⁻¹ de solo seco, utilizando K₂Cr₂O₇. Soluções do solo de um Latossolo Vermelho distroférico textura argilosa foram analisadas por meio da espectrometria de absorção molecular UV/Vis, baseada no método da difenilcarbazida, para a determinação de Cr (VI). Mensurações de crescimento foram realizadas. O milho foi a espécie mais sensível para a altura e biomassa aérea, ao final do experimento, enquanto alface e soja se mostraram as espécies menos sensíveis ao Cr (VI). Na solução do solo, notou-se maior presença de Cr (VI) na sequência alface > feijão > soja > milho.

Palavras-chave: Contaminação. Solução do solo. Especificação redox.

ABSTRACT

Soil provides many essential ecosystem services to maintain the quality and healthy development of flora, fauna and human well-being. The contamination of soils by heavy metals from anthropogenic activities has become a very serious environmental problem in many countries. The assessment of toxicity caused by a chemical substance in the environment is one of the interesting alternatives in the contamination scenario. Hexavalent chromium [Cr(VI)] is considered an environmental pollutant and is found in leather processing and electroplating industries, stainless steel manufacturing, tanning effluents. Its inadequate and uncontrolled discharge contaminates the soil and water. The concentration of Cr (VI) in soil solution harmful to growth and deleterious effects in different plants were evaluated. In order to achieve this objective, lettuce, beans, maize and soya were grown to evaluate phytotoxicity after exposure to five different concentrations of Cr (VI): 0, 8, 80, 160, 320 mg kg⁻¹ of dry soil using K₂Cr₂O₇. Soil solutions of a red dystrophic latosol with clayey texture were analysed using UV/Vis molecular absorption spectrometry based on the diphenylcarbazide method for Cr(VI). Growth measurements were performed. Corn was the most sensitive species for height and aerial biomass at the end of the experiment, while lettuce and soybeans were shown to be the species less sensitive to Cr (VI). More Cr (VI) was found in the soil solution following lettuce > beans > soybeans > maize.

Keywords: Contamination. Soil solution. Redox speciation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual de ocorrência de materiais inorgânicos, nas áreas contaminadas, em Minas Gerais (FEAM, 2018).	19
Figura 2 - Curva analítica para o Cr (VI) em 540 nm.	33
Figura 3 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.).	36
Figura 4 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.).	36
Figura 5 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de milho (<i>Zea mays</i> L.).	37
Figura 6 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de soja (<i>Glycine max</i> L.).	37
Figura 7 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.).	38
Figura 8 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.).	38
Figura 9 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de milho (<i>Zea mays</i> L.).	39
Figura 10 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de soja (<i>Glycine max</i> L.).	39
Figura 11 - Relação entre os fatores concentração/época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em alface (<i>Lactuca sativa</i> L.).	41
Figura 12 - Relação entre os fatores concentração/época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.).	43
Figura 13 - Relação entre os fatores Concentração/Época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em milho (<i>Zea mays</i> L.).	44
Figura 14 - Relação entre os fatores Concentração/Época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em soja (<i>Glycine max</i> L.).	46
Figura 15 - Relação entre os fatores Concentração/Época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em Latossolo Vermelho Distroférico textura argilosa (LVdf).	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de Cr (USEPA 3051A), textura e características químicas do solo utilizado (camada de 0 a 0,2 m de profundidade).....	31
--	----

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL	11
1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Química do Cromo	13
2.2	Dinâmica do cromo no solo	14
2.2.1	Interação entre o cromo e os constituintes do solo	15
2.2.2	Elementos-traço e a solução do solo	16
2.3	Cromo em plantas e fitotoxicidade	17
2.4	Contaminação de cromo no solo	19
2.5	Valores orientadores para solos de Minas Gerais	20
	REFERÊNCIAS	21
	CAPÍTULO 2 FITOTOXICIDADE DO CROMO (VI): SOLUÇÃO DO SOLO E CRESCIMENTO DE PLANTAS	27
1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVO GERAL	28
3	HIPÓTESES	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1	Condução do experimento	28
4.2	Amostragem da solução do solo	31
4.3	Contaminação do solo	32
4.4	Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida	32
4.5	Preparo do ácido sulfúrico 40% (v/v)	32
4.6	Construção da curva analítica	33
4.7	Método colorimétrico para determinação do Cr (VI)	33
4.8	Avaliação das variáveis de crescimento	34
4.9	Análises estatísticas	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Altura e matéria seca de plantas	35
5.2	Química da solução	40
6	CONCLUSÕES	49
	REFERÊNCIAS	50

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

Atividades antropogênicas, urbanas e agrícolas atraem a atenção ambiental por causarem diversos impactos ao ambiente como um todo (atmosfera, água e solo). O planejamento ambiental inadequado, atrelado à rápida industrialização no campo e na cidade, promove a entrada e dispersão cada vez maior de elementos nocivos ao solo (SHAO et al., 2016). Nesse aspecto, o uso de defensivos agrícolas, a extração de minério (MUNGAI et al., 2016), galvanoplastia de pigmentos e resíduos industriais e minerais são as principais fontes de potencial contaminação de meios naturais e que colocam o ecossistema em risco (GAO et al., 2016). Tais materiais, sem o tratamento ou disposição de maneira correta, resultam em resíduos contendo elementos em concentrações tóxicas ao meio ambiente.

A possibilidade de liberação e de exposição a esses elementos, por meio do solo, é de grande preocupação para a saúde humana e aos ecossistemas. A entrada por geração de resíduos (antropogênica) e, ou por transformações químicas, nos materiais de origem dos solos (natural), aumenta, de forma significativa, a presença de elementos potencialmente tóxicos, a exemplo do arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cromo (Cr), entre outros. Essa realidade pode ser prejudicial aos seres vivos pelo incremento nos teores de elementos-traço e pela sua disponibilidade no solo, água e atmosfera.

São considerados elementos-traço por serem encontrados em concentrações menores que os principais elementos químicos e em forma de íons ou combinações (metais catiônicos ou aniônicos) que se apresentam em concentrações inferiores a 0,1 % ou $< 100 \text{ mg kg}^{-1}$ em solos e em plantas (GUILHERME et al., 2005; SPARKS, 1995) ou até em altas concentrações naturais em solos, em razão do material de origem e às atividades antropogênicas (DE SOUZA et al., 2015). No grupo dos elementos-traço, podemos considerar o As, Cd, Pb, Hg e Cr como exemplos de causadores de sérios problemas de contaminação ao meio ambiente.

O Cr pode existir no ambiente na forma tri e hexavalente e ambas com características químicas totalmente diferentes. O Cr (III) é estável, pouco móvel em solos/águas, fortemente adsorvido nas partículas do solo. Em concentrações-traço, é considerado um nutriente essencial aos homens e animais (BERKOWITZ et al., 2008). No solo, o Cr (III) pode precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou $\text{FexCr}^{1-x}(\text{OH})_3$ e, ainda, formar quelatos com moléculas orgânicas. Por outro lado, o Cr (VI) é fortemente oxidante, carcinogênico e muito mais tóxico (cerca de 10 a 100 vezes) que o Cr (III) (KATZ; SALEM, 1993), além de ser móvel e

facilmente transportado pelo solo (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1974). Dependendo das condições do pH do meio, o Cr (VI) pode ocorrer na forma de compostos aniônicos, como cromato (CrO_4^{2-}), cromato de hidrogênio (HCrO_4) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (GERTH et al., 1991). Portanto, além da concentração, é importante conhecer a forma como o cromo ocorre no solo e se torna biodisponível, já que ambas as formas podem interagir com os constituintes do solo. O Cr (VI), por exemplo, pode ser reduzido à Cr (III) pela matéria orgânica e ferro ferroso, enquanto o Cr (III) pode ser oxidado à Cr (VI) por óxidos de manganês ou, ainda, pelo próprio oxigênio em condições de pH neutro a alcalino (GERTH et al., 1991; RICHARD; BOURG, 1991). Diante da toxicidade do Cr (VI) e do seu comportamento geoquímico, que pode ser afetado pelos componentes do solo, o conhecimento de sua especiação no meio é essencial, para subsidiar as atividades de monitoramento e tratamento de um solo contaminado, a fim de torná-las mais eficazes. Desse modo, o objetivo do presente estudo é avaliar os efeitos tóxicos do Cr (VI), em culturas agrícolas cultivadas em Latossolo Vermelho distroférico típico textura argilosa por quantificação do Cr (VI) na solução do solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Química do Cromo

O cromo (Cr) é um elemento reativo, encontrado na litosfera, considerado como litofílico, sendo relativamente abundante na Terra e na crosta terrestre, ocupando o 7º e 21º lugares, respectivamente (ECONOMOU-ELIOPOULOS et al., 2013; ERTANI et al., 2017; SINHA et al., 2005). A descoberta desse elemento se deu, em 1798, pelo químico Louis Nicholas Vauquelin com a obtenção de Cr metálico, em um minério de chumbo de coloração vermelha, a crocoita, composta por cromato de chumbo (PbCrO_4) (GONELLI; RENELLA, 2013). O nome *cromo* ou *chromium* é originado da palavra “chroma”, que, no idioma grego, significa cor e provém da coloração que esse elemento promove em seus compostos e m que é utilizado.

O Cr está posicionado, no grupo 6 da tabela periódica, pertencendo ao grupo dos metais de transição, ao lado do manganês (Mn) e próximo ao ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni), de maneira que apresenta semelhanças geoquímicas com o Fe^{3+} , Ni^{2+} e Al^{3+} (KABATA-PENDIAS, 2011). As propriedades físico-químicas do isótopo mais estável no ambiente são: massa atômica de 51,996 g/mol, número atômico de 24, configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^54s^1$, densidade de 7,19 g/cm³ e raios iônicos de 0,044 nm para o Cr (VI) e 0,061 nm para o Cr (III) (GONELLI; RENELLA, 2013). É um metal cinzento, lustroso, duro e quebradiço, porém, quando é encontrado associado a outros elementos, pode admitir cores variáveis. Em muitos aspectos, a dinâmica do Cr^{+3} é semelhante à do Fe^{3+} e Al^{3+} , pelo comportamento anfótero e tamanho do raio atômico semelhante.

A principal fonte de Cr, na superfície terrestre, é a cromita (FeCr_2O_4), apesar desse mineral ser resistente às reações contidas no processo de intemperismo. As reservas mundiais de minério de Cr são de 7,5 bilhões de toneladas, sendo que as reservas brasileiras são de apenas 25,5 milhões de toneladas. Ainda assim, o Brasil é o único país do continente americano que produz cromita. As maiores reservas mundiais estão no Cazaquistão, África do Sul e Índia (SAMPAIO; ANDRADE, 2005). O Cr também é encontrado em concentrações superiores a 2000 mg kg⁻¹ em solos derivados de rochas serpentinizadas ou serpentinitos (VIDAL-TORRADO et al., 2005; GONELLI; RENELLA, 2013). Na natureza, as formas mais estáveis são a trivalente e a hexavalente, de maneira que a maior parte do Cr do mundo está na cromita (FeCr_2O_4) a qual é a responsável pela presença de Cr (III); cromato (CrO_4^{2-}) e

dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) são responsáveis por Cr (VI) (ERTANI et al., 2017; SHAHID et al., 2017).

De forma geral, as reações redox do Cr são regidas por diversos fatores, dentre eles, a aeração, a umidade do solo, presença de Fe, Mn, atividade microbiana, matéria orgânica, pH e disponibilidade de troca de cátions e ânions pelo solo (BANKS et al., 2006). A capacidade de redução do Cr (VI) para Cr (III) é favorecida com o aumento da umidade do solo, permanecendo a condição redox baixa até que a água seja retirada (BANKS et al., 2006). Os autores destacam ainda que o cromo também pode sofrer hidrólise e precipitação, além de redução e oxidação.

Pela toxicidade do Cr (VI) comparada à do Cr (III), a especiação redox de cromo se tornou importante, possibilitando um monitoramento ambiental bem mais adequado que apenas a quantificação do teor total do elemento. Em virtude da legislação se tornar cada vez mais restritiva, concentrações limites de Cr (VI), em diferentes matrizes sólidas, estão sendo estabelecidas. Na maioria dos solos, o Cr é encontrado em concentrações que variam de 2 a 60 mg kg⁻¹ dependendo do tipo de solo (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Na Suécia, são sugeridos os valores de 5 e 120 mg kg⁻¹ para Cr (VI) e Cr(III), respectivamente (SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002). No Canadá, recomenda-se 0,4 mg kg⁻¹ Cr (VI), para solos destinados à agricultura e residencial e 1,4 mg kg⁻¹ para solos comerciais e industriais (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2001). Já nos Estados Unidos, a concentração limite de cromo pode diferir entre os estados (PETTINE; CAPRI, 2005). Na Itália, a concentração máxima de Cr (VI) recomendada é de 2 a 15 mg kg⁻¹ dependendo da ocupação do solo (DECRETO MINISTERIALEN, 1999).

2.2 Dinâmica do cromo no solo

Solos derivados de rochas máficas, de serpentinitas e de sedimentos argilosos são ricos em Cr, de maneira a atingir teores de 10.000 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2011). De acordo com FADIGAS et al. (2006), no Brasil, os teores semitotais de Cr variam com a classificação do solo e com os horizontes estudados. Para este metal, encontraram-se valores de 2,4 a 75 mg kg⁻¹, com média geral de 36 mg kg⁻¹. Dessa maneira, a depender do material de origem, o Cr pode estar presente, naturalmente, em altas concentrações (KAUR; CRIMI, 2013). Existe, ainda, uma relação positiva do teor de Cr com a presença de minerais de argila, principalmente, óxidos de Fe, pelo tamanho em que se encontram nas frações granulométricas

do solo (KLAMT; REEUWIJK, 2000). Os óxidos de Fe e de Al têm forte afinidade com o Cr (VI), ao passo que caulinita e montmorilonita exibem menor afinidade (BRADL, 2004). A adsorção deste elemento no solo é regulada pelo potencial redox, pH, minerais do solo, íons concorrentes, agentes complexantes e estado de oxidação do elemento (BRADL, 2004).

Os estados de oxidação do Cr são variáveis, e as duas espécies químicas mais comuns no solo são Cr (III) e Cr (VI), sendo $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, em solo ácido e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, em solo alcalino, como complexos representantes do primeiro estado de oxidação e CrO_4^{2-} verificado nos dois ambientes, representando o último estado de oxidação (MELO; ALLEONI, 2009), além de outros componentes: HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (KOZUH et al., 2000). Em valores de pH superiores a 5,5, o Cr se encontra na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ligado às substâncias húmicas e fração argila (GONELLI; RENELLA, 2013).

A estabilidade do Cr (III) explica a sua maior ocorrência no ambiente, apesar dos vários estados de oxidação existentes (MATOS et al., 2008). A reação de oxidação do Cr (III) à Cr (VI) não é termodinamicamente favorável ao solo, exceto em condições em que os teores de MnO_2 se encontram elevados, tornando o Cr capaz de receber elétrons e elevando seu estado de oxidação à Cr (VI) (KABATA-PENDIAS, 2011). A influência, no estado de oxidação do Cr, ocorre das condições de pH do solo (alcalinidade ou acidez), da presença de compostos oxidantes e redutores (KAUR; CRIMI, 2013), dos teores de matéria orgânica, de argila, de Al, Fe e Mn (SANTOS, 2015), bem como na dinâmica de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução na solução do solo (ALLEONI et al., 2005).

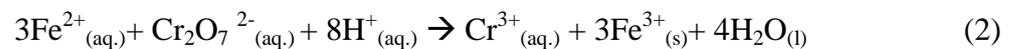
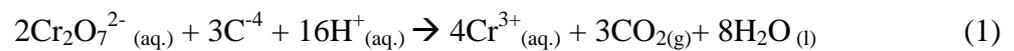
Segundo MARQUES et al. (2004), os solos do Cerrado brasileiro apresentam variações nos teores totais de Cr, de acordo com o material de origem, de maneira que, em solos derivados de gnaiss e xistos, são encontrados 42 a 109 mg kg^{-1} , nos derivados de basalto 41 a 85 mg kg^{-1} e em depósitos de sedimentos 76 a 118 mg kg^{-1} . Os teores variam de 12 a 221 mg kg^{-1} , com média de 112 mg kg^{-1} . Recentemente, em estudo realizado com várias classes de solos de Minas Gerais, DE SOUZA et al. (2015) encontraram teores totais de 0,16 a 2940 mg kg^{-1} de Cr.

2.2.1 Interação entre o cromo e os constituintes do solo

As formas oxidadas (VI) e reduzidas (III) podem interagir com os constituintes do solo e coexistirem em função das condições de Eh-pH (GERTH et al., 1991). O comportamento do Cr também pode variar, dependendo dos agentes complexantes encontrados no solo, como alguns minerais e a matéria orgânica (BARTLETT; JAMES, 1979). Por exemplo, a forma

trivalente do Cr pode se tornar mais solúvel em pH menor que 5, ou ficar imóvel, se estiver complexado com moléculas orgânicas de alto peso molecular (BARTLETT; JAMES, 1979).

FENDORF (1995) assevera que, apesar do Cr (III) não ser perigoso, ele pode apresentar um risco equivalente ao do Cr (VI), já que, em sistemas naturais, tem se provado que os óxidos de Mn são os únicos capazes de oxidar esse tipo de metal, passando do seu estado trivalente para o seu estado hexavalente. Por outro lado, o ânion cromato, uma das formas como o Cr (VI) ocorre, pode ser reduzido à Cr (III) pela matéria orgânica equação (1) e pelo ferro ferroso equação (2) (SCHULTE; HOSKINS, 2012).



2.2.2 Elementos-traço e a solução do solo

SPOSITO (1989) define a solução do solo como a “fase líquida e aquosa cuja composição é influenciada pelos fluxos de matéria e energia que ocorrem dentro dela e na sua vizinhança, além da ação do campo gravitacional da Terra”. A fase líquida ou solução do solo é a água contida no solo não pura e com muitos eletrólitos, originados do processo de intemperização dos minerais, adição de fertilizantes, da mineralização da matéria orgânica, compostos orgânicos solúveis (p. ex., ácidos e ânions orgânicos de origem biológica), que formam a solução do solo com elementos essenciais prontamente disponíveis para o crescimento e desenvolvimento de plantas (ERNANI, 2016). Esses íons podem ser encontrados, na forma de complexos, pares iônicos e na forma livre hidratada.

A solução do solo é mutável, no que diz respeito à proporção e quantidade de seus componentes solúveis e contém, praticamente, todos os elementos químicos. É claro que a concentração eletrolítica é variável a depender da caracterização do solo e das condições de drenagem e umidade (p. ex., regiões áridas, semiáridas, chuvosas) e, ainda, em um mesmo solo, a concentração varia de um ponto para outro pela variabilidade naturalmente existente (ERNANI, 2016; PENHA, 2011; BRADY, 1983). Em solos de regiões tropicais, por efeito de diluição e maior estágio de intemperização dos solos, a concentração total de eletrólitos, na solução do solo, é mais baixa (ERNANI, 2016); o decréscimo na concentração na solução do solo representa o somatório de efeitos simultaneamente ocorrendo no sistema (p. ex., oxirredução, adsorção, precipitação, dissolução, absorção pelas plantas e outros fenômenos que envolvem suas perdas) (MELO; ALLEONI, 2009).

A solução do solo pode fornecer informações importantes indicadoras de toxicidade, por meio de um determinado metal na forma iônica, além de ser o meio em que as reações químicas do solo ocorrem (BRADY, 1983; GOETZ et al., 1986; MATOS et al., 2008; TAN, 1993). A dinâmica do equilíbrio químico no solo é bastante complexa, visto que o equilíbrio é alterado, quando há um aumento ou diminuição de atividade de elementos na solução. Ou seja, a solução do solo permanentemente tem sua concentração diminuída, sendo que o solo ainda assim pode oferecer resistência a esse decréscimo (quantidade de cada elemento e poder tampão de cada solo – teores de argila e matéria orgânica). Além disso, a composição química da solução do solo depende do teor de água do solo, da camada de solo amostrada e do elemento químico alvo (MIRANDA et al., 2006). Há hipóteses de que solos de elevados teores de argila e matéria orgânica (MO), ao longo do tempo, têm variação mais evidente, na composição da solução do solo, em comparação aos solos com baixos teores de argila e matéria orgânica (SPOSITO 1989).

Dessa maneira, há uma preocupação no cenário de contaminação ambiental de avaliar a presença de elementos potencialmente tóxicos e nocivos aos organismos vivos. De acordo com KABATA-PENDIAS; PENDIAS (1992) e KABATA-PENDIAS; SZTEKE, (2015), a solução do solo atua como meio de transporte e transferência de contaminantes inorgânicos dos solos, para mananciais de água potável, e as informações sobre as concentrações de elementos potencialmente tóxicos na solução são úteis, para prever sua disponibilidade, efeitos tóxicos em plantas e atividade biológica do solo.

A amostragem da solução do solo pode ser realizada com diferentes equipamentos, que diferem, em suas características, como tamanho, diâmetro, comprimento, diâmetro do poro, barreira à entrada de partículas de argila e materiais orgânicos, volume coletado, entre outros fatores que podem alterar a composição da solução do solo (CARMO et al., 2016).

2.3 Cromo em plantas e fitotoxicidade

Apesar da baixa translocação de alguns elementos-traço, para a parte aérea de plantas e da sua acumulação, na região da rizosfera (KABATA-PENDIAS, 2011), quando absorvidos e conduzidos, o resultado é a restrição do crescimento e do desenvolvimento das plantas, afetando negativamente a qualidade e segurança dos alimentos e a contaminação da cadeia alimentar (WHO, 2008). A fitotoxicidade por Cr em plantas inclui e reflete sintomas de redução na germinação de sementes, formação de plântulas e no crescimento radicular, indução de clorose foliar, redução de biomassa (BISHNOI et al., 1993), inibição da

fotossíntese, alteração do equilíbrio hídrico e redução da absorção de nutrientes (KUMAR; JOSHI, 2008; TRIPATHI et al., 2012; MA et al., 2016), como N, Cu, Fe, Mn e Zn (LIU et al., 2008).

Em ambientes potencialmente tóxicos para as plantas, ou seja, com teores excessivos e elevada disponibilidade de Cr, o sintoma de fitotoxicidade é expresso primeiramente na germinação (TALANOVA et al., 2000; PERALTA et al., 2001; PARMAR; CHANDA, 2005; ANDALEEB et al., 2008; LIU et al., 2008; JUN et al., 2009; VIJAYARAGAVAN et al., 2011). A germinação é um processo sensível a elementos tóxicos, quando comparada com outros estágios fenológicos das plantas, ou seja, o primeiro processo fisiológico afetado por um ambiente contendo Cr é a germinação (SHANKER et al., 2005). Esse efeito prejudicial é explicado pela oxidação da membrana e pela ocorrência de hidrólise de proteínas e do amido (ZEID, 2001), decréscimo na atividade de amilases e no transporte de açúcares ao eixo embrionário (ZEID, 2001; SHANKER et al., 2005).

Com o processo inicial prejudicado, há a inibição do crescimento das raízes ou crescimento atrofiado (JUN et al., 2009; BASHRI et al., 2016). Nesse compartimento, há um acúmulo da maioria dos elementos-traço, inclusive do Cr (KABATA-PENDIAS, 2011) que, quando em teores expressivos, apresenta efeito tóxico direto pelos radiculares e células epidélicas (SANTOS, 2015). O contato das raízes com Cr (VI) podem resultar em incapacidade de absorção de água no ambiente de cultivo (MUKHERJI; ROY, 1977; BISHNOI et al., 1993; CORRADI et al., 1993).

O estado redox e a concentração de Cr determinam a toxicidade deste elemento, para as plantas, bem como o meio em que a planta é cultivada (ANDALEEB et al., 2008). A capacidade de penetrar nos tecidos, maior mobilidade no solo e potenciais oxidativo e mutagênico determinam os efeitos mais graves aos organismos por parte do Cr (VI) (SANTOS, 2015).

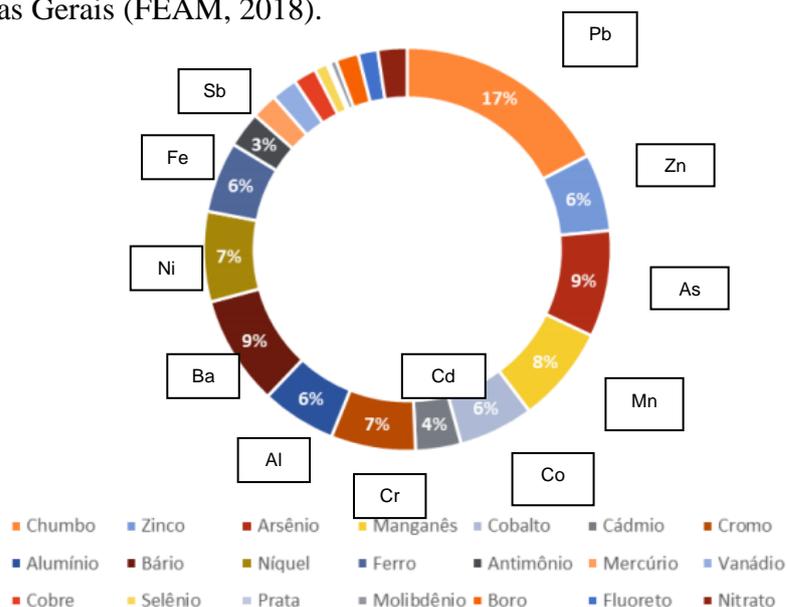
De maneira geral, teores excessivos de Cr no solo, acumulados pelas plantas nos tecidos, interferem e interrompem atividades metabólicas, fotossíntese, respiração, síntese de proteínas e desenvolvimento de organelas (SEREGIN; KOZHEVNIKOVA, 2006; VIJAYARAGAVAN et al., 2011), bem como ocasiona alteração da produção de clorofila, aumento da produção de metabólitos e declínio da condutância estomática pelo alto potencial oxidativo do Cr (VI) (ZAIDI et al., 2012).

2.4 Contaminação de cromo no solo

De acordo com CONAMA (2009), o teor de cromo hexavalente, nos solos, de maneira a não prejudicar suas funções, é $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Alguns autores encontraram teores mais elevados por considerarem o teor natural no solo em áreas diferentes em nível nacional. Nesses locais, o teor encontrado de Cr total pode chegar até $2.940 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$ (DE SOUZA et al., 2015). Em nível mundial, JOBBY et al. (2018) enfatizam que houve um aumento do teor de Cr total, em águas superficiais, ultrapassando os limites de $0,5$ a $2 \mu\text{g L}^{-1}$, principalmente, pelo fato de os curtumes contribuírem para este cenário.

Um dos principais responsáveis pelo aumento dos teores de Cr, em matrizes ambientais, são os resíduos de curtume. Aproximadamente 40 milhões de toneladas de resíduos de curtume por ano em todo o mundo contém Cr (PAPP, 2004). Em Minas Gerais, a FEAM, Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais, publica anualmente um inventário sobre contaminação em solos e água de Minas Gerais (Figura 1). O Cr responde por 7% do total dessas áreas contaminadas, um percentual considerável, já que este elemento é um dos 129 principais poluentes ambientais (USEPA, 2000) e, na forma hexavalente, está entre os 10 mais perigosos (ATSDR, 2015; USEPA, 2000). Estima-se que a descarga de Cr, em nível global, pode chegar a 30, 142 e 896 toneladas por ano em diferentes matrizes ambientais (ar, água e solo) (MOHAN; PITTMAN, 2006).

Figura 1 - Percentual de ocorrência de materiais inorgânicos, nas áreas contaminadas, em Minas Gerais (FEAM, 2018).



2.5 Valores orientadores para solos de Minas Gerais

Em virtude da preocupação com os solos, em relação ao gerenciamento de áreas com potencial de contaminação ou contaminadas e do desafio ambiental de proteger os solos, surgiu, nos Estados Unidos, Holanda, Alemanha, França e Canadá, o conceito de valores orientadores, para indicar valores numéricos, a fim de permitir estimar o nível de contaminação ou mesmo inferir a sua ausência em solos (NASCIMENTO; BIONDI, 2015). No Brasil, a preocupação ambiental com a entrada de contaminantes no solo começou com três documentos, sendo a Resolução nº 308 (CONAMA, 2002) atualizada, após sete anos (CONAMA, 2009); a lista de valores orientadores publicados pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), para solos e águas subterrâneas (CETESB, 2001), atualizada e ampliada, após quinze anos (CETESB, 2016) e a Resolução nº 420 (CONAMA, 2009). Esses valores adotados pela CETESB foram baseados nos trabalhos de pesquisa na Holanda e na Alemanha (NASCIMENTO; BIONDI, 2015). Valores orientadores não estimam as condições específicas de cada área, mas a multifuncionalidade do solo e os dados toxicológicos do elemento estudado. São relacionados a usos genéricos do solo, porém com obtenção de um valor numérico que represente a qualidade do solo, considerando uma avaliação de risco da área, ou seja, considera o risco de exposição de organismos aos efeitos tóxicos e carcinogênicos (CETESB, 2016; NASCIMENTO; BIONDI, 2015). Para Minas Gerais, os valores apresentados para Cr total são 75 mg kg^{-1} (VP – Valor de Prevenção), 150 mg kg^{-1} (Valor de Investigação – VI – agrícola), 300 mg kg^{-1} (VI residencial) e 400 mg kg^{-1} (VI industrial).

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE CONTROL (ATSDR). The Priority List of Hazardous Substances. 2015. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em: 24 de março de 2019.
- ANDALEEB, F. et al. Effect of chromium on growth attributes in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, 1475-1480. 2008.
- AZEVEDO, S. A.; CHASIN, A. A. M.; *Metais: gerenciamento da toxicidade*, Ed. Atheneu: São Paulo, 2003.
- BANKS, M. et al. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, v. 62, 255-264, 2006.
- BARLETT, R. J.; JAMES, B. R. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8:31-35, 1979.
- BASHRI, G. et al. Physiological and biochemical characterization of two *Amaranthus* species under Cr (VI) stress differing in Cr (VI) tolerance. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 108, 12-23, 2016.
- BERKOWITZ, B. et al. *Contaminant Geochemistry- Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- BISHNOI, N. R. et al. Effect of chromium on seed germination, seedling growth and yield of peas. *Amsterdam, Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 47, 47-57, 1993.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, 1-18, 2004.
- BRADY, N. C. *Natureza e propriedades dos solos*. Rio de Janeiro, 6 ed., 647 p., 1983.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 14 P. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 24 de maio de 2019.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2016. 3 p. Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/34/2016/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2019.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2019.

CORRADI, M. G., BIANCHI, A., ALBASINI, A. Chromium toxicity in *Salvia sclarea* – I. Effects of hexavalent chromium on seed germination and seedling development. *Environmental and Experimental Botany*, v. 33, 405-413, 1993.

DECRETO MINISTERIALEN. 471; *Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordinario N. 293*, 1999.

CARMO, D. L. et al. Electrical conductivity and chemical composition of soil solution: comparison of solution samplers in tropical soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 40, 1-17, 2016.

DE SOUZA, J. J. L. L. et al. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. *Science of the Total Environment*, 2015, p. 338 – 349.

Economou-Eliopoulos, et al. Spatial evolution of the chromium contamination in soils from the Assopos to Thiva Basin and C. Evia (Greece) and potential source (s): anthropogenic versus natural processes. *Geosciences*, v. 3, 140-158, 2013.

ERNANI, P. R. *Química do solo e disponibilidade de nutrientes*. Lages: o autor, 2 ed., 256 p., 2016.

ERTANI, A. et al. Chromium in agricultural soil and crops: a review. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 228, 1-12, 2017.

FADIGAS, F. S. et al. Estimation of reference values for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, and zinc in Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37: 945-959, 2006.

FENDORF, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, v. 67, 55-71, 1995.

GAO, J. et al. Heavy metals in sediments, soils, and aquatic plants from a secondary anabranch of the three gorges reservoir, region, China. *Environmental Science Pollution Resource*, v. 23, 10415-10425, 2016.

GERTH J. R.; WIENBERG, U. F. Chromium in contaminated soil: Bound forms and chromium immobilization by ferrous iron. In: Farmer, J.G. (Ed.), *Heavy metals in the environment*. International Conference on Heavy Metals in the Environment, Edinburgh, Scotland, 1991.

GOETZ, A. J. et al. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. *Weed Science*, v. 34, n. 5, 788-793, 1986.

GONELLI, C., RENELLA, G. Chromium and Nickel. In: ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3 ed., v. 22, 313-333, 2013.

- GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. Tópicos em Ciência do Solo, v.4. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, SBCS, p.345-390, 2005.
- JOBBY, R. et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: a comprehensive review. *Chemosphere*, v. 207, 255-266, 2018.
- JUN, R., LING, T., GUANGHUA, Z. Effects of chromium on seed germination, root elongation and coleoptile growth in six pulses. *International Journal Environmental Science Technology*, v. 6, 571-578, 2009.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soil and Plants. 4rd ed. New York, Boca Raton, 2011. 467 p.
- KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2nd ed. Boca Raton: CRR, 1992. 365 p.
- KABATA-PENDIAS, A; SZTEKE, B. Trace elements in abiotic and biotic environments. 1st ed. CRC Press, 2015. 468 p.
- KAUR, K. & CRIMI, M. Release of chromium from soils with persulfate chemical oxidation. National Ground Water Association, 2013, 8 p.
- KATZ, S. A.; SALEM, H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology*, v. 13, 217–224, 1993.
- KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L.P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of Ferralsols and related soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24 (3): 573–587. 2000.
- KOZUH, N., STUPAR, J., GORENC, B. Reduction and oxidation process of chromium in soils. *Environmental Science Technology*, v. 34, 112-119, 2000.
- KUMAR, S., JOSHI, U. N. Nitrogen metabolism as affected by hexavalent chromium in sorghum (*Sorghum bicolor* L.). *Environmental and Experimental Botany*, v. 64, 135-144, 2008.
- LIU, D. et al. Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amaranthus viridis* L. *Bioresource Technology*, vol. 99, 2628-2636, 2008.
- MA, J. et al. Photosynthesis performance, antioxidant enzymes, and ultrastructural analyses of rice seedlings under chromium stress. *Environ. Sci. Pollut. R.* 23, 1768–1778, 2016.
- MARQUES, J. et al. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma (Amsterdam)*, v. 119, 179-195, 2004.
- MATOS, W. O. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, v. 31, 1450-1454, 2008.

- MIRANDA, J. et al. Composição química da solução do solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 30, n.4, 633-647, 2006.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water *J. Hazard. Mater.*, v.137, 762-811, 2006.
- MUKHERJI, S., ROY, B. K. Toxic effects of chromium on germinating seedlings and potato tuber slices. *Biochem. Physiol. Pflanzen* 171, 235-238, 1977.
- MUNGAI, T. M. et al. Occurrences and toxicological risk assessment of eight heavy metals in agricultural soils from Kenya, Eastern Africa. *Environmental Science Pollution Resource*, v. 23, 18533-18541, 2016.
- NASCIMENTO, C. W. A., BIONDI, C. M. Valores orientadores da qualidade do solo para metais. In: NASCIMENTO, C. W. A. et al. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. IX, 290 p., 2015.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). *Chromium*. National Academy of Science. Publishing: Washington, DC, 1974.
- PAPP, J. F. Chromium use by market in the United States. 10th International Ferroalloys Congress, Proc: Marshalltown, South Africa, The South African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, South Africa, 770-778, 2004.
- PARMAR, G., CHANDA, V. (2005) Effects of mercury and chromium on peroxidase and IAA oxidase enzymes in the seedlings of *Phaseolus vulgaris*. *Turk J Biol* 29:15–21.
- PENHA, H. G. V. Teores e coeficientes de distribuição de elementos-traço em Latossolo adubado com dejetos líquidos suínos. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 101 p., 2011.
- PERALTA, J. R. et al. Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, v. 66 (6), 727-734, 2001.
- PETTINE, M.; Capri, S. *Anal. Chim. Acta*, 540, 231. 2005.
- RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Water Resources*, v. 25, 807-816, 1991.
- SANTOS J. L. A. Valores de prevenção para fitotoxidez por cromo em solos de Minas Gerais. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 97 p., 2015.
- SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PAIVA, P. R. P. – *Cromita*. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005.
- SCHULTE, E. E.; HOSKINS, B. Recommended Soil Organic Matter Tests. Chapter 8, 2012. Disponível em <http://extension.udel.edu/lawngarden/files/2012/10/CHAP8.pdf>. Acesso em 20 fev. de 2019.

SEREGIN, L., KOZHEVNIKOVA, A. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russ J Plant Physiol* 53:257–277, 2006.

SHAHID, M. et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review. *Chemosphere*, v. 178, 513-533, 2017.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. *Environ. Int.* 31, 739–753. 2005.

SHAO, Y. et al. ICP-MS Determination of potential Toxic Elements in Soil and Rice (*Oryza sativa* L.) and Related Health Risk. *Food Anal. Methods*, 2016, 9:3501–3508. Disponível em: Acesso em: 03 de julho de 2019.

SINHA, S.; SAXENA, R., SINGH, S., Chromium induced lipid peroxidation in the plants of *Pistia stratiotes* L.: role of antioxidants and antioxidant enzymes. *Chemosphere*, v. 58, 595-604, 2005.

SOBRINHO, N. M. B. A., BARRA, C. M., LÃ, O. R. In: MELO, V. F., ALLEONI, L. R. F. *Química e Mineralogia do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. II, 685 p., 2009.

SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, 1995, 267 p.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1989, 329 p.

Swedish Environmental Protection Agency; Guidelines for polluted soils. Canadian Council of Ministers of the Environment; Canadian Environmental Quality Guidelines, Winnipeg, 2002.

TALANOVA, V. V., TITOV, A. F., BOEVA, N. P. (2000) Effect of increasing concentrations of lead and cadmium on cucumber seedlings. *Biol Plant* 43:441–444.

TAN, K. H. *Principles of soil chemistry*. New York: Marcel-Dekker, 362 p., 1993.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. Effluent limitations guidelines, pretreatment standards, commercial hazardous waste combustor subcategory, “Federal Register” 65(18), 40 CFR part 423. Washington DC: EPA-Water, 2000.

TRIPATHI, D. K. et al. Impact of exogenous silicon addition on chromium uptake, growth, mineral elements, oxidative stress, antioxidant capacity, and leaf and root structures in rice seedlings exposed to hexavalent chromium. *Acta Physiol. Plant.* 34, 279–289, 2012.

VIJAYARAGAVAN M. et al. Toxic effect of cadmium on seed germination, growth and biochemical contents of cowpea (*Vigna unguiculata* L.) plants. *Int Multidisciplinary Res J* 1(5):01–06, 2011.

ZAIDI, A., WANI, P. A., KHAN, M. S. Toxicity of heavy metals to legumes and bioremediation. 2012.

ZEID, I. M. Responses of *Phaseolus vulgaris* to chromium and cobalt treatments. *Biologia Plantarum*, 44, 111–115, 2001.

ZOU, J. H. et al. Effects of hexavalent chromium (VI) on root growth and cell division in root tip cells of *Amaranthus viridis* L. *Pakistan Journal of Botany*, v. 38 (3), 673-681, 2006.

WEIHERMÜLLER, L. et al. In situ soil water extraction: a review. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 36, 1735-1748, 2007.

WHO, E. Lead and cadmium: need for international action? Prepare by the Center for International Environmental Law (CIEL) on behalf of the government of Germany/Lead Sponsor. 2008. <http://www.who.int/ifcs/documents/standingcommittee/lyc09>. Acesso em: 03 de julho de 2019.

CAPÍTULO 2 FITOTOXICIDADE DO CROMO (VI): SOLUÇÃO DO SOLO E CRESCIMENTO DE PLANTAS

1 INTRODUÇÃO

O cromo (Cr) existe em estados de oxidação que variam de 0 a VI em solos, no entanto as formas mais comuns são Cr (0), Cr (III) e Cr (VI). O Cr (VI) é a forma mais perigosa deste elemento pela sua solubilidade, alta mobilidade e potencial oxidante (DIAS et al., 2016). A contaminação por Cr tem recebido muita atenção, nas últimas décadas e, embora ocorra naturalmente nos solos, algumas atividades antropogênicas podem atuar como fontes de contaminação desse elemento, incluindo galvanoplastia, processos de mineração e, principalmente, o curtimento do couro (KRISTINE et al., 2013). A depender das condições do pH e do potencial redox do solo, o Cr (VI) pode ocorrer na forma de ácido crômico (H_2CrO_4), cromato (CrO_4^-) e dicromato ($Cr_2O_7^-$). Dessa maneira, o Cr tem uma química bastante complexa por seu alto potencial de converter facilmente de um estado de oxidação para outro.

Este elemento pode, eventualmente, acumular-se em solos agrícolas em maior parte na forma trivalente. No entanto as reações de oxirredução ocorrem de forma dinâmica no solo e esse elemento pode ser convertido à forma hexavalente, em situações extremas, pois a reação de oxidação não é favorável a solos oxidicos. Já a reação de redução, ocasionalmente ocorre, de forma rápida, em solos com teores consideráveis de matéria orgânica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011). A transferência do Cr para a planta é regulada por inúmeros fatores nos solos (textura, pH, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica) (SANTOS; RODRIGUEZ, 2012). Neste aspecto, em razão das diferenças entre os atributos físicos, químicos e biológicos do solo, que influenciam a dinâmica e a transferência de elementos da fase sólida e líquida das plantas, faz-se necessário conhecer a composição química da solução do solo.

A solução do solo é o meio em que os nutrientes e os elementos tóxicos estão prontamente disponíveis, dissolvidos. Dessa forma, faz-se relevante compreender a dinâmica e a transferência e o fornecimento de elementos químicos da fase sólida para a líquida do solo. Para isso, existem vários métodos de extração de solução do solo (WEIHERMÜLLER et al., 2007). Em vasos, têm-se utilizado amostradores de solução do solo, feitos de cápsulas extratoras porosas, a fim de representar as condições reais de umidade e concentrações de íons na solução do solo, de fácil instalação e operação, permitir amostragens contínuas, durante o

ciclo da planta, no mesmo local, ao longo do tempo (CARMO et al., 2016). É importante ressaltar que estes amostradores têm sido utilizados, para pesquisas em casa de vegetação e em campo, para lavouras temporárias, seja para nutrientes (p. ex., Se) ou elementos-traço (As, Cr, Cd, Pb, Zn).

Este estudo foi realizado com o objetivo de monitorar a presença de Cr (VI), na solução do solo e avaliar o efeito do crescimento de alface, feijão, milho e soja, ao longo do tempo, após exposição ao Cr (VI).

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo foi investigar os efeitos do Cr (VI), no crescimento de alface, feijão, soja e milho, realizar a especiação da solução do solo e relacionar com os efeitos no crescimento de plantas.

3 HIPÓTESES

As hipóteses deste trabalho foram: em solos intemperizados e argilosos é verificado um teor menor de Cr (VI) na solução do solo; diferentes plantas podem suportar altos teores de Cr (VI) no solo; o estado de oxidação do Cr, na solução do solo, varia rapidamente em solos cultivados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Condução do experimento

Um experimento com vasos, para crescimento de plantas de alface, feijão, milho e soja, foi usado para investigar a fitotoxicidade de Cr (VI) com cinco níveis diferentes de contaminação. Recolhera-se amostras, a partir da superfície (0-20 cm), secos ao ar, homogeneizados e transpassados em peneira de 2 mm para posterior utilização. Potes de polietileno de 1 kg foram acondicionados com solo em casa de vegetação. O solo utilizado, para os ensaios, foi o Latossolo Vermelho Distroférrico típico textura argilosa. As propriedades físico-químicas analisadas são mostradas na Tabela 1. O solo foi artificialmente contaminado com soluções aquosas de Cr (VI) na forma de $K_2Cr_2O_7$. Também foram adicionadas soluções aquosas de reagentes laboratoriais, como fonte de fertilizantes, para as

plantas em cada vaso. Após 20 dias de crescimento das plantas, foi medida a altura média e biomassa seca das mudas das culturas agrícolas em cada vaso. A fim de avaliar o estado de oxidação de Cr, na solução do solo, supostamente com teor excessivo do Cr hexavalente, sobre o Cr natural e extraível do solo e as respostas do crescimento e sobrevivência das plantas, foram extraídas soluções do solo com extrator Rhizon para posterior análise do teor de Cr (VI) em cada vaso.

Em cada pote foram colocados 1 dm³ de terra fina seca ao ar, misturados com CaCO₃ para correção da acidez, fertilizado, segundo Malavolta (1981) e acrescentada uma solução de K₂Cr₂O₇. Há certa cautela, em relação ao teor de Cr (VI) no solo, para cultivos, podendo ser inviável, para algumas plantas, o teor encontrado ou aplicado artificialmente. Portanto foram escolhidas cinco concentrações de Cr (VI): controle (sem Cr adicionado ao solo), 8,0; 80,0; 160,0; 320,0 mg kg⁻¹ solo seco. A contaminação foi realizada, quando as plântulas tinham 20 dias de idade, a fim de simular uma contaminação por derramamento acidental do K₂Cr₂O₇.

Antes do experimento, as amostras de solo foram homogeneizadas, secas ao ar, coletadas e moídas, para a determinação de Cr total (USEPA, 1999), em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização em chama (FAAS). No mesmo período, foram realizadas análises químicas e físicas dos solos. O pH, teores de P, K, Ca, Mg, S, Al, B, Fe, Cu, Mn, Zn e matéria orgânica foram analisados, segundo métodos analíticos (Embrapa 1997). A acidez potencial foi determinada, conforme Raij et al. (1987); P remanescente, conforme Alvarez et al. (2000) e granulometria, conforme metodologia proposta por Boyoucos (CAMARGOS, 2009). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

O solo selecionado é de ocorrência na região Sul de Minas Gerais. A escolha dessa classe de solos é pela extensão que os Latossolos perfazem, no território brasileiro, superando 40 % da área nacional (CURI et al., 2017) e com características peculiares para serem utilizados neste experimento de fitotoxicidade (teor de argila e de matéria orgânica). As amostras de solo foram coletadas, na camada de 0 - 20 cm de profundidade, sob vegetação secundária de espécies nativas e eucalipto plantado, apresentando baixos teores de elementos-traço, ou seja, abaixo do valor de referência de qualidade (VRQ).

Sementes de alface foram adquiridas comercialmente (cultivar Regina 2000, alface lisa), cultivadas em ambiente hidropônico e transplantadas ao solo estudado, enquanto as sementes de feijão, milho e soja foram adquiridas de um produtor rural (safra 2017/2018) e semeadas diretamente nos solos. As três espécies obtiveram 90 e 95% de germinação e, após 20 dias de cultivo, obtiveram-se a altura e a biomassa seca das plantas. Antes da semeadura, foi realizada adubação, respeitando o nível crítico requerido para solos do Estado de Minas

Gerais (CFSEMG, 1999) e os níveis mínimos requeridos para a adubação em vasos (MALAVOLTA, 1981). O ajuste do teor de potássio (K), nos vasos, foi realizado, a partir da maior dosagem aplicada do contaminante ao solo, de maneira que todos os tratamentos tinham o mesmo teor desse nutriente. Foi necessário realizar um experimento, inicialmente com a alfaca, para estabelecer as concentrações a serem utilizadas. No experimento final, adicionaram-se ao solo concentrações 0; 8; 80; 160 e 320 mg de Cr kg⁻¹ de solo seco. O contaminante utilizado foi o K₂Cr₂O₇, sendo este aplicado no solo como solução. O teor de água necessário foi mantido a 60 % do volume total de poros.

Tabela 1 - Teor de Cr (USEPA 3051A), textura e características químicas do solo utilizado (camada de 0 a 0,2 m de profundidade).

Análise química e física	LVdf
Cr (mg kg ⁻¹)	25
Argila (g kg ⁻¹)	68
Areia (g kg ⁻¹)	19
Silte (g kg ⁻¹)	13
Classe textural	Textura argilosa
pH	4,4
Ca (cmol _c dm ⁻³)	0,30
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,20
K (mg dm ⁻³)	56
P (mg dm ⁻³)	1,7
Al (cmol _c dm ⁻³)	1,20
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	11,11
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,64
MO (dag kg ⁻¹)	3,99
P-rem	4,72
V (%)	5,48
t (cmol _c dm ⁻³)	1,84
T (cmol _c dm ⁻³)	11,65
m (%)	65,22

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial (5 x 4 x 1), ou seja, cinco concentrações de Cr (VI), quatro espécies vegetais, uma classe de solo e três repetições. O experimento teve duração de 30 dias, contabilizados após a germinação de 50 % do tratamento controle e contaminação.

4.2 Amostragem da solução do solo

Para a extração da solução do solo com os amostradores Rhizon foram instalados em vasos de 1,5 dm³ com 1 dm³ com solo e de vasos não plantados com 0,2 dm³ do solo testado. O Rhizon foi cuidadosamente inserido nos solos, de maneira a ficar, no centro de cada vaso, para extrair aproximadamente 20 mL de solução do solo. Após a instalação do amostrador, foi adicionado o volume de solução de K₂Cr₂O₇ e água, para o conteúdo de água ser mantido próximo à capacidade de campo, visando ao equilíbrio entre o solo e sua fase líquida. É

importante relatar que esse amostrador foi previamente descontaminado com lavagens sucessivas com ácido nítrico e água deionizada. Cada amostragem foi feita em intervalos de 24 h, totalizando seis extrações, ao longo do tempo, sendo que a primeira foi realizada, logo após a contaminação artificial dos solos (0; 24; 48; 72; 96; 120 h). Essa amostragem foi proposta, a fim de tentar obter o máximo de conteúdo de Cr (VI) na solução, visto que suas propriedades físico-químicas de oxirredução são dinâmicas e rápidas e, em algumas horas, o Cr (VI) pode ser reduzido à Cr (III) no solo. As amostras de solução do solo foram coletadas com seringas e, imediatamente, foi feita a determinação do pH. Foram acondicionadas em tubos *injelplast* de 20 mL e mantidas no refrigerador em baixa temperatura para posteriores análises.

4.3 Contaminação do solo

Para a contaminação do solo, prepararam-se soluções estoque-padrão 1000 mg L^{-1} Cr (VI). Para isso, dissolveram-se 2,830 g de K_2CrO_7 , antecipadamente seco, em 1 L de água deionizada. Utilizou-se esse valor com o intuito de contaminar o solo com as seguintes concentrações: 0; 8; 80; 160 e 320 mg kg^{-1} de solo seco. Todos os materiais utilizados, neste trabalho, foram descontaminados previamente, em banho de HNO_3 20% (v/v) por, no mínimo, 24 h, lavados com água deionizada. Para todos os experimentos, reagentes puros, de grau analítico e água deionizada, foram empregados ao preparo das soluções.

4.4 Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida

Para a preparação da solução de 1,5-difenilcarbazida, pesou-se 0,2 g desse reagente e dissolveu-o em 100,0 mL de acetona, contendo 1 mL de H_2SO_4 . A solução era mantida sob refrigeração e abrigo de luz para evitar degradação fotoquímica do reagente. As soluções de 1,5- difenilcarbazida, utilizadas no experimento, foram refeitas semanalmente.

4.5 Preparo do ácido sulfúrico 40% (v/v)

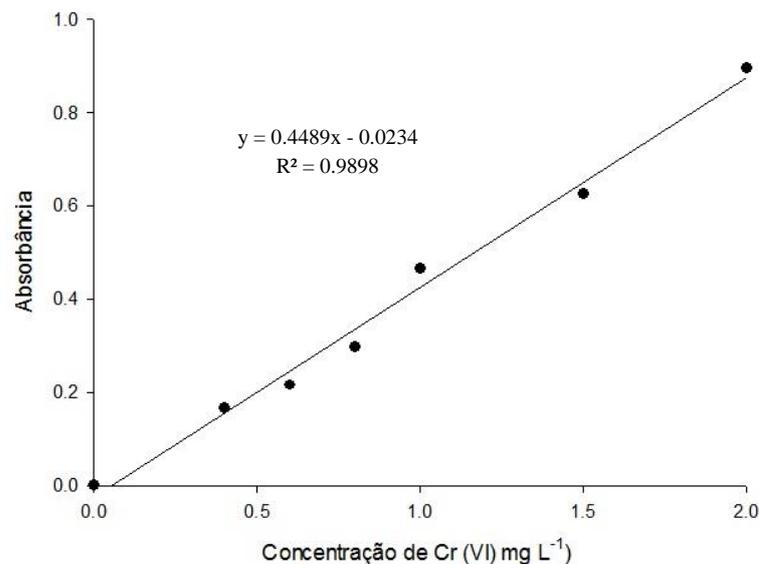
Para a preparação do ácido sulfúrico 40% (v/v), diluíram-se 40,0 mL de H_2SO_4 concentrado (PA) em um balão volumétrico de 100,0 mL.

4.6 Construção da curva analítica

Para considerar as possíveis perdas de Cr, durante o processo realizado com as amostras, os padrões de Cr (VI) foram tratados de forma idêntica às amostras. Volumes adequados da solução-padrão foram pipetados em balões volumétricos de 50 mL, para que se obtivessem concentrações na faixa de 0,4 a 2,00 mg L⁻¹.

A fim de determinar a concentração de Cr (VI), presente na solução do solo, fez-se necessária a construção de uma curva analítica, a qual permitiu encontrar a concentração de Cr (VI), a partir da absorbância medida. A curva apresenta concentrações na faixa de 0,4 a 2,00 mg L⁻¹. O coeficiente de correlação entre os valores de absorbância e concentrações de Cr (VI) obtido foi satisfatório, no valor de 0,9898 e a sensibilidade de 0,72169 mol L⁻¹. A curva analítica é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Curva analítica para o Cr (VI) em 540 nm.



4.7 Método colorimétrico para determinação do Cr (VI)

Para a determinação de Cr (VI), foi empregado o método colorimétrico 7196A da USEPA (1992), o qual se baseia no uso da 1,5-difenilcarbazida como agente complexante. A leitura das amostras foram realizadas, no espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS, ajustado com comprimento de onda em 540 nm.

Para a quantificação do Cr (VI) no estudo, foram transferidos 5 ml das amostras de solução do solo, para um recipiente, no qual adicionaram-se 0,5 mL da solução de 1,5-

difenilcarbazida e H_2SO_4 (40% v/v) até que se obtivesse um pH de $1,0 \pm 0,5$. A solução preparada foi mantida em repouso para que a coloração estabilizasse. As amostras de solução foram diluídas, previamente, para posterior determinação.

A água deionizada foi utilizada como padrão de referência (branco) para a definição da linha de base espectrofotométrica. Em seguida, foi transferido um pequeno volume da solução colorida, para uma cubeta ($b=1,0$ cm) e feita medida da absorbância. A concentração do Cr (VI), presente na amostra, foi obtida mediante a curva analítica previamente preparada.

4.8 Avaliação das variáveis de crescimento

Foram realizadas contagens de plântulas emergidas e, ao final do experimento, a avaliação de altura e biomassa aérea. A altura foi determinada por régua graduada e a biomassa seca por pesagem da parte aérea, após secagem a 70°C , em estufa de circulação forçada de ar.

4.9 Análises estatísticas

As variáveis de crescimento e a concentração de Cr (VI), na solução do solo, foram submetidas à análise de variância ($p<0,05$), seguindo-se de análise de regressão ($p<0,05$). As concentrações de Cr (VI), na solução do solo, foram obtidas, após seis extrações espaçadas, em 24 horas, sendo analisadas em esquema de parcela subdividida no tempo. Os dados que obtiveram maior ajuste (R^2), a menor amplitude dos intervalos de confiança de 95% e o menor erro-padrão foram selecionados. O software estatístico utilizado, para essas análises, foi o R (R CORE TEAM, 2019) com a função *lmer* do pacote *lmerTest*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Altura e matéria seca de plantas

As duas variáveis foram sensíveis à toxicidade do Cr (VI). Em relação à altura, em meio potencialmente tóxico para as plantas, com teores excessivos e elevada disponibilidade de Cr, a redução do crescimento é relatada (PERALTA et al., 2001; ANDALEEB et al., 2008; LIU et al., 2008; JUN et al., 2009), visto que é um dos primeiros processos afetados por Cr. A altura da parte aérea das espécies foi afetada, significativamente, pelo aumento na dosagem de Cr, conforme as Figuras 2 a 5. O declínio na altura é observado a partir de 80 mg kg⁻¹ Cr e mais pronunciada na concentração seguinte. Os controles de alface, feijão, milho e soja apresentaram 22.3; 25.7; 20.6 e 31.8 cm de altura, em média, respectivamente. A soja foi a espécie menos sensível, apresentando 81% da altura do controle, seguido da alface (79%), feijão (76%) e do milho (70%), no último tratamento (320 mg kg⁻¹), quando comparado ao controle. Neste estudo, o milho exposto ao Cr (VI) se mostrou a espécie mais sensível. Após 10 dias de exposição ao Cr (VI), as plantas de milho apresentaram uma taxa de sobrevivência de 100%, mas o crescimento foi afetado. Tanto a altura como a biomassa aérea das plantas, expostas a 80, 160 e 320 mg kg⁻¹ Cr (VI) diminuíram, significativamente, em comparação com plantas controle do solo LVdf (Tabela 2).

A biomassa aérea foi afetada, significativamente, nas quatro espécies (Figuras 6 a 9). O controle de alface, feijão, milho e soja apresentaram média de 63; 37.7; 19.4 e 44.8 g de parte aérea, respectivamente. A biomassa foi afetada, a partir da concentração de 80 mg kg⁻¹ Cr (VI), para as quatro espécies. O milho foi a espécie mais sensível, apresentando 48.4% da altura do controle, seguido do feijão (55%), soja (67.4%) e alface (81.4%), no último tratamento (320 mg kg⁻¹), quando comparado ao controle.

O aumento da concentração de Cr no solo pode causar alterações, nos tecidos vegetais, em níveis fisiológicos e bioquímicos, resultando em perdas de produção, principalmente, em grandes culturas agrícolas. A redução da biomassa aérea e da altura da parte aérea ocorre pelos efeitos indiretos que se dá pela redução do sistema radicular e da redução na absorção e translocação de água e nutrientes (SHANKER et al., 2005). Os efeitos diretos ocorrem pelo impacto, no metabolismo das células, reduzindo suas divisões, pela diminuição do parênquima paliçádico e aumento do número de vacúolos, ao longo das paredes do xilema e floema (HAN; SRIDHAR; MONTS, 2004; SHANKER et. al., 2005) e pela redução das trocas gasosas, na composição química e na morfologia interna da planta (SANTANA, 2007).

Figura 3 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.).

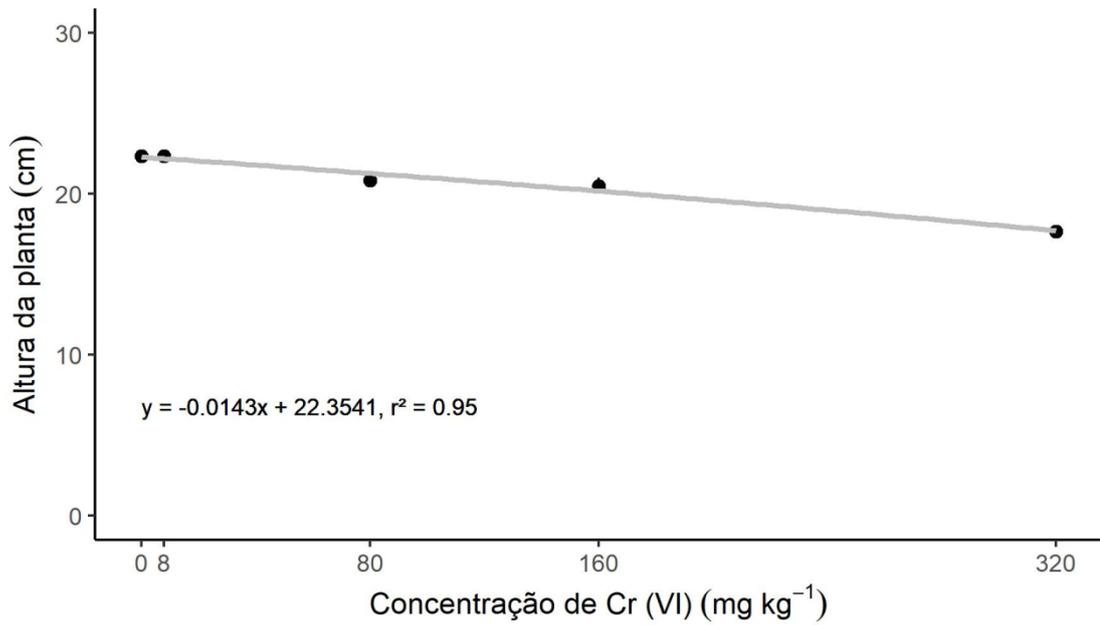


Figura 4 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.).

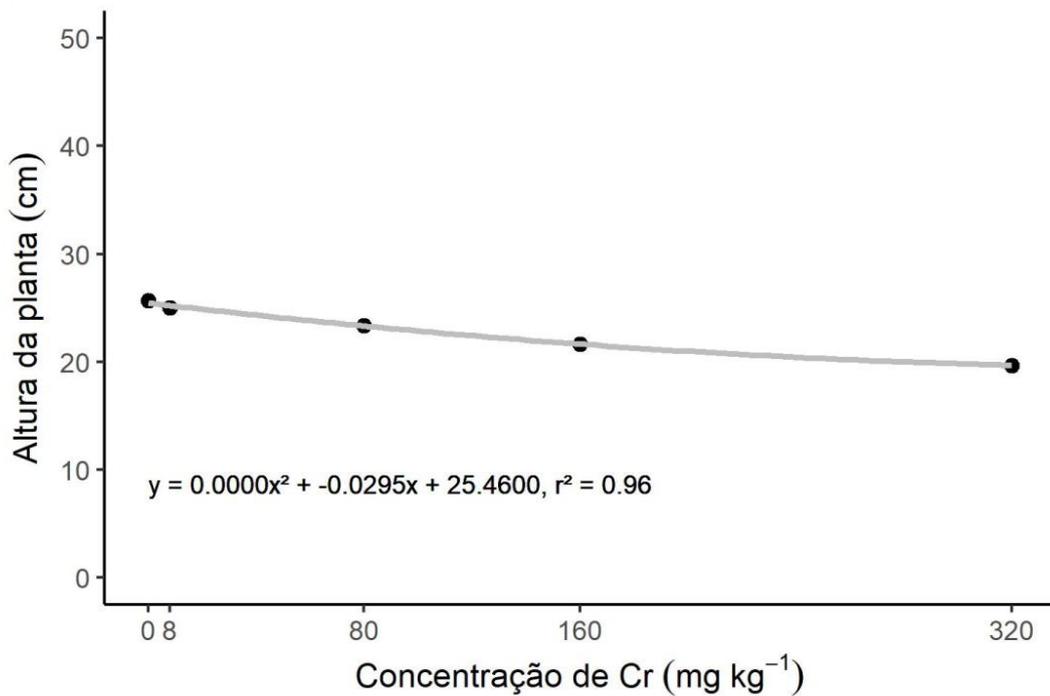


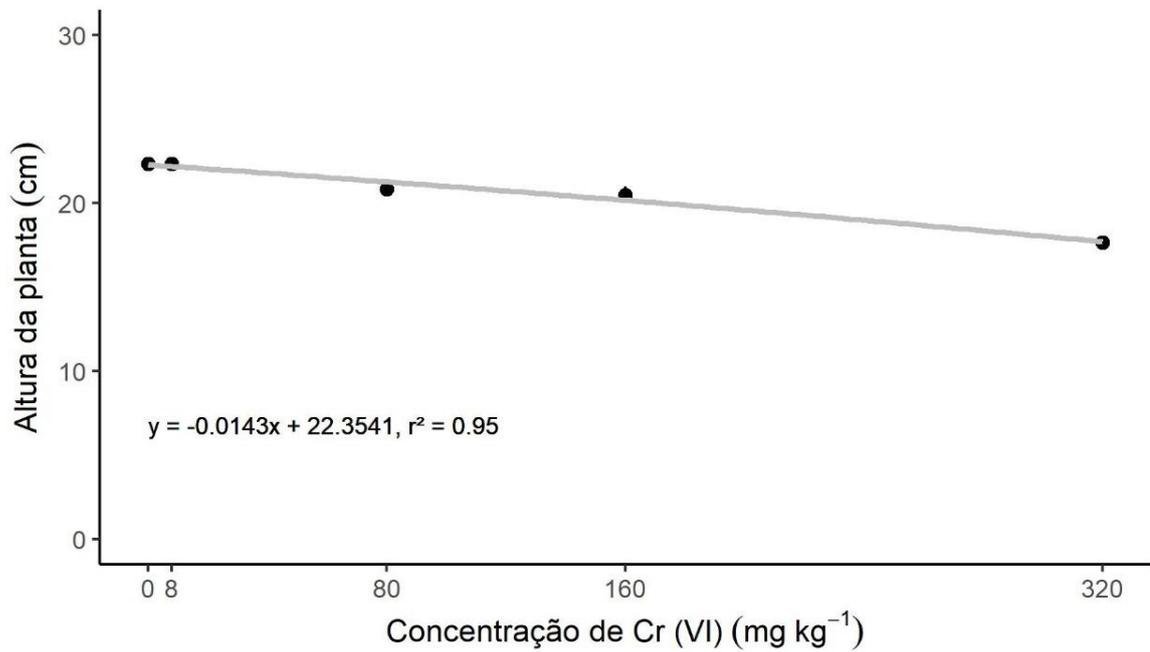
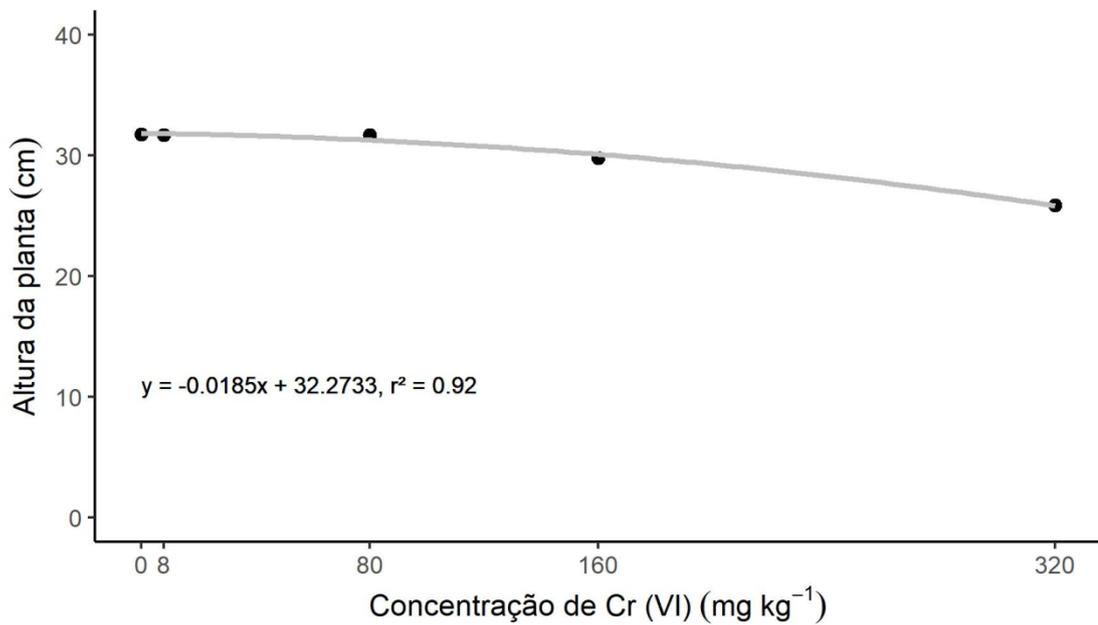
Figura 5 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de milho (*Zea mays* L.).Figura 6 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na altura de plantas de soja (*Glycine max* L.).

Figura 7 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.).

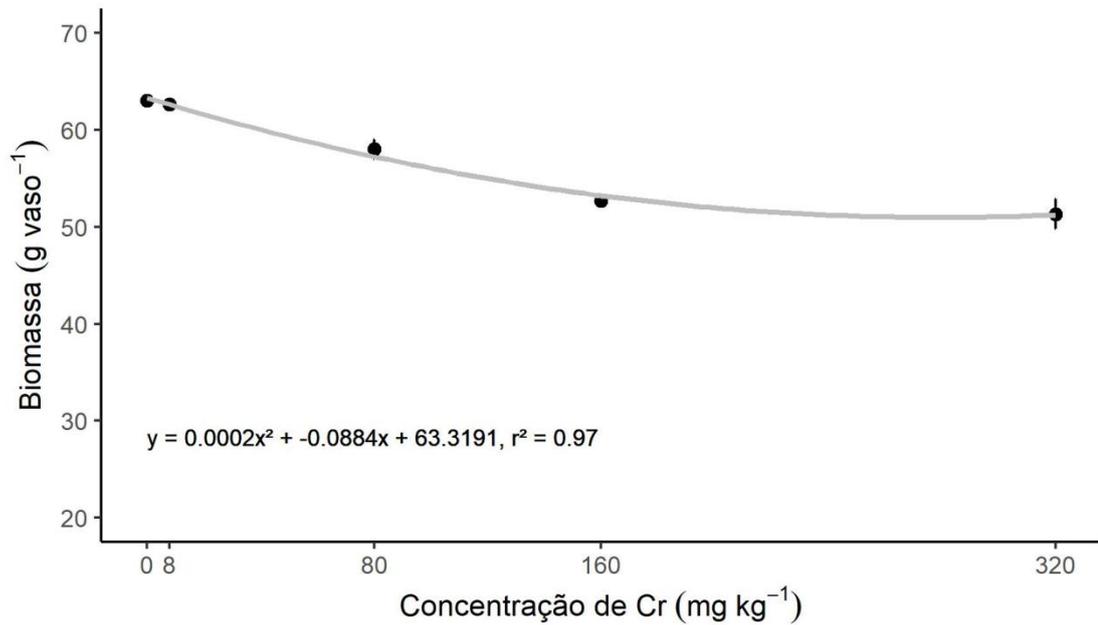


Figura 8 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.).

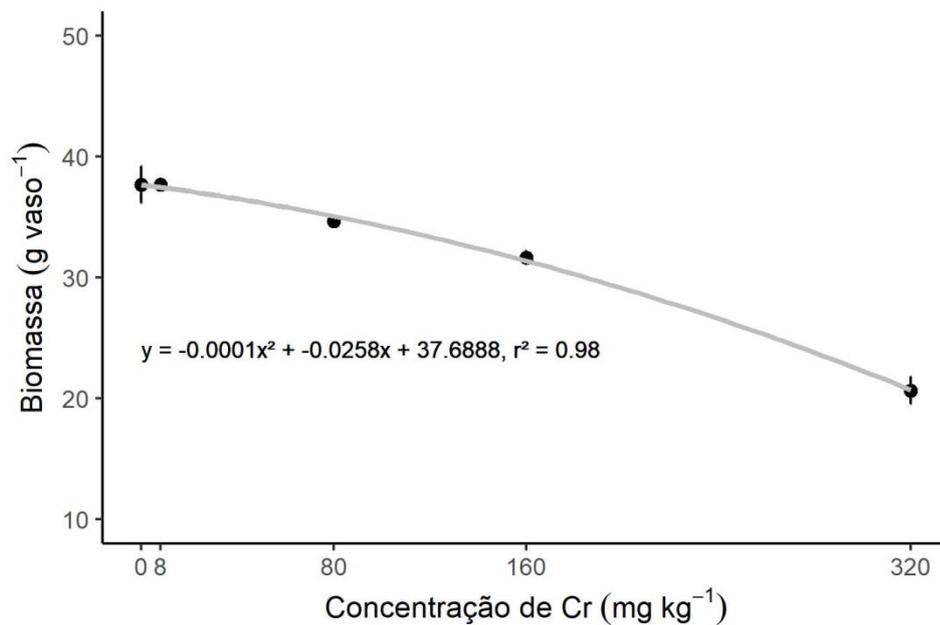


Figura 9 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de milho (*Zea mays* L.).

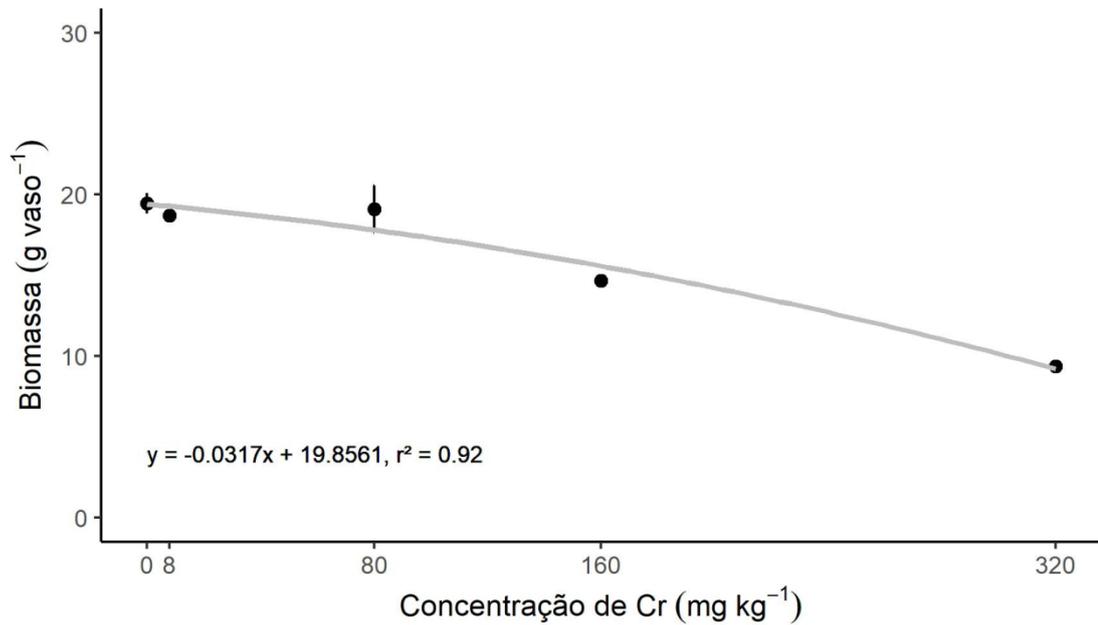
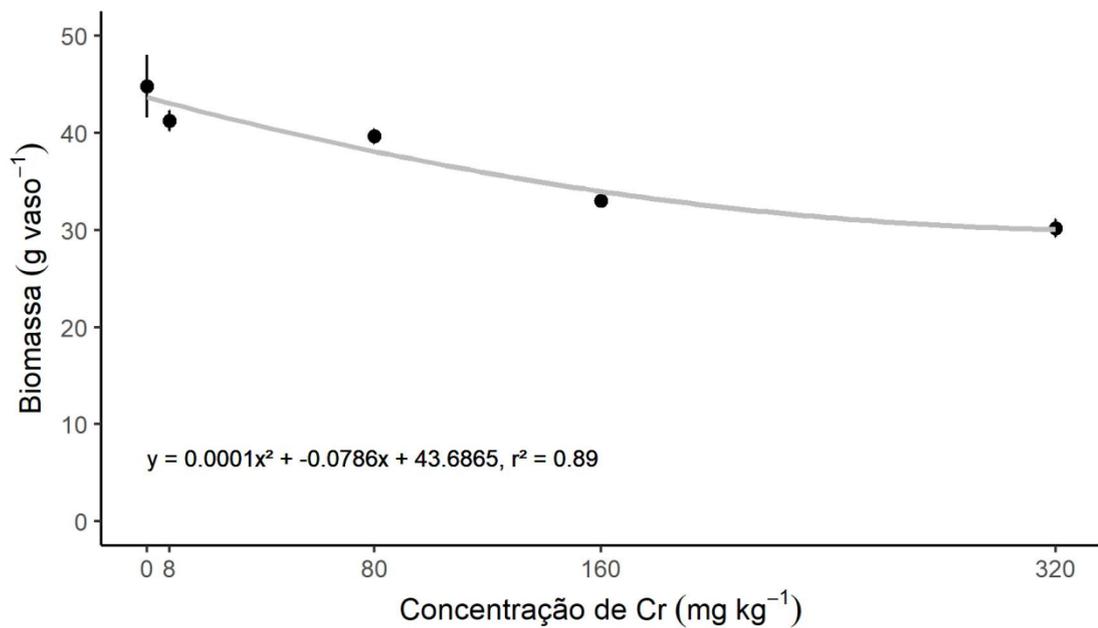


Figura 10 - Efeito das concentrações de Cr (VI) na biomassa aérea de plantas de soja (*Glycine max* L.).



Os efeitos notados, nas menores concentrações, podem ser explicados pela menor absorção de nutrientes inorgânicos pelas raízes pela toxicidade do Cr (VI) que inibe a vitalidade desse compartimento das plantas (SHU et al., 1997; ANDALEEB et al., 2008). Nas

raízes, o Cr (VI) é convertido, imediatamente à Cr (III), por meio da enzima Fe (III) redutase (ZAYED et al., 1998), o que faz com que o efeito deletério seja menor nas plantas.

Neste estudo, a alface exposta ao Cr (VI) se mostrou uma espécie sensível. Após 10 dias de exposição ao Cr (VI), as plantas de alface apresentaram uma taxa de sobrevivência de 100%, mas o crescimento foi afetado. Tanto a altura como a biomassa aérea das plantas, expostas a 80, 160 e 320 mg kg⁻¹ Cr (VI), diminuíram significativamente em comparação com plantas controle do solo LVdf (Tabela 1).

5.2 Química da solução

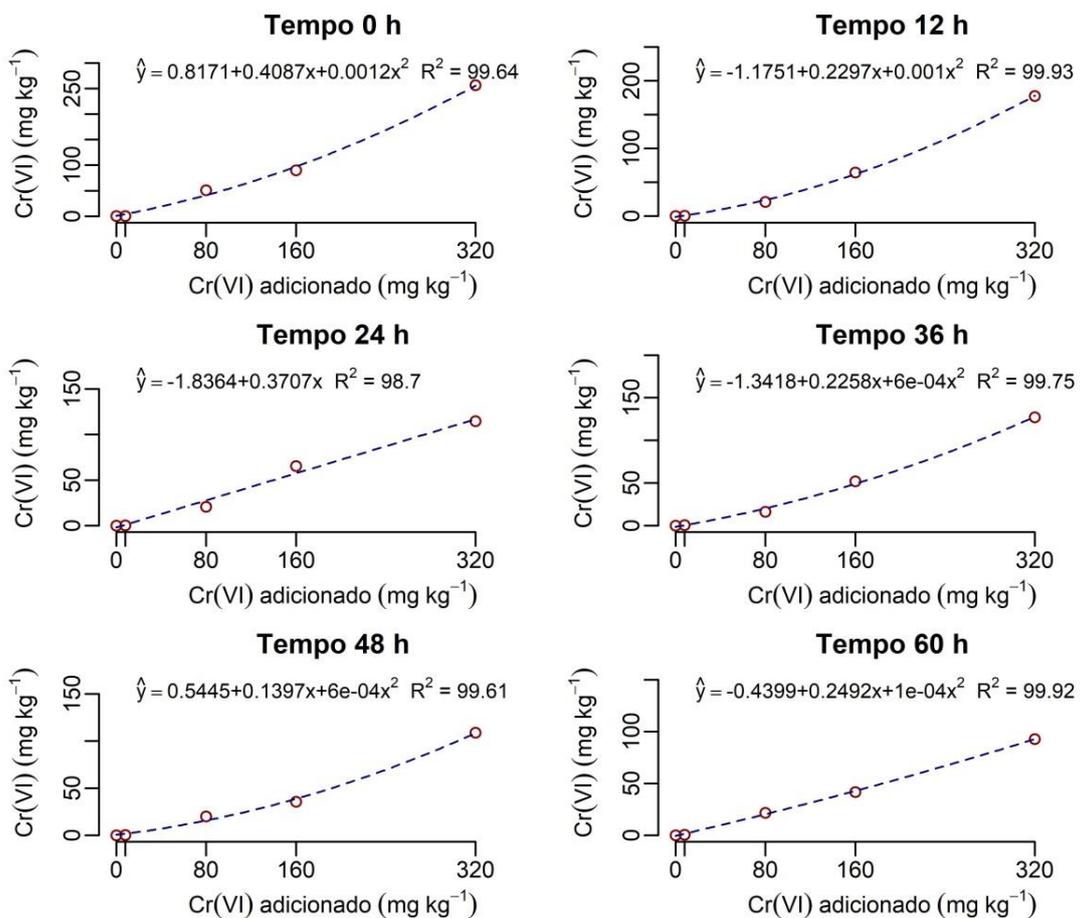
A especiação química de Cr é essencial, para estimar os riscos ecotoxicológicos, associados aos solos contaminados com esse elemento. No entanto, o nível total de metais, no solo, não reflete necessariamente o comportamento biogeoquímico de um metal em razão de suas diferenças químicas que afetam seu comportamento no solo (RAFIQ et al., 2017). Por outro lado, as soluções do solo extraídas mostraram a presença de Cr (VI). Todos os experimentos confirmaram a presença de Cr (VI) na solução do solo. O reagente, utilizado no experimento, também é utilizado, em análise laboratorial de matéria orgânica, em laboratórios de solos e, caso ocorra algum acidente ambiental, pode ser identificado um cenário de possível contaminação.

Neste estudo, as concentrações foram variáveis até o máximo de 320 mg kg⁻¹, o que indicaria, de acordo com CONAMA (2009) e CETESB (2016), um cenário de contaminação não só agrícola, mas residencial e próximo ao valor orientador de contaminação industrial. É claro que esse valor supera em 32 vezes o valor orientador de investigação para Cr (VI), em ambiente agrícola, no entanto este trabalho tem o objetivo também de expor o solo e vegetais a concentrações elevadas, visto que seria improvável determinar concentrações muito baixas de Cr (VI) no solo e isso não revelar as concentrações que causariam danos à qualidade do solo e aos vegetais cultivados.

As concentrações de Cr (VI) encontradas variaram com as diferentes concentrações aplicadas ao solo. Porém, em todos os experimentos avaliados, houve uma tendência de a maior dose proporcionar maiores teores do elemento na solução (FIGURAS 5 a 9). Nos cultivos em LVdf, houve redução da concentração de Cr (VI), logo a partir da 1ª extração de solução, ao passo que essa redução já representava, em alguns casos, mais de 80% do Cr aplicado. Na maioria dos cultivos neste solo, a diminuição da concentração do Cr (VI) na solução foi de 40 a 60% nas concentrações de 80 e 160 mg kg⁻¹ já nas primeiras 12 h. Na

concentração 8 mg kg^{-1} , foi determinado Cr (VI) na solução do solo e permaneceu esta concentração até a última extração, o que pode implicar que, em concentrações baixas desse elemento, os efeitos deletérios externos na planta são reduzidos. Os resultados encontrados, no presente trabalho, para esta concentração, em alguns cultivos, são maiores que o valor de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr (VI), em solos estabelecido pela CETESB (2016), para o Valor de Intervenção (VI) Agrícola. Porém é preciso lembrar que os valores, encontrados neste trabalho, são na solução do solo, ou seja, o teor biodisponível, enquanto os valores considerados pela CETESB (2016) não são considerados, diante da mesma avaliação, com amostradores de solução do solo, o que implica considerar Cr adsorvido nas partículas do solo.

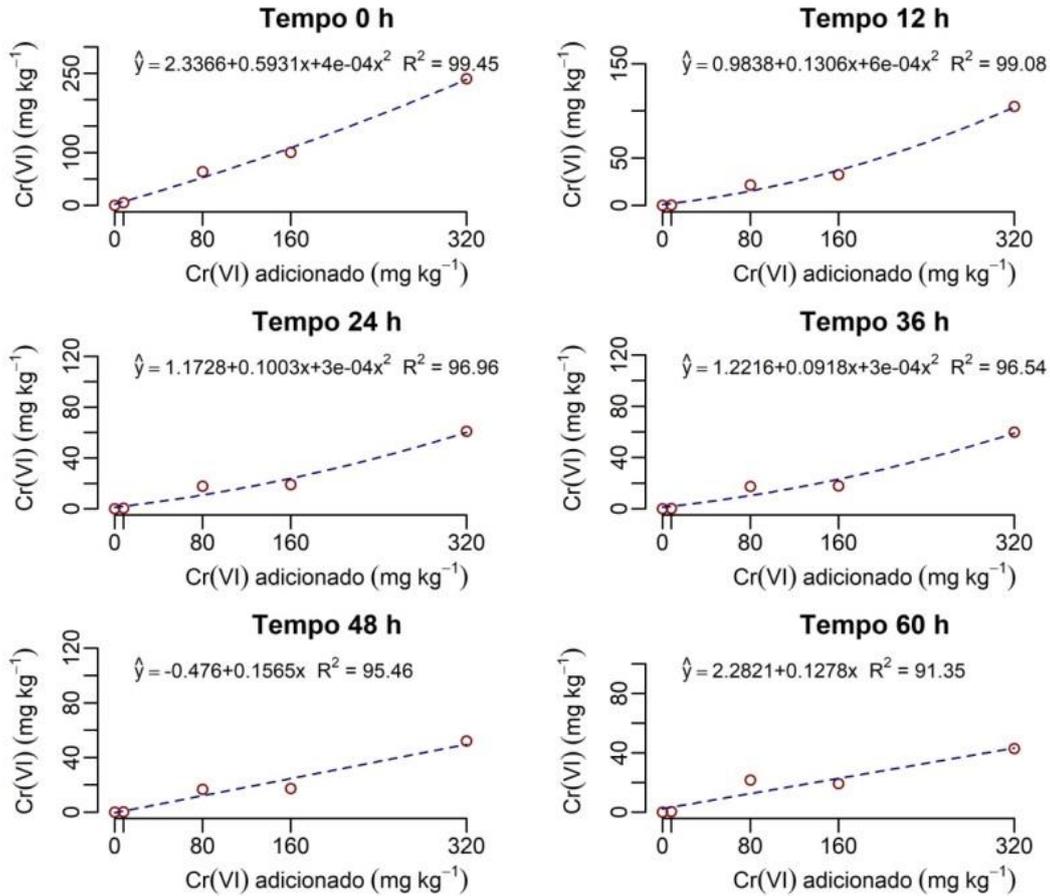
Figura 11 - Relação entre os fatores concentração/época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em alface (*Lactuca sativa* L.).



A alface foi escolhida por ser considerada uma planta-modelo, para ensaios sensatos ecotoxicológicos de metais, para descontaminação do solo, associada com capacidade de acumulação, crescimento rápido e biomassa relativamente alta (MONTEIRO, 2007, 2009; DIAS et al., 2013), além de ter suas folhas consumidas *in natura*.

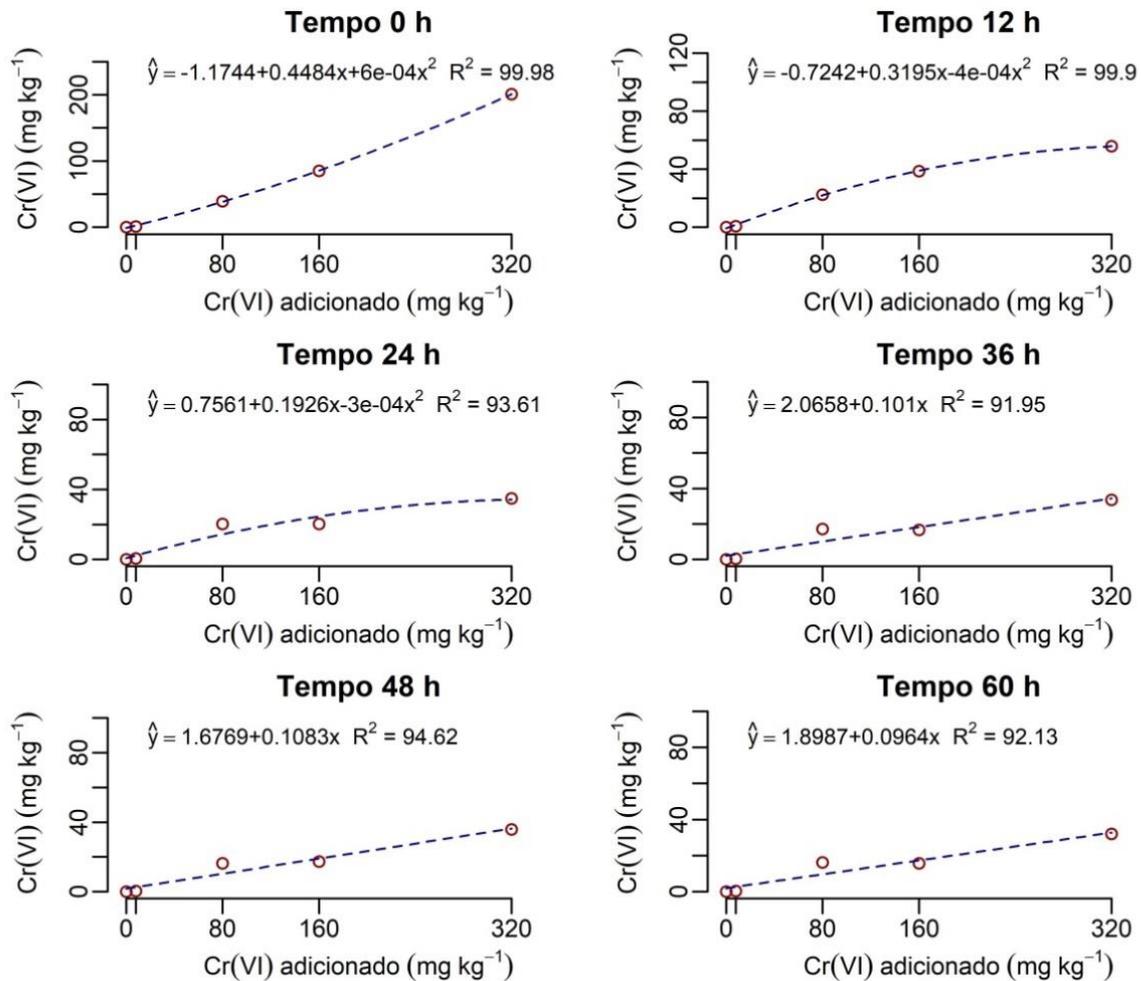
Na alface, a extração, logo após a contaminação, resultou em mais de 80% (256 mg kg⁻¹) de Cr (VI), na solução na concentração 320 mg kg⁻¹, ao passo que, ao longo das horas, essa concentração reduziu até 92.9 mg kg⁻¹ ao final de 60 h (Figura 11). De fato, é preocupante ainda essa concentração de Cr (VI) presente na solução. No entanto DIAS et al (2016) consideram a alface uma espécie acumuladora de Cr. Em seu trabalho, os autores utilizaram três concentrações de Cr (VI): 0; 50; 150; e, 300 mg L⁻¹ e relataram sobrevivência e acúmulo desta espécie expostas a altas doses de Cr, concluindo que pode ser utilizada como planta fitorremediadora. Yu et al (2007) avaliaram plantas de salgueiro (*Salix matsudana* e *Salix alba* L.), em solução nutritiva e constataram toxicidade, em todos os tratamentos, após 192 h de exposição ao Cr (VI), apontando muito efeitos deletérios na fisiologia da planta. Segundo RAPTIS et al., (2018), a alface cultivada com uso de matéria orgânica e água de irrigação com Cr (VI) (100, 200 e 300 mg L⁻¹) pode ser alternativa, para a descontaminação do solo, visto que a fonte de matéria orgânica foi capaz de reduzir o acúmulo de Cr, na parte aérea e raízes em 92 e 89%, respectivamente, o que indica uma diminuição na disponibilidade do Cr para a alface pela redução do Cr (VI) para Cr (III) pela matéria orgânica.

Figura 12 - Relação entre os fatores concentração/época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em feijão (*Phaseolus vulgaris* L.).



Com relação ao feijão, as soluções extraídas analisadas mostraram novamente uma diminuição do Cr (VI), nas primeiras horas, após a contaminação, todavia com percentual menor. No tratamento com 80 mg kg⁻¹, foi possível detectar níveis bem próximos ao aplicado ao solo. Houve uma tendência, nos valores encontrados de Cr (VI), nessa primeira extração, para todas as concentrações aplicadas. Na segunda extração, os níveis do metal diminuíram, significativamente, nos tratamentos 8, 80 e 160 mg kg⁻¹. Após 60 h, a presença de Cr (VI) não era superior a 20% na solução, o que indica que, com o prosseguir das horas, o Cr (VI) estaria quase totalmente reduzido à Cr (III), mas houve diminuição severa na altura e biomassa aérea do feijão no tratamento com 320 mg kg⁻¹ (Figura 12).

Figura 13 - Relação entre os fatores Concentração/Época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em milho (*Zea mays* L.).



Neste estudo, observamos que o milho foi capaz de reduzir, parcialmente, o aumento do Cr (VI) solúvel na solução do solo, visto que, na menor concentração, já houve uma redução de 89% nas primeiras horas de contaminação. Nas demais concentrações, a redução da presença de Cr (VI) na solução foi entre 48.9 a 55.2%, 46.6 a 47.3%, e, 36.5 a 37.4%, nas concentrações 80, 160 e 320 mg kg⁻¹, respectivamente, nas primeiras horas, após a contaminação. Com 12 h após a contaminação, a solução extraída já continha menos de 30 % da concentração aplicada ao solo, com médias, em mg kg⁻¹, de 22.5 (80 mg kg⁻¹), ~39 mg kg⁻¹ (160 mg kg⁻¹) e máxima de 66.2 (320 mg kg⁻¹). Após 60 h, foi verificada, na composição da solução do solo, ainda, a presença de Cr (VI), porém, em níveis muito baixos, em relação ao que foi aplicado inicialmente (Figura 13).

É importante ressaltar que, nessa cultura, na concentração de 320 mg kg⁻¹ dias, após o término do experimento, foi verificada uma deficiência nutricional severa nas folhas de

fósforo, o que pode indicar a competição por absorção entre íons cromato e fosfato, já que o cromato se aproveita destes canais transportadores para as plantas (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992; KABATA-PENDIAS & SZTEKE, 2015). Em trabalho com solução nutritiva, DE OLIVEIRA, et al. (2015) avaliaram plantas de samambaia (*Pteris vittata*) com solução contendo até 5.0 mM de Cr (VI), em associação com fonte de fósforo e concluíram que o Cr (VI) reduziu o transporte de P, para biomassa aérea e aumentou as concentrações de P nas raízes. As plantas podem reduzir Cr (VI), para Cr (III), principalmente, nas raízes, como mecanismo de desintoxicação (DE OLIVEIRA et al., 2015), dificultando a quantificação da espécie hexavalente no vegetal. No entanto os efeitos do Cr (VI), no crescimento dos vegetais, são marcantes (AMIM et al., 2014). MALLICK et al., (2010) verificaram maior presença de Cr (VI), nas raízes, afetando o seu comprimento, porém a biomassa e altura da parte aérea foram também afetadas. SHARMA et al. (2003) também verificaram redução pelo Cr (VI), no desenvolvimento do milho, afetando a produção e qualidade dos grãos.

Ao final de 60 h de extração, verificou-se maior presença de Cr (VI), na solução do solo cultivado com alface, seguido de feijão, soja e milho. Esta última (Figura 14) absorveu maior parte do Cr (VI) disponível na solução, resultando em efeitos mais pronunciados em seu crescimento. Por outro lado, a alface se mostrou uma das espécies menos afetadas, podendo ser explicado pela maior presença de Cr (VI), após 60 h na solução extraída.

Figura 14 -Relação entre os fatores Concentração/Época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em soja (*Glycine max* L.).

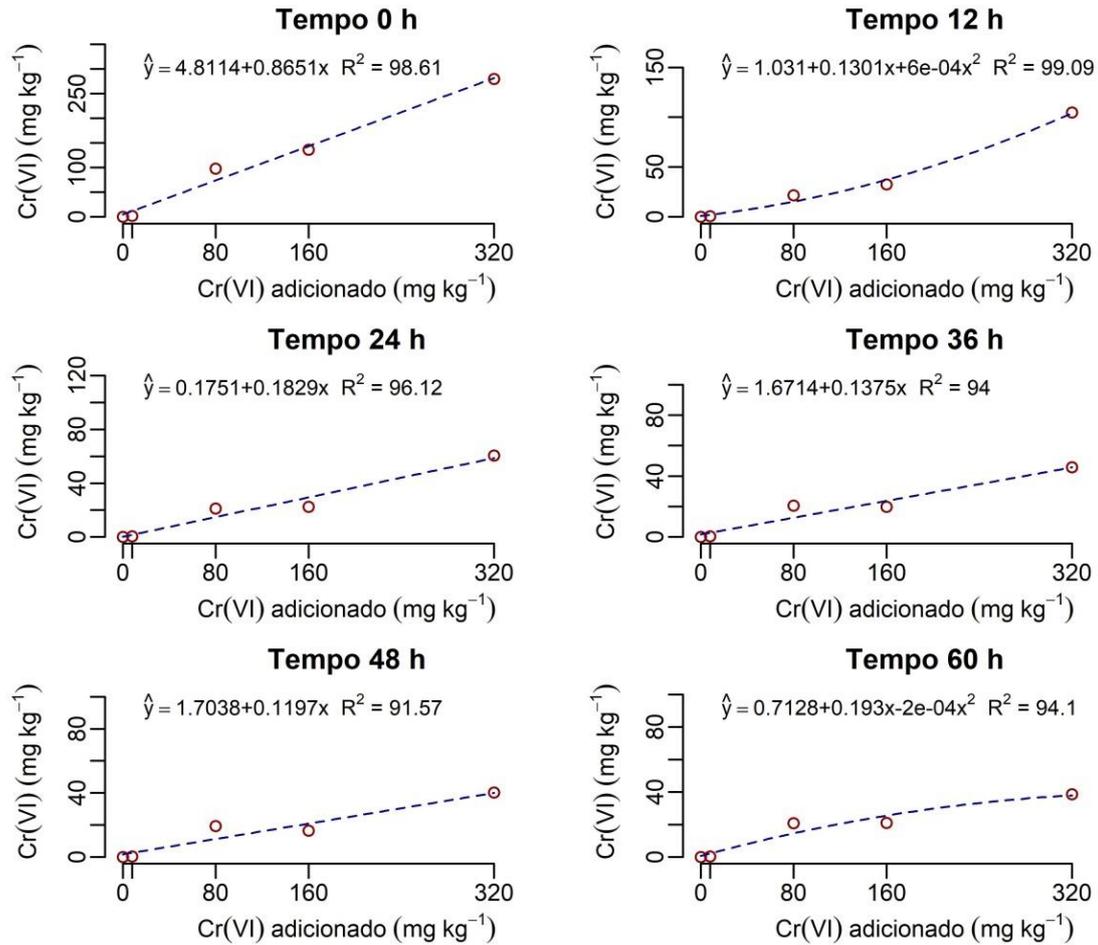
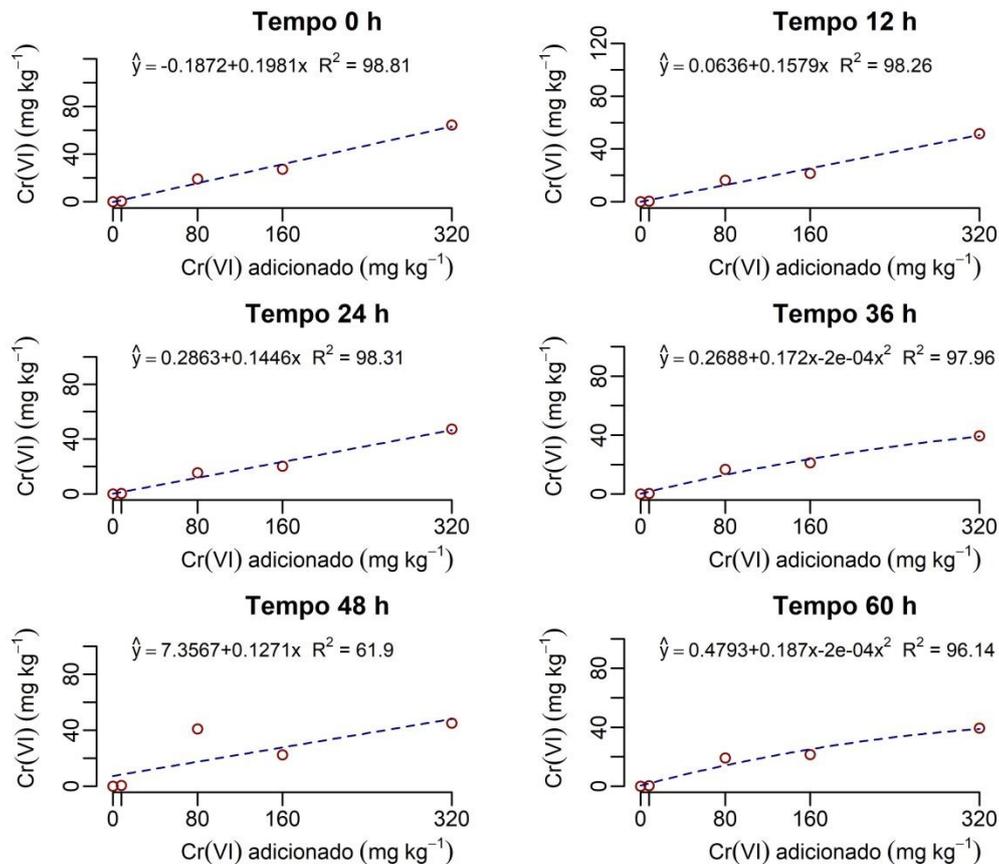


Figura 15 - Relação entre os fatores Concentração/Época de amostragem, para Cr (VI), na solução do solo em Latossolo Vermelho Distroférico textura argilosa (LVdf).



Para que se entenda como seria, em solos sem cultivo e ter um parâmetro comparativo com os solos cultivados, foi realizado simultaneamente um experimento de extração de solução do solo dos mesmos solos utilizados. Nesse experimento, a quantidade de solo foi 200 g por pote. Houve redução do Cr (VI), nessa condição, o que já poderia ser esperado pelo intenso contato do elemento com a matéria orgânica em si e sem interferências de raízes que poderiam mudar o pH do meio. CASTILHOS et al. (2001), avaliando a redução do cromo hexavalente, em Argissolo, depois de aplicado fontes de MO e manganês, verificaram total redução de Cr (VI), em 42 dias, muito estimulada pela atividade biológica do solo aumentada com a presença de maior teor de MO.

A redução de Cr (VI) a Cr (III) foi realmente muito rápida. Já há alguns anos, a medição da atividade de íons livres, na solução do solo, tem sido reconhecida como uma maneira que pode fornecer melhor indicação da disponibilidade do metal e bioacumulação potencial (SAUVÉ et al., 1997; SAUVÉ, 2002). Autores dessa área de estudo afirmam que esse processo de oxirredução pode ocorrer, em algumas horas e, especialmente, em solos contendo altos teores de MO, acentuando-se ainda em solos com pH ácido. Em nosso caso, o

pH foi corrigido para 5,7 – 6,2 que é a faixa adequada, para o cultivo agrícola, e o teor de MO era 3,99 no solo LVdf. Nas soluções extraídas, a faixa de pH era entre 5,1 – 5,7.

Assim, o conteúdo de Cr (VI) determinado, na solução do solo, foi elevado no LVdf e, individualmente, foram encontrados teores elevados, ultrapassando os limites para solos impostos nas resoluções CONAMA (2009) e CESTESB (2016).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível explicar como foi a concentração de Cr, na solução do solo, para um solo argiloso e com alto teor de matéria orgânica no horizonte A, cultivado com quatro espécies agrícolas. No cultivo da alface, verificou-se maior presença de Cr (VI), enquanto, no cultivo do milho, a presença do elemento foi menor. Isso pode explicar o maior efeito negativo nessa cultura. As concentrações reduziram, em função do tempo, visto que tanto a extração pelas raízes como a presença de altos teores de argila e matéria orgânica no solo foram capazes de promover a redução de Cr (VI) à Cr (III). No entanto, nas primeiras extrações, as concentrações permaneciam altas, na solução do solo, o que prejudicou o crescimento das plantas, nas primeiras horas, após a contaminação. A espécie mais sensível ao Cr, neste experimento, foi a alface, seguida por feijão, soja e milho.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4. p.1-42.

AMIM, H. et al. Analysis of growth response and tolerance index of *Glycine max* (L.) Merr. under hexavalent chromium stress. *Advancements in Life Sciences*, v. 1, n. 4, 231-241, 2014.

ANDALEEB, F. et al. Effect of chromium on growth attributes in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, 1475-1480. 2008.

AZEVEDO, S. A.; CHASIN, A. A. M.; Metais: gerenciamento da toxicidade, Ed. Atheneu: São Paulo, 2003.

CAMARGOS, O. A. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim Técnico, 106).

CAMPOS, M. L. et al. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 34, 547-557, 2003.

CASTILHOS, D. D. et al. Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, 509-514, 2001.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação. Viçosa, MG, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2014. 3 p. Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2019.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2016. 3 p. Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/34/2016/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2019.

DIAS, M. C. et al. Cadmium toxicity affects photosynthesis and plant growth at different levels. *Acta Physiology Plantarum*, v. 35, 1281–1289, 2013.

Dias, M. C. et. al. Physiological mechanisms to cope with Cr(VI) toxicity in lettuce: can lettuce be used in Cr phytoremediation?. *Environ. Sci. Pollut. res.*, v. 23, 15627-15637, 2016.

DE OLIVEIRA, L. M. et al. Chromate and phosphate inhibited each other's uptake and translocation in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, v. 197, 240-246, 2015.

CARMO, D. L. et al. Electrical conductivity and chemical composition of soil solution: comparison of solution samplers in tropical soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 40, 1-17, 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

HAN, F. X. et al. Distribution, transformation and bioavailability of trivalent and hexavalent chromium in contaminated soil. *Plant Soil*, v. 265, 243-252, 2004.

Hu, S. et al. Toxicity of combined chromium(VI) and phenanthrene pollution on the seed germination, stem lengths, and fresh weights of higher plants. *Environ. Sic. Pollut. Res.*, v. 23, 15227-15235, 2016.

JUN, R., LING, T., GUANGHUA, Z. Effects of chromium on seed germination, root elongation and coleoptile growth in six pulses. *International Journal Environmental Science Technology*, v. 6, 571-578, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soil and Plants. 4rd ed. New York, Boca Raton, 2011. 467 p.

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2nd ed. Boca Raton: CRR, 1992. 365 p.

KABATA-PENDIAS, A; SZTEKE, B. Trace elements in abiotic and biotic environments. 1st ed. CRC Press, 2015. 468 p.

KRISTINE, L. W. et al.. Hooth insights Mechanistic dos estudos NTP de cromo Toxicol Pathol. , 41, 326 –342, 2013.

LIU, D. et al. Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amaranthus viridis* L. *Bioresource Technology*, vol. 99, 2628-2636, 2008.

MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo: Agronômica Ceres, 1981. 528 p.

MONTEIRO, M. S. et al. Evaluation of cadmium genotoxicity in *Lactuca sativa* L. using nuclear microsattellites. *Environ. Exp. Bot.*, v. 60, 421–427, 2007.

MONTEIRO, M. S. et al. Avaliação de biomarcadores de estresse por cádmio em alfaca. *Ecotoxicology Environmental*, v. 72, 811-818, 2009.

PERALTA, J. R. et al. Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, v. 66 (6), 727-734, 2001.

RAFIQ, M et al. Comparative effect of calcium and EDTA on arsenic uptake and physiological attributes of *Pisum sativum*. *Int. J. Phytoremediat.*, v. 19, 662-669, 2017.

RAPTIS, S. et al. Chromium uptake by lettuce as affected by the application of organic matter and Cr (VI)-irrigation water: Implications to the land use and water management. *Chemosphere*, v. 210, 597-606, 2018.

SANTANA, K. B. Respostas morfo-fisiológicas de *Genipa americana* L. ao cromo tri e hexavalente: avaliação de seu potencial fitorremediador. 2007. 48 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2007.

SANTOS, C.; Rodriguez, E. Review on Some Emerging Endpoints of Chromium (VI) and Lead Phytotoxicity. INTECH Open Access Publisher, 2012.

SANTOS, N. M. et al. Guideline Values and Metal Contamination in Soils of an Environmentally Impacted Bay. *Water, Air and Soil Pollution*, 228:88, 2017.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environ. Monit. Assess.*, 185:5737-5748, 2013.

SAUVÉ, S. Speciation of metals in soils. H.E. Allen (Ed.). *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*, Society for Environmental Toxicology and Chemistry, Pensacola, p. 7-39, 2002.

SAUVÉ, S. et al. Hendershot Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Pollut.*, v. 98, 149-155, 1997

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. *Environ. Int.* 31, 739–753. 2005.

SHARMA et al. Phytotoxic lesions of chromium in maize. *Chemosphere*, v. 51, 63-68, 2003.

SHU, W. S., LAN, C. Y., ZHANG, Z. Q. Analysis of major constraints on plant colonization at Fankou Pb/Zn mine tailing. *Journal Applied Ecology*, 8: 314–318, 1997

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.
Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils, and oils: EPA SW 846 3051A. Washington, 1999. 24 p.

YU, X. Z. Hexavalent chromium induced stress and metabolic responses in hybrid willows. *Ecotoxicology*, v. 16, 299-309, 2007.

ZAYED, A. et al. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta* 206, p. 293–299. 1998.