

## Cromo associado a óxidos de ferro em solo com aplicação de resíduos de curtume e de carvão em experimento de longa duração<sup>1</sup>

**Liane Bianchin**<sup>(2)</sup>; **Fabrizio Balerini**<sup>(3)</sup>; **Carlos Alberto Bissani**<sup>(4)</sup>; **Marino José Tedesco**<sup>(4)</sup>; **Alberto Vasconcellos Inda**<sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com apoio financeiro do PPG Ciência do Solo - UFRGS

<sup>(2)</sup> Professora; Universidade FEEVALE; Novo Hamburgo, RS; lianebianchin@feevale.br; <sup>(3)</sup> Graduando em Agronomia, Bolsista PIBIC/CNPq, Universidade Federal do RS, UFRGS; <sup>(4)</sup> Professor; Departamento de Solos, Universidade Federal do RS, UFRGS.

**RESUMO:** A extração seletiva dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita determinar, além do ferro, o teor de outros metais associados a esses minerais. A eletronegatividade do cromo e sua relação carga/raio favorecem sua quimiossorção nas superfícies dos óxidos. O objetivo deste estudo, realizado com amostras de experimento a campo, foi avaliar as interações do cromo, adicionado ao solo pela incorporação de resíduos da indústria curtidora e carbonífera, com os óxidos de ferro e a influência destes resíduos nos processos de intemperismo do solo. Embora o cromo determinado nos extratos de oxalato de amônio e ditionito de sódio deva estar incorporado aos óxidos de ferro, parte dele pode estar na forma de óxido de cromo, podendo ser igualmente extraído nas condições do teste. Os resultados obtidos demonstram que decorridos 15 anos da primeira aplicação dos resíduos, os tratamentos com resíduos não são determinantes quanto a alterações nos processos de intemperismo. Além disso, do cromo associado aos óxidos de ferro, a maior parte está ligada aos óxidos de maior cristalinidade.

**Termos de indexação:** extração seletiva, óxidos de ferro, intemperismo.

### INTRODUÇÃO

A presença de elementos-traço em resíduos industriais limita sua aplicação em solos, mesmo daqueles que podem apresentar efeitos positivos por sua concentração de matéria orgânica, nutrientes ou compostos neutralizantes da acidez do solo. Embora o solo seja uma barreira natural de proteção aos aquíferos subterrâneos, os fatores que governam sua capacidade em reter metais são complexos, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de previsões com relação ao comportamento desses elementos, principalmente a longo prazo. Os mecanismos de adsorção são reconhecidos como determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (Chang et al., 2002; Bradl, 2004), controlando, assim, as concentrações de íons metálicos e complexos na solução do solo e exercendo maior influência na absorção destes metais por raízes

(Alloway, 1995). A extração seletiva dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita estimar, além do ferro, o teor de outros metais passíveis de serem incorporados na estrutura desses minerais (Inda e Kämpf, 2003). Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar as interações do cromo, adicionado ao solo pela incorporação de resíduos da indústria curtidora e carbonífera, com os óxidos de ferro e a influência destes resíduos nos processos de intemperismo do solo.

### MATERIAL E MÉTODOS

O experimento que serviu de base para este estudo foi iniciado em 1996, em área de campo nativo, na Estação Experimental Agronômica da UFRGS, no município de Eldorado do Sul (RS). O solo é classificado como Argissolo Vermelho Distrófico (EMBRAPA, 2006). Em 1996, foram implantados os tratamentos e, no verão de 1999/2000, foi feita sua reaplicação (Kray, 2001). A área permaneceu em pousio de 2000 a 2005. No verão de 2006/2007, foi cultivada com mamona, visando à avaliação do efeito residual dos tratamentos no crescimento das plantas e atributos químicos do solo (Quadro, 2008). Os tratamentos em estudo são os seguintes:

T1 - Testemunha

T2 - Adubação NPK + calcário

T3 - Lodo de curtume para atingir pH 6,0 (L1) + PK

T4 - L2 (2 x L1) + PK

T5 - Resíduo carbonífero + NPK + calcário

T6 - Resíduo carbonífero + L1 + PK

T7 - Serragem cromada + NPK + calcário

T8 - L1 + cromo mineral (sulfato de cromo) + PK

Os tratamentos foram distribuídos em parcelas de 70 m<sup>2</sup> de área (10 x 7 m), com quatro repetições, em delineamento de blocos casualizados. As quantidades de resíduos aplicadas (**Tabela 1**) foram estabelecidas com base nos resultados de análises do solo e da composição dos resíduos e na necessidade de corretivo de acidez para elevar o pH do solo a 6,0. Em 2010, em cada parcela, foram coletadas cinco sub-amostras, na camada de 0-20 cm, compondo uma amostra. Para a secagem, as amostras foram tamisadas por peneira de 4 mm de diâmetro de malha, sendo a seguir secas ao ar e tamisadas em peneira de 2 mm de diâmetro de

malha, para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

O teor de Fe relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos ( $Fe_d$ ) foi extraído por ditionito-citrato-bicarbonato a 80 °C (Mehra & Jackson, 1960). O teor de Fe relativo aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade ( $Fe_o$ ) foi extraído com solução de oxalato de amônio a pH 3,0, no escuro (Schwertmann, 1964). Em ambos os extratos, foram determinadas as concentrações de Fe e de Cr por espectrometria de absorção atômica em chama (EAA-C) (Varian, AA 110), sendo utilizadas curvas analíticas construídas com padrões preparados em soluções correspondentes ao respectivo extrator. Os teores pseudo-totais de cromo e ferro foram determinados EAA-C (Varian, AA 110), após extração por digestão ácida, conforme o método EPA 3050b (USEPA, 1996).

**Tabela 1.** Doses de materiais aplicados e reaplicados em cada tratamento (base seca) e quantidade de cromo adicionada

Tratamento	Aplicação	Reaplicação	Cromo kg ha <sup>-1</sup>
	----- t ha <sup>-1</sup> -----		
1	-	-	-
2	3,4 ca	6,3 ca	-
3	21,25 LC	22,4 LC	671
4	42,50 LC	44,80 LC	1.342
5	106,0 RC	56,0 RC	-
		20,0 ca	
6	106,0 RC	56,0 RC	937
	21,24 LC	34,4 LC	
7	29,4 SC	30,0 SC	1.337
	3,4 ca	8,6 ca	
8	21,25 LC	22,4 LC	1.296
	0,125 Cr <sub>min</sub>	0,500 Cr <sub>min</sub>	

LC=lodo de curtume; SC=serragem cromada; RC=resíduo carbonífero; ca=calcário; Cr<sub>min</sub>=cromo mineral (sulfato de cromo).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

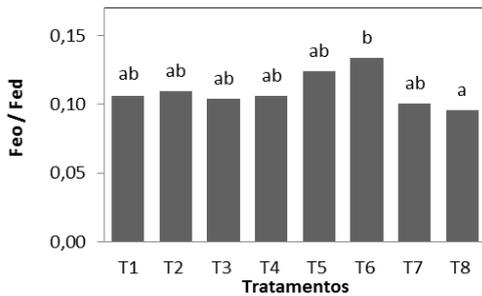
Os resultados das determinações de ferro e cromo estão apresentados na **Tabela 2**. O maior teor de  $Fe_o$ , relativo a óxidos de baixa cristalinidade, foi verificado no tratamento T6, com adição de resíduo carbonífero e lodo de curtume, enquanto o menor teor foi verificado no tratamento que utilizou Cr mineral (T8). Não foram constatadas diferenças nos teores de  $Fe_d$ , relativos à totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos, e de  $Fe_t$ , relativos ao teor pseudo- total de Fe no solo. Consequentemente, a menor proporção de óxidos com baixa cristalinidade foi verificada no tratamento T8 ( $Fe_o/Fe_d=0,093$ ), e a maior no T6 (0,130) (**Figura 1**). A tendência de aumento da relação  $Fe_o/Fe_d$  nos tratamentos com descarte de rejeito carbonífero pode estar associada à oxidação da pirita, que leva à dissolução de óxidos de ferro cristalinos e a neoformação de tipos

metaestáveis, como a ferrihidrita. Esse comportamento foi observado por Quadro (2008), ao avaliar a relação  $Fe_o/Fe_d$  na fração argila concentrada das amostras superficiais dos mesmos tratamentos. Os valores da relação  $Fe_d/Fe_t$  indicaram uma predominância de Fe na forma de óxidos (**Figura 2**), sugerindo um grau de intemperização avançado do solo, o qual não variou entre os tratamentos avaliados.

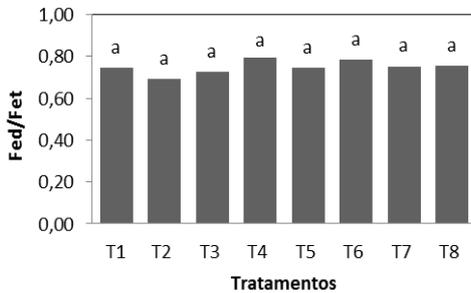
Foram observados aumentos significativos no teor de Cr<sub>o</sub> extraído pelo oxalato de amônio nos tratamentos com a incorporação de lodo e serragem cromada (T3, T4, T6, T7 e T8). Atribui-se esse aumento às condições estabelecidas pelo aporte de matéria orgânica observado nesses tratamentos. A matéria orgânica é um dos principais inibidores de cristalização dos óxidos de ferro. Os grupos funcionais da matéria orgânica bloqueiam o crescimento dos cristais devido à alta afinidade que possuem com sítios superficiais desses minerais (Schwertmann, 1966). O teor de Cr<sub>d</sub> apresentou aumentos significativos nos tratamentos T4, T6, T7 e T8. A **Figura 3** apresenta a distribuição percentual do cromo obtida nos extratos de ditionito e oxalato, em relação ao teor de Cr<sub>t</sub>. Pode-se observar que, do Cr associado a óxidos de ferro, a maior parte está ligada a óxidos de maior cristalinidade. Essa diferenciação em relação à distribuição do cromo associado aos óxidos de ferro é importante, uma vez que os óxidos de ferro de baixa cristalinidade são mais ativos no ciclo geoquímico de alguns elementos (Chao e Zhou, 1983). Assim, o cromo associado a óxidos de baixa cristalinidade seria potencialmente mais disponível do que aquele associado a óxidos de maior cristalinidade.

## CONCLUSÕES

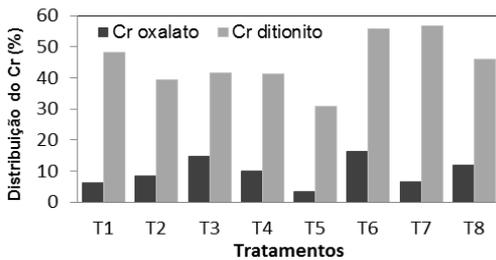
Os resultados obtidos demonstram que, até o momento, os tratamentos não são determinantes quanto a alterações nos processos de intemperismo. As relações  $Fe_o/Fe_d$  e  $Fe_d/Fe_t$  não foram significativamente afetadas pelos tratamentos, embora a relação  $Fe_o/Fe_d$  tenha indicado uma possível influência da oxidação da pirita na alteração da cristalinidade dos óxidos de ferro, a longo prazo, nos tratamentos com adição de resíduo carbonífero. O cromo está associado em maior proporção aos óxidos de maior cristalinidade, o que contribui para sua baixa mobilidade no solo. O teor de  $Fe_t$  no solo não foi afetado pelos tratamentos.



**Figura 1.** Relação  $Fe_o/Fe_d$  obtida nas amostras de solo em função dos tratamentos. Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



**Figura 2.** Relação  $Fe_d/Fe_t$  obtida nas amostras de solo em função dos tratamentos. Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



**Figura 3.** Distribuição percentual do cromo do solo extraído por ditionito e oxalato em relação ao teor pseudo-total nas amostras de solo em função dos tratamentos.

## REFERÊNCIAS

CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 47:225-232, 1983.

EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Brasília: Embrapa-SPI, 2006. 306 p.

INDA JUNIOR, A. V. & KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:1139-1147, 2003.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

KRAY, C.H. Efeitos da aplicação e reaplicação de resíduos carbonífero e de curtume no solo e nas plantas. 2001. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

McBRIDE, B.M. Environmental chemistry of soils. N. York: Oxford University Press, 1994, 466p.

MEHRA, O. P & JACKSON, M. L Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: National Conference on Clays and Clay Minerals, 7. Washington, 1960. Proceedings. Washington: National Academy Science and Natural Research, 1960. p. 317-327.

QUADRO, M.S. Alterações no solo causadas por aplicações sucessivas de resíduos de curtume e carbonífero e a degradabilidade dos resíduos de curtume, 2008. 179f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch photochemische extraction mit saurer ammoniumoxalate-lösung, *Zeitung Pflanzenernähr dung Bodenkontrolle*, Weinheim, 105:194-202, 1964.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3050b: acid digestion of sediments, sludges, and soils. Washington: EPA, 1996.

**Tabela 2.** Teores de ferro e de cromo determinados nos extratos de oxalato de amônio, DCB80 e na forma pseudo-total

Tratamento	Ferro			Cromo		
	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>t</sub>	Cr <sub>o</sub>	Cr <sub>d</sub>	Cr <sub>t</sub>
	----- g kg <sup>-1</sup> -----			----- mg kg <sup>-1</sup> -----		
1 (T)	1,0ab	9,6a	14a	1,8a	13,6a	28,2a
2 (NPK + Ca)	0,9ab	8,6a	12a	2,5a	11,8a	30,0a
3 (LC1 + PK)	0,9ab	8,7a	12a	23,7b	67,5ab	162,8b
4 (LC2 + PK)	1,0ab	9,3a	12a	34,4b	140,8bc	340,8c
5 (RC + NPK + Ca)	1,1ab	9,4a	14a	1,0a	9,50a	31,0a
6 (RC + LC1 + PK)	1,2b	9,2a	14a	42,8b	146,3bc	262,0bc
7 (SC + NPK + Ca)	0,9ab	8,8a	14a	25,1b	219,7c	386,5c
8(Cr <sub>min</sub> + LC1 +PK)	0,8a	8,6a	13a	44,6b	173,5c	378,0c
CV(%)	16	9,7	7,3	45	34	26

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).