



Comportamento geoquímico do Cr(VI) no Latossolo Vermelho

Sheila Aparecida Correia Furquim⁽²⁾; Raquel de Lima Ramos⁽³⁾; Mirian Chieko Shinzato⁽⁴⁾; Valquíria de Campos⁽⁵⁾; Danielle Bitencourt Faria⁽⁶⁾; Gabrielle Scandiuzzi C. da Silva⁽⁷⁾

(1) Trabalho executado com recursos da FAPESP, CNPq e CAPES

(2) Docente; Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Diadema-SP, e-mail:sacfurquim@gmail.com⁽³⁾ Estudante de mestrado; bolsista CAPES, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus Diadema; ⁽⁴⁾ Docente; Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus Diadema; ⁽⁵⁾ Docente; Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita – Campus Sorocaba; ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ Estudante; Bolsista CNPq; Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus Diadema.

RESUMO: O presente trabalho tem por objetivo analisar o comportamento geoquímico do cromo(VI) com os principais componentes do Latossolo Vermelho. Esse solo foi caracterizado química, física e mineralogicamente, antes de ser utilizado no teste de incubação no solo com 300 mg L⁻¹ de Cr(VI) durante 30 dias. Posteriormente, essas amostras foram analisadas por meio de extração sequencial (método BCR) para identificar os principais componentes associados ao cromo. Observou-se que o solo analisado é formado por quartzo, caulinita, goethita, hematita e gibbsita, possui pH ácido (4,3) e ponto de carga zero (PCZ) igual a 3,6. Por ter sido coletado no horizonte A, possui ainda 4,6% de matéria orgânica. Dados de extração sequencial do solo incubado com Cr(VI) revelaram que o cromo (total) encontra-se associado preferencialmente à matéria orgânica, seguido dos óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e, da fase trocável do solo. Esses resultados indicam que o Cr(VI) foi reduzido à forma trivalente pela matéria orgânica e, em seguida, adsorvido pelas fases encontradas no solo (matéria orgânica e minerais).

Termos de indexação: extração sequencial, incubação do solo, contaminação.

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos decorrente da atividade industrial vem aumentando consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido à disposição de resíduos no solo. Dentre os contaminantes mais comuns presentes nos resíduos industriais destacam-se os metais pesados que, dependendo das características do solo, podem ou não se espalhar facilmente e contaminar as águas subterrâneas.

O cromo (Cr) é um metal pesado que pode existir nas formas tri e hexavalente, ambas com características químicas totalmente diferentes. O Cr(III) pode ser encontrado naturalmente em alguns minerais (cromita, goethita etc.), é estável, pouco

móvel em solos/águas e, em concentrações-traço, é considerado um nutriente essencial para homens e animais (WHO, 2013). Em contraste, o Cr(VI) é comprovadamente 10 a 100 vezes mais tóxico que o Cr(III), altamente carcinogênico, mesmo em baixas concentrações (Katz & Salem, 1993), além de ser fortemente oxidante e, por ocorrer na forma de ânions (por exemplo, cromato e dicromato) torna-se muito móvel (Hawley et al., 2004).

A forma de ocorrência do cromo entre os dois estados de oxidação depende de vários fatores como as condições redox do meio, presença de minerais contendo ferro(II), teor de matéria orgânica, atividade microbiana etc (Gerth et al., 1991). Uma vez que alguns componentes presentes no solo podem atuar no comportamento do cromo, o presente estudo teve como objetivo analisar a capacidade dos minerais e da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho em transformar o Cr(VI) na sua forma menos tóxica e móvel, ou seja, em cromo trivalente.

MATERIAL E MÉTODOS

Nesse estudo foram utilizadas amostras de solo retiradas do horizonte A de um Latossolo Vermelho, coletadas no Município de Piracicaba (SP). Esse solo foi selecionado por apresentar uma ampla representatividade geográfica no Estado de São Paulo e ainda possuir constituição mineralógica de interesse nesse estudo (óxidos e oxi-hidróxidos de ferro). A escolha do horizonte A se deve ao fato de conter matéria orgânica e estar associado à área de desenvolvimento das plantas (que podem ser afetadas diretamente com a presença de metais no solo).

As amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas e peneiradas e, em seguida, caracterizadas química (fluorescência de raios X) e mineralogicamente (difração de raios X). Em seguida elas foram utilizadas nos trabalhos experimentais de incubação do solo com cromo(VI). Os parâmetros físicos-químicos e químicos desse



solo encontram-se listados na **Tabela 1**.

O Ponto de Carga Zero (PCZ) do solo foi determinado pelo método proposto por Camargo et al. (2009).

No teste de incubação foram introduzidos 300 mg L⁻¹ de Cr(VI) em recipientes plásticos contendo 100g de solo. As misturas foram mantidas sob capacidade de campo por 30 dias, à temperatura ambiente.

Em seguida, amostras de solos incubados foram retiradas em períodos distintos (5, 10 e 30 dias) para serem analisadas por extração seqüencial pelo método BCR - *Community Bureau of Reference* (Quevauviller, 2002), a fim de verificar a forma em que o metal de estudo encontra-se associado no solo.

O teor de cromo total das amostras de solos incubados foi determinado por espectrometria de absorção atômica (ICE3500/Thermo Scientific) após abertura realizada por digestão ácida em microondas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Uma vez que o método BCR analisa apenas os teores de cromo total (Cr(III) + Cr(VI)), realizou-se também a extração de Cr(VI) pelo método 3060 da USEPA (1992) sem induzir a sua redução a Cr(III).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A descrição do perfil do solo realizada em campo e as análises laboratoriais do solo estudado indicaram a sua classificação como Latossolo Vermelho. Suas características morfológicas revelam uma coloração entre bruna-avermelhada-escura e vermelha escura e textura argilosa. Os dados obtidos na análise granulométrica também confirmam que a sua textura é argilosa.

A análise dos parâmetros físico-químicos e químicos (**Tabela 1**) do solo estudado (retirado do horizonte A) revelou um pH fortemente ácido (4,3) e elevada quantidade de matéria orgânica (46 g dm⁻³). Se comparado à CTC do horizonte B de outros Latossolos Vermelhos, verifica-se que a CTC do solo analisado é relativamente alta (86,6 mmolc dm⁻³), provavelmente devido à presença de matéria orgânica no horizonte A.

Dados sobre a litologia da área de amostragem indicam que a origem do solo deu-se a partir de um siltito. Consequentemente, foram encontrados em sua composição minerais de quartzo (SiO₂), além de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), goethita (FeOOH), hematita (Fe₂O₃) e gibbsita (Al(OH)₃).

A composição química total do solo (**Tabela 2**) reflete os componentes químicos dos minerais, como sílica, alumina e óxidos de ferro. No entanto,

verificou-se ainda a presença de cromo trivalente (Cr₂O₃), provavelmente substituindo parcialmente o ferro associado à estrutura da goethita. O valor da perda ao fogo (PF) corresponde ao teor de componentes voláteis presentes na amostra, como água, hidroxilas e matéria orgânica.

O PCZ determinado para o solo estudado foi de 3,6, indicando que predominam cargas negativas nas partículas coloidais do solo (uma vez que o pH desse solo é de 4,3) e, portanto, podendo ocorrer a troca catiônica com o meio.

Quanto aos resultados do teste de incubação, verificou-se que em todos os períodos analisados o cromo (total) associou-se principalmente com a matéria orgânica, seguido das frações residual, de óxidos de ferro e da fase trocável (**Figura 1**).

Resultados da extração de Cr(VI) pelo método da USEPA indicaram que logo no início da incubação (um dia), todo Cr(VI) adicionado ao solo foi reduzido a Cr(III). O baixo pH do solo (4,5) e a presença da matéria orgânica podem ter contribuído para essa redução, e o predomínio de cargas negativas nas partículas do solo deve ter favorecido, em seguida, a sua adsorção nas fases presentes no solo. Observou-se também, que os teores de Cr total associado às fases trocáveis dos solos incubados diminuíram com o tempo, tendo variado de 23,4 a 9 mg L⁻¹. Acredita-se que provavelmente o Cr deve ter sido incorporado a outras fases, pois há um aumento relativo nos teores das mesmas (**Figura 1**).

Apesar de quase todo Cr(VI) ser reduzido à forma trivalente, deve-se atentar à quantidade de Cr(III) que permanece biodisponível no solo, ou seja, associado à fase trocável. Pois mesmo sendo menos tóxica, trabalhos como de Castilhos et al. (2001) indicaram que a adição de soluções com 20 a 160 mg L⁻¹ de Cr(III) no solo diminui a parte aérea dos cultivos de soja, além de atenuar a fixação biológica de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio pelas plantas. Nos cultivos submetidos à 80 e 160 mg L⁻¹ observou-se clorose e, até mesmo, a sua putrefação. Em outros como tomate e alface, submetidos a concentrações mais baixas de Cr(III) (10 mg L⁻¹), as plantas conseguiram sobreviver (Moral et al., 1995; Figliolia et al., 1992).

Esses valores indicam, portanto que, mesmo na forma trivalente, a quantidade disponível para as plantas pode afetar o seu metabolismo.

CONCLUSÕES

A presença de matéria orgânica no horizonte A e o pH ácido do Latossolo Vermelho auxiliam no processo químico de redução do Cr(VI) à Cr(III).



O Cr(III), por sua vez, torna-se menos móvel por ser adsorvido pelas superfícies dos componentes desse solo, onde predomina cargas negativas.

Os principais componentes associados ao cromo foram matéria orgânica, óxidos e trocável.

Mesmo sendo menos tóxico, o Cr(III) associado à fase trocável pode afetar o desenvolvimento das plantas se for encontrado em determinadas concentrações, como maior que 20 mg L⁻¹.

Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 1992. 15p.

WHO (World Health Organization). Chromium in Drinking-water - background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf>. Acesso em 15 jun. 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao Engenheiro Florestal Dr. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade pelo auxílio nos trabalhos de campo.

REFERÊNCIAS

Camargo, O.A.; Moniz, A.C.; Jorge, J.A.; Valadares, J.M.A.S. Métodos de análises química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Boletim Técnico n.106. Instituto Agronômico de Campinas (IAC), Campinas (SP), 2009. 77p.

Castilhos, D. D.; Guadagnin, C. A.; Silva, M. D. da; et al. Acúmulo de Cromo e seus efeitos na fixação biológica de Nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. Revista Brasileira de Agrociência, 7(2):121-124, 2001.

Figliolia, A.; Benedetti, A.; Dell'Abate, M.T. et al. Potential chromium bio-availability by *Lactuca sativa* grown on two soils amended with tannery leather residues. Fresenius Environmental Bulletin, 1:406-410, 1992.

Gerth, J.; Wienberg R.; Förstner, U. 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. P.54-57.

Hawley, L.E.; Deeb, R.A.; Kavanaugh, M.C. et al. Treatment technologies for chromium (VI). In: Guertin, J.; Jacobs, J.A.; Avakian, C.P., eds. Chromium(VI) Handbook. Florida: CRC Press, 2004. p.273-308.

Katz, S. A.; Salem, H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. Journal of Applied Toxicology, 13(3): 217-224, 1993.

Moral, R.; Pedreno, N.; Gomez, I. et al. Effects of chromium on the nutrient element content and morphology of tomato. Journal of Plant Nutrition, 18(4): 815-822, 1995.

Quevauviller, P.H. Methodologies in Soil and Sediment Fractionation Studies - Single and Sequential Extraction Procedures. Brussels: The Royal Society of Chemistry, 2002. 180p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 7196A, chromium, hexavalent (colorimetric). U.S.

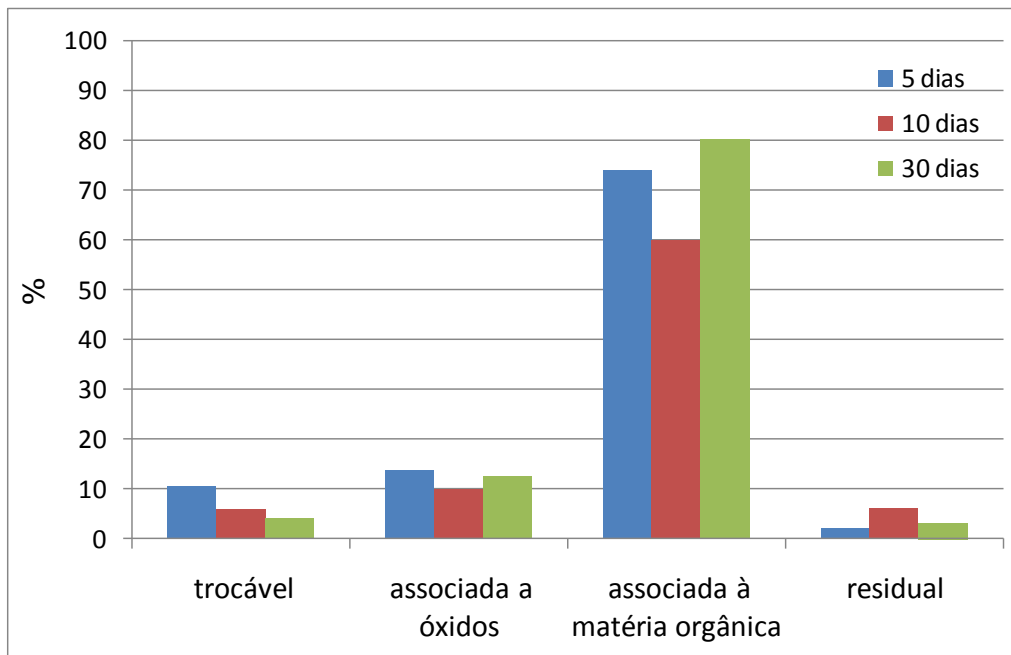


Figura 1 – Porcentagem de Cr(total) de cada fase (trocável, associada a óxidos, à matéria orgânica e residual) analisada em diferentes períodos (5, 10 e 30 dias nos solos incubados com Cr(VI).

Tabela 1 – Análise de parâmetros físico-químicos e de fertilidade do Latossolo Vermelho.

Amostra	pH	M.O (g.dm ⁻³)	P (mg.dm ⁻³)	K Ca Mg H+A				S.B	CTC	V
				(mmolc.dm ⁻³)						
LV	4,3	46	12	1,6	14	7	64	22,6	86,6	26

M.O. – Matéria Orgânica; P Fósforo; K – Potássio; Ca – Cálcio; Mg – Magnésio; H + Al – Hidrogênio e Alumínio; SB – Soma de Bases (K + Ca + Mg); CTC – Capacidade de Troca Catiônica; V – Saturação por bases.

Tabela 2 – Composição química do Latossolo Vermelho.

Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PF
% em massa	0,11	26	41,3	0,18	0,13	0,17	0,1	2,96	0,03	15,2	13,5

PF = Perda ao fogo a 1050°C/1h