

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS DE SOLO NA DINÂMICA DO CROMO  
E LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO COM APLICAÇÃO DE PROTEÍNA  
HIDROLISADA DE COURO**

**JOVANA BAVARESCO**  
**(Tese)**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS DE SOLO NA DINÂMICA DO CROMO  
E LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO COM APLICAÇÃO DE PROTEÍNA  
HIDROLISADA DE COURO**

Jovana Bavaresco  
Química Industrial (UFRGS)  
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

Tese apresentada como um dos requisitos à obtenção do Grau de Doutora em  
Ciência do Solo

Porto Alegre, Rio Grande do Sul  
Março de 2016

JOVANA BAVARESCO  
Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Mestre em Ciência do Solo

**TESE**

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do Grau de

**DOUTORA EM CIÊNCIA DO SOLO**

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo  
Faculdade de Agronomia  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Porto Alegre, Brasil

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_  
Pela Banca Examinadora

Homologada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_  
Por

---

CLESIO GIANELLO  
Prof. Orientador –  
PPG-Ciência do Solo

---

FLÁVIO A. DE OLIVEIRA CAMARGO  
Coordenador do PPG-Ciência do  
Solo

---

MARIA LUCIA K. RODRIGUES  
Co-orientadora - FEPAM

---

PEDRO ALBERTO SELBACH  
Diretor da Faculdade De Agronomia

---

CARLOS ALBERTO BISSANI  
PPG Ciência do Solo - UFRGS

---

CLAUDIO HENRIQUE KRAY  
Prof. IFRS

---

MARGARETE NICOLODI  
Prof. UFRGS

---

PAULO CÉSAR DO NASCIMENTO  
PPG Ciência do Solo - UFRGS

*Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido.*

*Marie Curie*

*Ao Jessé Fink pelo amor, companheirismo e discussões científicas.*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela oportunidade e pela concessão da bolsa de estudo para realização do doutorado.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Clesio Gianello e Dra. Maria Lucia Kolowski Rodrigues (Programa de Pesquisas Ambientais – FEPAM), pela orientação e confiança em mim creditadas.

Aos professores Vidal Barrón e José Torrent, da Universidade de Córdoba - Espanha, pela disposição em me receber, por partilhar seus conhecimentos e entusiasmo científico durante o estágio doutoral, e pelo caloroso acolhimento de todos os integrantes do grupo de pesquisa.

Aos bolsistas de iniciação científica, Juliana Zoch e Augusto Wink (PIBIC/CNPq FEPAM), pela ajuda no laboratório.

Ao secretário do PPGCS, Jader, pela agilidade e cuidado que tem com todos os alunos deste programa.

Aos funcionários do Laboratório de Análise de Solos, em especial à Tais Ambrosi, Bernadete Barcellos de Souza e Élio Hobuss, pelo auxílio nas análises, e aos queridos Sidnei da Luz e Sinval Lipert, pela disponibilidade e amizade.

Aos colegas do PPGCS, pela amizade, em especial à Daiana Althaus.

Aos meus pais e minha irmã, pelo amor incondicional.

Agradeço especialmente ao meu marido, Jessé, que está o tempo todo ao meu lado, aproveitando o que há de melhor na vida e também passando por momentos difíceis, que não são tão raros como gostaríamos. Esse tempo juntos mostrou a verdade sobre nosso relacionamento: somos uma família!

Enfim, a todos que contribuíram para que este trabalho se realizasse.

Muito obrigada!

# INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS DE SOLO NA DINÂMICA DO CROMO E LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO COM APLICAÇÃO DE PROTEÍNA HIDROLISADA DE COURO <sup>1</sup>

Autor: MSc. Jovana Bavaresco

Orientador: Prof. Dr. Clesio Gianello

Co-orientadora: Dra. Maria Lucia Kolowski Rodrigues

## RESUMO

O conhecimento sobre a dinâmica do cromo (Cr) em solos com diferentes características mineralógicas contribui para otimizar a utilização de resíduos industriais que contêm o metal. Este trabalho abordou questões teóricas e práticas de química de solos com mineralogias diferentes. Estudos com dois Argissolos Vermelhos, um Latossolo Vermelho e um Cambissolo Húmico foram apresentados em quatro capítulos: 1) revisão bibliográfica sobre o Cr e sua dinâmica no meio ambiente; 2) adsorção de Cr em solos com diferentes mineralogias; 3) mineralização do hidrolisado de couro e liberação de Cr; 4) difusão de Cr no solo, comparando-se compostos de Cr orgânicos e inorgânicos. As principais conclusões foram: 1) maior teor de matéria orgânica e aumento no pH induziram à maior adsorção de Cr no solo; 2) a adsorção na fração argila é dependente do PCZ; 3) os óxidos de Fe são importantes na adsorção de Cr nos solos; 4) a taxa de mineralização e o tempo necessário para a mineralização total do hidrolisado de couro variaram em função do pH do solo e da granulometria do fertilizante; 5) foram necessários de 12 a 86 dias para mineralização total do fertilizante; 6) teor de Cr associado à fração redutível dos solos aumentou com a aplicação do hidrolisado de couro; 7) o teor de Cr(VI) foi menor que seu limite de detecção ( $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em todas as avaliações nos solos; 8) sais de Cr facilmente se movimentam nos solos, principalmente naqueles com baixo poder de retenção; e 9) o hidrolisado de couro, após mineralização, manteve o Cr no local inicialmente aplicado, sem que ocorresse movimentação nos solos. Estudos sobre a interface mineralogia e química do solo devem ser desenvolvidos para o melhor entendimento da dinâmica do Cr.

---

<sup>1</sup> Tese de Doutorado em Ciência do Solo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (78p). Março, 2016. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq.

# **INFLUENCE OF SOIL CHARACTERISTICS ON CHROMIUM DYNAMICS AND NITROGEN RELEASE WITH APPLICATION OF HYDROLYZED LEATHER <sup>2</sup>**

Author: MSc. Jovana Bavaresco

Adviser: Prof. Dr. Clesio Gianello

Co-adviser: Dra. Maria Lucia Kolowski Rodrigues

## **ABSTRACT**

The knowledge of chromium (Cr) dynamics in soils with different mineralogical composition helps optimize the use of industrial waste containing this metal. This work shows theoretical and practices questions in soil chemistry in four chapters: 1) bibliographic review of chromium and its dynamics in environment; 2) chromium adsorption in soils with different mineralogy; 3) mineralization of hydrolyzed leather and Cr release in soil; 4) diffusion of Cr in soil, comparing organic and inorganic chromium compounds. The main conclusions about these studies were: 1) higher organic matter content and pH values increase the Cr adsorption in the soil; 2) adsorption on the clay fraction is dependent on PCZ; 3) the iron oxides are important for Cr adsorption in soil; 4) mineralization rate and the time required to complete mineralization of hydrolyzed leather were depend on soil pH and the particle size of the fertilizer; 5) complete mineralization of the organic fertilizer occurred in 12-86 days; 6) Cr content associated with the reducible fraction of the soil increased with the application of hydrolyzed leather; 7) Cr(VI) was lower than its detection limit ( $0.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) in all analysis; 8) Cr salts easily move in the soil; and 9) Cr from hydrolyzed leather, after mineralization, remained near of application place. Studies on soil mineralogy and chemistry interface should be developed to better understand the dynamics of Cr.

---

<sup>2</sup> Doctoral thesis in Soil Science, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (78p). March, 2016. Research supported by CNPq.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 O elemento cromo .....	3
2.2 Distribuição no ambiente .....	4
2.3 Teores naturais no solo .....	6
2.4 Teores nas plantas .....	7
2.5 Toxidez nas plantas.....	8
2.6 Essencialidade na alimentação .....	9
2.7 Utilização do cromo na indústria.....	10
2.8 Aproveitamento de resíduos de curtume .....	11
2.9 Características dos fertilizantes .....	15
2.10 Nitrogênio no solo, formas e mineralização .....	15
2.11 Mecanismos de adsorção de metais no solo.....	17
<b>3. CAPÍTULO II – CHROMIUM ADSORPTION IN DIFFERENT MINERALOGICAL FRACTIONS FROM SUBTROPICAL SOILS.....</b>	<b>19</b>
3.1 Resumo .....	19
3.2 Abstract.....	19
3.3 Introduction .....	20
3.4 Material and methods.....	21
3.5 Results and discussion .....	23
3.5.1 Soil properties .....	23
3.5.2 Cr adsorption.....	25
3.6 Conclusion.....	27
<b>4. CAPÍTULO III – MINERALIZAÇÃO DO FERTILIZANTE HIDROLISADO DE COURO E LIBERAÇÃO DE CROMO NO SOLO.....</b>	<b>28</b>
4.1 Resumo .....	28
4.2 Abstract.....	28
4.3 Introdução.....	29
4.4 Material e Métodos .....	30
4.4.1 Caracterização dos solos.....	30
4.4.2 Caracterização do hidrolisado de couro .....	31
4.4.3 Mineralização do hidrolisado de couro.....	31
4.4.4 Extração sequencial.....	32
4.5 Resultados e discussão.....	32

4.5.1	Caracterização dos solos .....	32
4.5.2	Mineralização do fertilizante .....	34
4.5.3	Extração de cromo .....	37
4.6	Conclusão.....	38
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO IV – CHROMIUM DISPLACEMENT IN SUBTROPICAL SOILS FERTILIZED WITH HYDROLYSED LEATHER .....</b>	<b>39</b>
5.1	Resumo .....	39
5.2	Abstract.....	39
5.3	Introduction .....	40
5.4	Material and Methods .....	41
5.4.1	Experiment 1: Cr horizontal mobility.....	42
5.4.2	Experiment 2: Cr vertical mobility .....	43
5.5	Results and discussion .....	44
5.5.1	Nature of Cr in hydrolysed leather.....	44
5.5.2	Horizontal mobility of Cr .....	45
5.5.3	Vertical mobility of Cr .....	45
5.6	Conclusion.....	49
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>50</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
<b>8.</b>	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>62</b>

## RELAÇÃO DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores de referência de qualidade para Cr nos solos do Rio Grande do Sul (adaptado de FEPAM, 2014). .....	6
<b>Tabela 2.</b> Physical and chemical properties of the soils. ....	23
<b>Tabela 3.</b> Physical and chemical properties of the bulk soils and their clay fractions. ....	25
<b>Tabela 4.</b> Parameters for the Freundlich equation: adsorption capacity (K) and adsorption intensity (n) of Cr in the bulk soils, and in their clay and iron-free clay fractions, and goodness of fit ( $R^2$ ).....	26
<b>Tabela 5.</b> Características químicas, físicas e mineralógicas dos três solos avaliados.....	33
<b>Tabela 6.</b> Teor de N total mineralizado do solo, tempo para mineralização total e taxa de mineralização do fertilizante HC aplicado com três granulometrias diferentes em três solos e três níveis de pH. ....	36
<b>Tabela 7.</b> Characterization of Ultisols (PVd-1 and PVd-2), Oxisol (LVdf) and Inceptisol (CHa) studied.....	42
<b>Tabela 8.</b> pH and electrical conductivity in four layers of unfertilized soils (control) and soils fertilized with a Cr salt or hydrolysed leather. ....	48

## RELAÇÃO DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Pourbaix para o cromo em meio aquoso (25 °C e 1 atm) (Palmer e Wittbrodt, 1991).....	5
<b>Figura 2.</b> Especificação de Cr(III) em meio aquoso em função do pH, de acordo com Visual MINTEQ (Tan et al., 2015). ....	5
<b>Figura 3.</b> Esquema de ligação entre o cromo e as proteínas do couro. ....	11
<b>Figura 4.</b> Ciclo do nitrogênio nos solos. ....	16
<b>Figura 5.</b> X-ray diffraction patterns for the clay fractions from the four soils. Kt kaolinite, Gb gibbsite, Qz quartz, Hm hematite, Mh maghemite, Gt goethite....	24
<b>Figura 6.</b> Mineralização líquida de N do solo com aplicação de hidrolisado de couro em três granulometrias e três níveis de pH nos solos A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e C: Latossolo Vermelho Distrófico. ....	34
<b>Figura 7.</b> Extração sequencial do Cr em solos fertilizados com hidrolisado de couro (pH do solo igual a 7,0). A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; Solo B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e Solo C: Latossolo Vermelho Distrófico.	37
<b>Figura 8.</b> (A) Cr horizontal displacement experiment in Petri dishes filled with soil to which hydrolysed leather was applied at the centre. The three sampling zones used, at a variable distance from the centre, are shown. (B) Cr vertical displacement experiment in pots filled with soil to the surface of which Cr salt or hydrolysed leather was added. The four soil sampling zones are shown. ....	43
<b>Figura 9.</b> Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra for hydrolysed leather.....	44
<b>Figura 10.</b> Soil Cr content in the different zones of Petri dishes filled with two Ultisols (PVd-1 and PVd-2), an Oxisol (LVdf) and an Inceptisol (CHa), all fertilized with hydrolysed leather. ....	46
<b>Figura 11.</b> Soil Cr content at different depths after 60 days in pots containing two Ultisols (PVd-1 and PVd-2), an Oxisol (LVdf) or an Inceptisol (CHa) fertilized with hydrolysed leather or Cr salt. LSD Least Significant Difference as determined with Tukey's test at $\alpha = 0.05$ . ....	47

## RELAÇÃO DE APÊNDICES

<b>Apêndice 1.</b> Isotermas de adsorção de Freundlich para Cr em quatro solos. .62	
<b>Apêndice 2.</b> Isotermas de adsorção de Freundlich para Cr na fração argila de quatro solos. ....63	
<b>Apêndice 3.</b> Isotermas de adsorção de Freundlich para Cr na fração argila desferrificada de quatro solos. ....64	
<b>Apêndice 4.</b> Etapas da extração sequencial do Cr em três solos nos tempos zero e 180 dias da aplicação do fertilizante hidrolisado de couro. ....65	

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O cromo (Cr) começou a ser utilizado industrialmente em 1798, 37 anos após o primeiro relato de descobrimento de uma rocha avermelhada por Johann Gottlob Lehmann na Rússia. A princípio, o metal foi utilizado como pigmento, mas logo se verificou que também possuía características refratárias e curtentes. Atualmente, sua utilização na indústria é bastante ampla, o que gera como consequência uma grande variedade de resíduos líquidos e sólidos que contêm Cr. No Brasil, os resíduos industriais seguem uma norma (NBR 10.004) para descarte, porém existem áreas contaminadas por efluentes e resíduos industriais, aumentando os teores de Cr naturais existentes. Esse aumento em relação aos teores naturais pode ser verificado em diversas matrizes ambientais, como ar, água e solo/sedimento.

Nos solos, os metais, incluindo o Cr, podem ser adsorvidos por partículas sólidas e, dessa forma, permanecer retidos nessa matriz, tornando-se relativamente inertes. Cada tipo de solo tende a reagir de uma forma; solos mais arenosos, onde há menor área superficial específica e menor quantidade de sítios de adsorção, possuem menor poder de retenção que solos argilosos. No caso do Cr, algumas características dos solos, como o pH, o Eh (potencial redox) e o teor de MO influenciam o estado de oxidação do Cr e, conseqüentemente, a sua solubilidade.

Existem muitos tipos de resíduos sólidos e alguns, como o do setor coureiro-calçadista, possuem características favoráveis para utilização no setor agrícola. A transformação de aparas de couro, pós e farelos de lixadeiras e rebaixadeiras em composto chamado hidrolisado de couro é um processo

reconhecido e utilizado em alguns países da Europa, como Itália, e também Estados Unidos e Chile.

Devido à matéria prima utilizada, esse fertilizante (hidrolisado de couro - HC) é rico em carbono (38 a 44%), nitrogênio (10 a 13%) e também em Cr (0,9 a 3%), o que torna sua utilização proibida em vários países, inclusive no Brasil. O hidrolisado de couro possui composição orgânica e a decomposição de suas proteínas ocorre de forma lenta. Assim, torna-se importante verificar a taxa de mineralização do HC, que pode ser determinada pela mineralização do nitrogênio orgânico. Após a total mineralização do composto orgânico, resulta no solo apenas a fração referente aos compostos inorgânicos, entre eles, o Cr. Assim, é importante conhecer o grau de deslocamento do Cr no solo. Possivelmente, esse movimento varie de acordo com as características químicas, físicas e mineralógicas dos solos e com a dose de fertilizante utilizada.

Em solução, o metal pode estar na forma iônica e assim transitar livremente. No solo, há impedimentos que retardam seu deslocamento. Alguns fatores que impedem a movimentação são a adsorção, quando o metal se adere a uma superfície sólida; a precipitação, quando ocorrem condições para a formação de sólidos; e a complexação, quando o metal reage com um composto quelante e se torna indisponível. Solos com altos teores de matéria orgânica, de argila e de óxidos de Fe têm maior capacidade de adsorver metais, afetando sua mobilidade ambiental.

Visando o entendimento da dinâmica do cromo nos solos, esse trabalho tem como objetivos gerais: i) quantificar a capacidade de adsorção de cromo pelos diferentes tipos de solos; ii) determinar a taxa de mineralização do hidrolisado de couro; iii) verificar a ocorrência de compostos de Cr(VI); iv) verificar o deslocamento do Cr oriundo do hidrolisado de couro.

## 2. CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O elemento cromo

O Cr foi isolado por Vauquelin, em 1797, de um mineral de chumbo vermelho encontrado na Sibéria – a crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ). Em 1798, foi isolado na forma metálica, por redução a alta temperatura do óxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) com carvão. No mesmo ano, a cor verde de uma esmeralda encontrada no Peru foi atribuída à presença do metal. Devido à variedade de seus compostos coloridos, Fourcroy e Hauy sugeriram o nome “cromo” para o elemento (do grego chroma, cor).

O Cr é um metal do grupo de transição VIB da tabela periódica, juntamente com o molibdênio e o tungstênio, possuindo número atômico 24, massa atômica 51,996 g e configuração eletrônica  $3d^5 4s^1$ . Essa configuração é considerada uma exceção à distribuição eletrônica de Linus Pauling e se justifica pelo preenchimento incompleto de todos os orbitais da camada d, configurando maior estabilidade ao elemento.

Apesar de seus estados de oxidação variarem de  $-2$  a  $+6$ , as valências importantes do Cr são 0,  $+2$ ,  $+3$  e  $+6$ . A maioria dos compostos de Cr existe na forma de haletos, óxidos ou sulfetos. O Cr divalente (íon cromoso) é um forte agente redutor, oxidando-se rapidamente no ar ou na água à espécie trivalente (íon crômico), relativamente inerte. Desta forma, na natureza, são encontrados apenas os estados de oxidação trivalente e hexavalente (NRC, 1980; Barceloux, 1999).

O Cr elementar não ocorre naturalmente na crosta terrestre, pois o metal sempre aparece em combinação com outros elementos, exibindo uma

ampla variedade de cores (USEPA, 1984). Apenas os meteoritos contêm Cr livre (Barceloux, 1999). Nos condritos, meteoritos mais comuns, o teor de Cr é de aproximadamente  $3.000 \text{ mg kg}^{-1}$  (NRC, 1980).

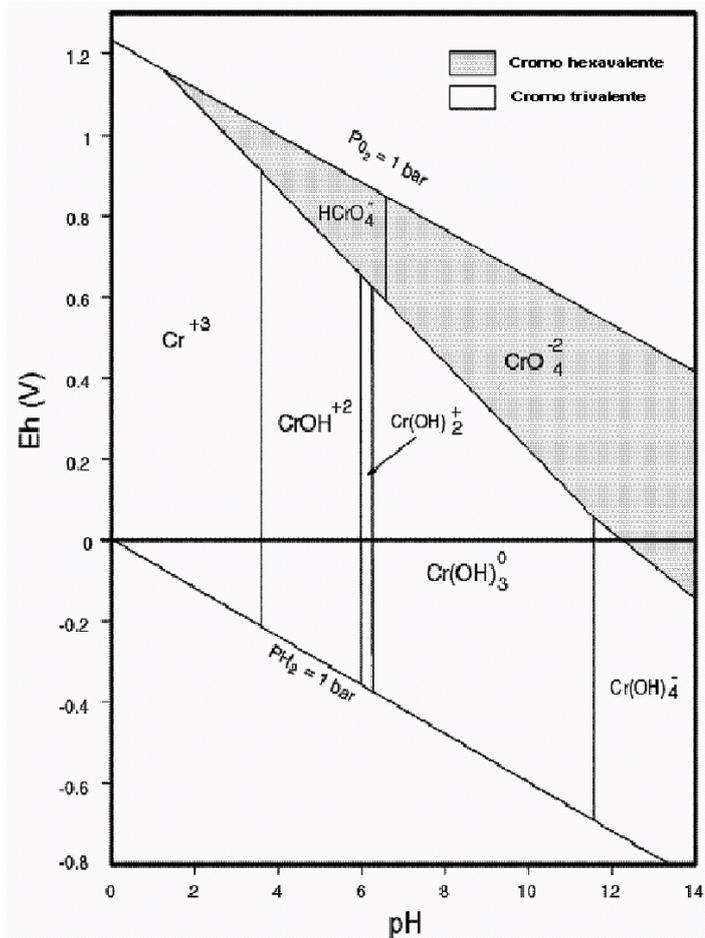
## 2.2 Distribuição no ambiente

O Cr é um elemento metálico que ocorre principalmente no mineral cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e está presente naturalmente em rochas, emissões vulcânicas, solos, plantas e animais, podendo ser encontrado em diversas formas químicas e estados de valência (ATSDR, 2012).

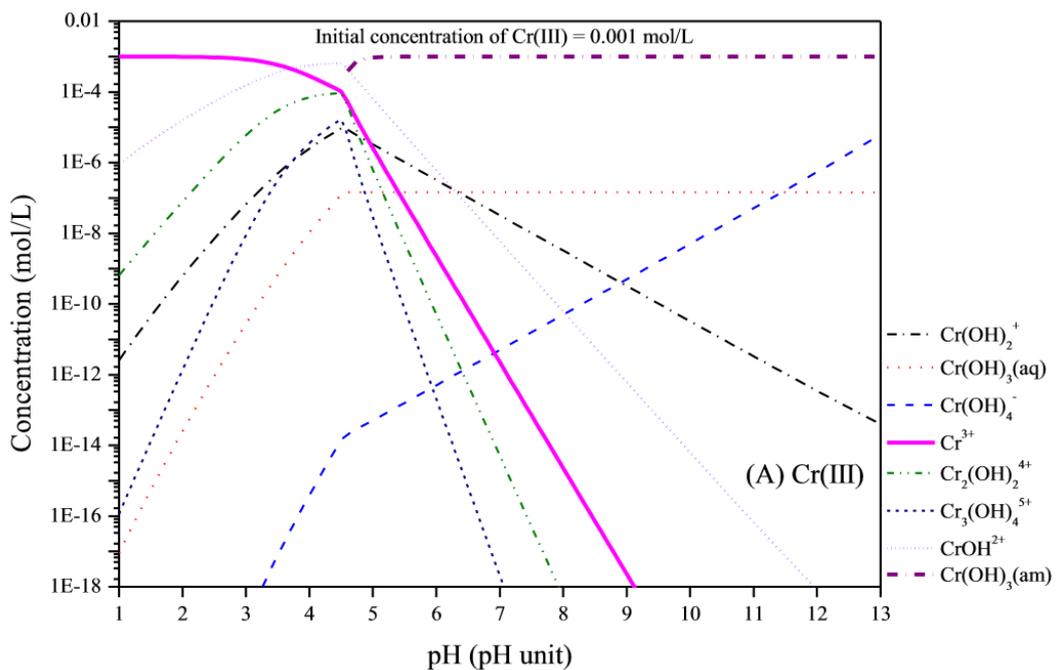
Os estados de oxidação do Cr predominantes no meio ambiente, Cr(III) e Cr(VI), diferem nas propriedades físico-químicas, bem como na reatividade química e bioquímica. Os compostos de Cr(III) possui baixa mobilidade ambiental. Nessa forma, o Cr é um elemento traço essencial para os organismos vivos, sendo responsável pelo controle do metabolismo da glicose e lipídios em mamíferos (Anderson, 1989). Já os compostos de Cr(VI) possuem maior mobilidade e causam efeitos tóxicos em sistemas biológicos. Verificou-se que a exposição ocupacional de trabalhadores a compostos de Cr(VI) leva a uma variedade de problemas clínicos (ATSDR, 2012; Kotas e Stasicka, 2000).

A distribuição dos compostos de Cr(III) e Cr(VI) no ambiente é regida pelas reações químicas com os componentes da matriz e pelas condições redox do meio (Richard e Bourg, 1991). O diagrama termodinâmico Eh vs. pH (diagrama de Pourbaix) (Figura 1) para as espécies de Cr é geralmente utilizado para auxiliar no entendimento da distribuição dos compostos de Cr(III) e Cr(VI) em um meio contaminado. Outra forma de predição das espécies de Cr é a relação entre pH e concentração do metal em solução com auxílio do programa *Visual MINTEQ* (Tan et al., 2015) (Figura 2).

No solo, a redução de Cr(VI) pode acarretar compostos orgânicos solúveis ou precipitados de hidróxido de Cr(III) (Fendorf et al., 2004). As espécies e a transformação do Cr nos solos têm grandes implicações ambientais. Portanto, a especiação de Cr em solos e sua solubilidade têm sido estudadas (Barnhart, 1997; Matos et al., 2008; Bianchin, 2011; Bavaresco, 2012).



**Figura 1.** Diagrama de Pourbaix para o cromo em meio aquoso (25 °C e 1 atm) (Palmer e Wittbrodt, 1991).



**Figura 2.** Especiação de Cr(III) em meio aquoso em função do pH, de acordo com Visual MINTEQ (Tan et al., 2015).

### 2.3 Teores naturais no solo

Os solos e as rochas possuem concentração de Cr que varia de traços a valores percentuais, de acordo com as rochas precursoras. Em solos derivados de basaltos ou serpentinitos encontram-se, em geral, as mais altas concentrações de Cr. A maior parte do metal ocorre como óxido crômico insolúvel (NRC, 1980).

Solos argilosos podem conter altos teores de Cr (30-1100 mg kg<sup>-1</sup>) (Kabata-Pendias, 2011). Em geral, o valor máximo não ultrapassa 250 mg Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kg<sup>-1</sup> (NRC, 1980). Pais e Benton Jones (2000) citam o valor de 65 mg kg<sup>-1</sup> como teor médio de Cr encontrado nos solos. Kabata-Pendias (2011) verificou em seu trabalho um teor de 60 mg kg<sup>-1</sup> como média mundial de Cr nos solos. A ATSDR (2012) relata a concentração média de 37 mg kg<sup>-1</sup> de Cr em solos e sedimentos.

No Brasil, cada Estado possui um valor de referência de qualidade. Por exemplo, São Paulo estabeleceu o valor de 40 mg kg<sup>-1</sup>, definido desde 2005. No Rio Grande do Sul, foram estabelecidos valores de referência de qualidade (VRQ) para nove metais, dentre eles o Cr, considerando cinco regiões geomorfológicas distintas (Tabela 1) (FEPAM, 2014). Pela Resolução nº 420 do CONAMA (CONAMA, 2009), tem-se o valor máximo de prevenção de 75 mg Cr kg<sup>-1</sup> para todo o território nacional.

**Tabela 1.** Valores de referência de qualidade para Cr nos solos do Rio Grande do Sul (adaptado de FEPAM, 2014).

Província geomorfológica	VRQ mg kg <sup>-1</sup>
Rochas vulcânicas do Planalto	94
Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense	40
Rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica	25
Rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica	21
Sedimentos inconsolidados da Planície Costeira	27

## 2.4 Teores nas plantas

Até o momento, não existem evidências de que o Cr seja essencial ao metabolismo das plantas (ATSDR, 2012). Em geral, verifica-se que o acúmulo de Cr nas plantas pode reduzir o crescimento, induzir a clorose em folhas jovens, reduzir a pigmentação, alterar as funções enzimáticas, causar danos às células das raízes e alterar a estrutura da membrana e do cloroplasto (Choudhury e Panda, 2005).

Estudos realizados com plantas aquáticas mostram que a bioacumulação do Cr influencia fisiologicamente e bioquimicamente a planta, diminuindo a síntese da clorofila (Panda e Patra, 2000; Panda, 2003; Choudhury e Panda, 2005).

Existem evidências de fitotoxicidade pelo excesso de Cr. Chatterjee e Chatterjee (2000) relatam em seu trabalho que o excesso de Cr pode limitar a formação de proteína resultando na ruptura do metabolismo de nitrogênio.

Em geral, o Cr na planta tende a se concentrar nas raízes (Zayed et al., 1998; Mantovani, 2011). Uma explicação para a acumulação de Cr nas raízes das plantas é a imobilização do metal nos vacúolos das células das raízes, tornando-o menos tóxico. Esse pode ser um mecanismo utilizado pela planta para contornar, em parte, a toxicidade desse elemento (Shanker et al., 2005). A reação do Cr(III) com proteínas e outros colóides forma compostos com alto peso molecular, que possuem baixa permeabilidade em membranas, razão pela qual mais de 85% do Cr(III) pode permanecer na camada externa de 1 mm da superfície da raiz (Shival, 1978; Zayed et al., 1998; Quadro, 2008).

O mecanismo de absorção e translocação do Cr nas plantas é aparentemente similar ao do Fe. Por isso, a capacidade das raízes de converter Cr(III) para Cr(VI) é importante no processo de absorção. Considerando que ambas as espécies iônicas devem atravessar a endoderme pelo simplasto, o Cr(VI) nas células é, provavelmente, rapidamente reduzido a Cr(III), sendo retido nas células do córtex da raiz, em condições de baixa concentração de Cr(VI), o que explica, em parte, a menor toxicidade do Cr(III). Skeffington et al. (1976) observaram que tanto o Cr(III) quanto o Cr(VI) são absorvidos no tecido vascular lentamente; no entanto, uma vez no xilema, o movimento do Cr(VI) é maior.

O teor de Cr recomendado pela WHO (World Health Organization) para o crescimento de plantas em solos não contaminados é de no máximo 0,19

mg kg<sup>-1</sup>. Bini et al. (2008) reportam que, em condições normais, a concentração de Cr nas plantas é de 1 mg kg<sup>-1</sup>. Este mesmo teor é reportado por McGrath e Smith (1990) e Losi et al. (1994) como sendo os níveis normais de Cr nas porções foliares de plantas considerando uma ampla gama de concentrações de Cr do solo.

Trabalhos relatam a fitotoxicidade de ambos os estados de oxidação (Cr(III) e Cr(VI)) em plantas superiores e inferiores. Liu et al. (1992) e Davis Jr et al. (2001) afirmam que o Cr(III) é tóxico para as plantas mesmo em pequenas concentrações e causa danos oxidativos graves nas células das plantas. Em relação ao Cr(VI), mais autores testaram seu efeito e reportam uma diminuição do crescimento radicular em diversas culturas (Rodriguez et al., 2011; Peralta et al., 2001; Lopez-Luna et al., 2009; Samantaray, 2002; Ozdener et al., 2011; Zou et al., 2006 e Mallick et al., 2010).

## **2.5 Toxidez nas plantas**

O Cr não é considerado um elemento essencial às plantas, ao contrário, estudos atribuem problemas a esse elemento, entre eles o menor crescimento das plantas, quando cultivadas em solos que receberam Cr. A presença de quantidades prejudiciais para as plantas pode resultar em danos como clorose, redução de crescimento foliar e radicular e morte (Mertz, 1969). Singh et al. (2013) apresentam uma revisão bibliográfica sobre a toxidez do Cr e a tolerância das plantas. Nestas, os sintomas de toxicidade de Cr(III) incluem inibição de germinação, de crescimento nas raízes, de crescimento e de desenvolvimento das sementes e da biomassa, além de clorose nas folhas, necrose fisiológica e alterações bioquímicas.

Em geral, a toxicidade do Cr às plantas é especificamente ligada aos danos causados pela redução de compostos de Cr(VI) para compostos de Cr(III). Davies et al. (2002) e Arduini et al. (2006) citam que teores maiores que 100 mg L<sup>-1</sup> no solo induzem à formação de raízes mais grossas e pequenas, redução na altura da planta, da área foliar e da folha. Em outros trabalhos, como o desenvolvido por Zeid (2001), há a informação de que teores baixos a moderados de Cr(III) (10<sup>-6</sup> e 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) contribuem para o aumento nos teores de clorofila e açúcares, e na atividade da reação de Hill (fotossíntese, fotossistema II). De modo semelhante, Panda e Patra (2000) também

observaram que Cr(III) em baixa concentração (1  $\mu\text{mol}$ ) estimulou a atividade da nitrato redutase (NR), em concentrações iguais ou menores que 2  $\mu\text{mol}$  Cr(VI), houve diminuição da atividade NR em *Triticum aestivum*.

Castilhos et al. (2001), em estudo realizado em vasos, com areia (lavada com HCl 0,25 mol L<sup>-1</sup> e água destilada), solução nutritiva e doses de Cr variando de 0 a 20 mg kg<sup>-1</sup>, verificaram que concentração de Cr(VI) superior a 5 mg kg<sup>-1</sup> afetou negativamente a produção de matéria seca da parte aérea e radicular da soja e o número e peso de nódulos formados por *Bradyrhizobium*, como também a fixação biológica de nitrogênio e a absorção de P, K, Ca e Mg. Os autores ainda concluem que teores de Cr na parte aérea de plantas de soja maiores que 3,4 mg kg<sup>-1</sup> podem ser considerados fitotóxicos.

Algumas plantas, que são tolerantes ao Cr, evitam a toxidez deste elemento pela liberação de exsudados que imobilizam o metal antes que ele seja absorvido pela raiz, como *S. nigrum* e *P. hysterothorus* (UdDin et al., 2015).

## 2.6 Essencialidade na alimentação

A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) recomenda para pessoas adultas uma dose de 50 a 200  $\mu\text{g}/\text{dia}$  de Cr, o que corresponde a 0,71-2,9  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$  para um adulto de 70 kg (ATSDR, 2012). O *Institute of Medicine* (1999-2001) recomenda a ingestão diária de Cr para pessoas com idade superior a 31 anos de 20 a 35  $\mu\text{g}$ . Esta variação depende da idade e do sexo do indivíduo. A *Reference Dose (RfD)* para Cr(III) é de 1,5 mg/kg/dia e este valor se refere a uma dose de exposição diária em que não se observa qualquer efeito negativo decorrente da alimentação rica em Cr(III) (ATSDR, 2012; USEPA, 1998). A *Food and Drug Administration* (FDA), agência do Departamento de Estados Unidos de Saúde e Serviços Humanos, responsável por proteger e promover a saúde pública pela regulação e supervisão da segurança de alimentos, selecionou uma *Reference Intake* (ingestão de referência) diária para o Cr de 120  $\mu\text{g}/\text{dia}$  (United States, 1995a). A USEPA salienta também que os compostos inorgânicos de Cr (acetatos, cloretos, óxidos e sulfatos) não demonstram possuir atividade biológica. Já o composto de Cr orgânico, conhecido como fator de tolerância a glicose (GTF), que se acredita ser um complexo organometálico de Cr(III), glutaciona e nicotínico, participa ativamente do metabolismo de carboidratos, principalmente

co-atuando com a insulina e melhorando a tolerância à glicose. Segundo Sadeghi et al. (2015), o Cr pode facilitar a atividade da insulina e direcionar a energia necessária a partir de alimentos para o crescimento e produção de músculo.

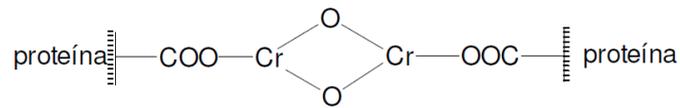
Contrariando a maioria dos trabalhos, Di Bona et al. (2011) dizem que o Cr não pode ser considerado um elemento essencial à nutrição, pois estudos nutricionais não demonstraram um efeito deletério de baixo teor de Cr na dieta e não há estudos bioquímicos que demonstrem conclusivamente uma função essencial para o Cr ligado a uma biomolécula. Afirmam também que a adição de quantidade supranutricional de Cr na dieta tem um efeito farmacológico de aumentar a sensibilidade à insulina. Segundo Vincent e Neggers (2013), o Cr, que era aceito como um elemento traço essencial aos mamíferos, poderá perder seu status e ser removido da lista, devido à ampla variedade de dados que indicam não ter qualquer efeito sobre a composição corporal e massa muscular dos indivíduos saudáveis.

## **2.7 Utilização do cromo na indústria**

A utilização do Cr em escala industrial data do século XIX, quando os curtentes à base de Cr foram inventados por Friedrich Knopp em 1858 e comercializados em 1884. O processamento de couro wet-blue, criado por Schultz, foi patenteado por Dennis em 1893 e segue sendo o mais utilizado em todo mundo. O uso de cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) como refratário iniciou em 1879, tornando-se importante o seu uso na metalurgia a partir de 1910. O processo de cromagem, em sua forma atual, data do ano de 1926.

O setor coureiro-calçadista possui grande importância industrial para o Estado do Rio Grande do Sul, pois é um dos pilares da economia gaúcha. O tratamento das peles mais utilizado pela indústria curtente é o sulfato básico de cromo. Amaral (2008) propôs, para a obtenção de um curtimento eficaz, que as peles piqueladas, ao entrarem no banho de curtimento, apresentem pH entre 2 e 3, para que a taxa de reação entre a proteína e o Cr seja pequena. Esta condição permite que os complexos de cromo possam penetrar na matriz colagênica sem que haja deposição sobre a superfície. Após a penetração completa ou atravessamento, o pH é gradualmente elevado pela adição dos produtos alcalinos, até aproximadamente pH 5,0. Com a alcalinização durante o

curtimento, tem-se a reação do complexo de cromo com a proteína, na qual o Cr se liga diretamente ao grupo carboxílico do colágeno, efetivando o processo do curtimento. A Figura 3 mostra como o Cr se liga à proteína após o final do processamento da pele.



**Figura 3.** Esquema de ligação entre o cromo e as proteínas do couro.

O couro, produto final, passa ainda pelo processo de rebaixamento e por uma série de lixas que dão o acabamento, mas que também geram um grande conteúdo de resíduos sólidos. Além destes resíduos, também tem-se as aparas de couro, que sobram depois de feitos os recortes da peça inteira.

## 2.8 Aproveitamento de resíduos de curtume

Nos últimos anos, foi amplamente reconhecida a possibilidade de danos ao ambiente resultantes de vários ramos da atividade industrial. A sociedade, através de órgãos controladores específicos, estabeleceu critérios baseados em técnicas de coleta, tratamento e destino final dos resíduos, com a finalidade de controlar a poluição oriunda dessas atividades. A adoção desses procedimentos minimiza o problema, mas não elimina as substâncias poluidoras – apenas promove a sua transferência para um local mais seguro (Shen, 1995).

A quantidade de resíduos orgânicos gerados, principalmente por atividades industriais, é cada vez maior e o uso agronômico dos mesmos, como fontes de nutrientes às plantas e/ou como condicionadores dos solos, tem se constituído em alternativa viável na preservação da qualidade ambiental (Melo e Marques, 2000).

No Brasil, cerca de 80% dos resíduos produzidos pela indústria do couro são enviados para centrais de resíduos e aterros sanitários. Entretanto, por ser a quantidade gerada muito grande, o espaço físico disponível poderá tornar-se insuficiente no decorrer do tempo. Além disso, o resíduo possui 3 a 7% de Cr em sua composição (Vieira, 2004). Dentro do processo produtivo do couro, podem-se destacar os seguintes resíduos sólidos como sendo os de maior

geração: aparas não caleadas e caleadas, carnaça, material curtido (pó de lixadeiras, farelo de rebaixadeira e aparas curtidas) e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos.

Os estudos desenvolvidos pelo Departamento de Solos da UFRGS buscam o entendimento da dinâmica do Cr oriundo de resíduos industriais, como o lodo de curtume, serragem cromada e aparas de couro. Esses trabalhos, como o de Ferreira et al. (2003), Kray et al. (2008) e Quadro (2008) visaram o aproveitamento dos resíduos como fonte de nutrientes para a produção agrícola.

A principal preocupação da utilização desses resíduos é com o Cr. Neste caso, devem-se considerar, além das características dos produtos, também as características do solo receptor. Trebien et al. (2011) destacam os fatores que afetam a redução e/ou oxidação do Cr no solo. Os autores utilizaram solos com altos teores de óxidos de manganês redutíveis, que possibilitam a conversão do Cr(III) para compostos de Cr(VI). Por outro lado, o conteúdo de matéria orgânica do solo pode contribuir para a manutenção do Cr na forma trivalente, já que a mesma complexa o metal, deixando-o "inerte". Além disso, os valores de pH e de Eh do solo também influenciam nessas reações de redução/oxidação, como destaca o próprio método de análise de compostos de Cr(VI) (USEPA 3060A).

Os diferentes tipos de resíduos de curtume possuem características diferentes entre si, como é o caso do alto teor de sódio e o potencial de neutralização do lodo de curtume (Kray et al., 2008 e Quadro, 2008), o que dificulta a comparação entre esses resíduos e o hidrolisado de couro. Já as aparas de couro e a serragem cromada (resíduos de lixadeiras) possuem características semelhantes ao hidrolisado de couro, porém são muito resistentes à degradação. A decomposição dos resíduos no solo pode provocar um aumento do teor de Cr disponível e afetar o cultivo de plantas, porém Zayed et al. (1998), Ferreira et al. (2003), Kray et al. (2008), Quadro (2008) e Trebien et al. (2011) não verificaram efeitos negativos no rendimento das culturas após a degradação dos resíduos aplicados. Segundo Quadro (2008), a mineralização e a liberação do nitrogênio do lodo de curtume ocorreu durante o primeiro cultivo de milho, devido ao estímulo dado aos micro-organismos pela adição de fósforo, potássio e cálcio. No entanto, mesmo com a adição de nutrientes e calcário, a degradação das aparas de couro e da serragem não ocorre a médio prazo.

Ferreira et al. (2003) cultivaram milho e soja com a adição de altas doses de Cr (formas orgânicas) e não observaram diferenças no rendimento das plantas entre o tratamento testemunha e os tratamentos com adição de resíduos ricos em Cr. Além disso, constataram que o lodo de curtume e a serragem estimularam a atividade microbiana do solo.

A utilização direta de resíduos como as aparas de couro e a serragem ou pó e farelo de lixadeira não se mostrou benéfica, pois, devido à característica do material, ele permaneceu inerte no solo, não contribuindo como fonte de nutrientes para as plantas cultivadas. Por outro lado, o aproveitamento desses resíduos como matéria prima na fabricação de fertilizantes nitrogenados é uma tecnologia conhecida e utilizada em alguns países da Ásia e da Europa e nos Estados Unidos da América.

A alta concentração de Cr que não é removido durante o processamento da matéria prima é motivo de preocupação na utilização desse fertilizante, devido à possibilidade de contaminação do solo, da água e das culturas (Vieira, 2004). Com a adição de resíduos ricos em Cr nos solos, o metal pode ser oxidado ou reduzido até atingir um equilíbrio dinâmico entre as espécies Cr(III) e Cr(VI), através de uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos. Os principais processos que governam as transformações do Cr no solo incluem adsorção, reações redox, precipitação e dissolução. Os compostos de Cr(III) possuem menor solubilidade, menor mobilidade e são relativamente estáveis no meio ambiente. Os de Cr(VI) são mais solúveis e móveis que os de Cr(III), além de apresentarem maior toxicidade (Bartlett, 1997).

Bartlett e James (1979) verificaram que o Cr(III) pode ser parcialmente oxidado a Cr(VI) em solos úmidos, sob condições específicas de pH e Eh e em presença de óxidos de manganês no solo. Por outro lado, a ocorrência de matéria orgânica favorece a formação de complexos de cromo e estimula a redução do Cr(VI) (Silva et al., 1997).

Segundo Liu et al. (2007), o uso de fertilizantes pode alterar as propriedades do solo, bem como a dinâmica dos metais pesados naturalmente presentes ou introduzidos pela própria adubação. Assim, previamente à introdução da prática de fertilização dos solos com hidrolisado de couro em determinado local, é importante avaliar a resposta ambiental nas condições específicas de aplicação, uma vez que as características peculiares dos solos

podem gerar resultados totalmente diversos em relação a outros locais anteriormente testados.

Uma das limitações para o uso de hidrolisado de couro como adubo é o acúmulo de Cr nos solos fertilizados ao longo do tempo. Entretanto, mesmo que um solo contenha um alto teor de Cr, isso não significa que o metal possua uma alta mobilidade ou disponibilidade ambiental. Nesse sentido, é importante determinar a taxa de liberação do Cr e a velocidade de adsorção deste pelo solo.

Conforme Abollino et al. (2006), a dinâmica e o consequente impacto ambiental da poluição por um metal no solo depende não apenas de sua concentração total, mas também de sua espécie química e de seu potencial de mobilidade, que influenciam na sua liberação e nas interações com outros componentes do ecossistema, como plantas, água e ar.

O hidrolisado de couro é um composto orgânico onde o Cr está na forma complexada, sendo liberado de forma lenta para o solo pela mineralização do fertilizante (Martins, 2009; Mantovani, 2011). Dessa forma, o estudo da mineralização do nitrogênio do hidrolisado de couro, depois da aplicação no solo, pode indicar a dose a ser aplicada a campo, para atender adequadamente a necessidade de nitrogênio das culturas e diminuir o risco de eventual dano ao ecossistema.

Em estudos desenvolvidos por Martins (2009) e Mantovani (2011), com a utilização do hidrolisado de couro como fertilizante nitrogenado, também não foi observado o acúmulo do Cr nas plantas, bem como o estresse que o Cr poderia causar às culturas. Mesmo quando aplicado em doses excessivas do fertilizante (20 vezes o valor recomendado pelo fabricante –  $400 \text{ kg ha}^{-1}$ ), o Cr não causou efeito negativo ao desenvolvimento das plantas. Ao contrário, algumas culturas tiveram seu rendimento aumentado em relação ao tratamento mineral, como no caso da massa seca do milho, devido provavelmente ao aporte de matéria orgânica e disponibilização de nutrientes de modo mais eficiente.

A contaminação do solo em longo prazo decorrente da utilização de fertilizantes que contenham metais é uma preocupação da comunidade científica. Assim, se torna importante prever a capacidade máxima que cada solo possui em relação à retenção do Cr advindo do fertilizante em estudo. Esta retenção não depende apenas do solo e sim das propriedades químicas e físicas do conjunto solo-fertilizante.

## **2.9 Características dos fertilizantes**

O processo de obtenção do fertilizante consiste na hidrólise dos resíduos, em ambiente controlado, a alta temperatura e pressão (160-165°C e 5-6 bars, respectivamente), sem a adição de enzimas hidrolíticas ou quaisquer outras substâncias catalisadoras. O produto obtido é um material de aspecto gelatinoso, que passa por um processo de secagem e peneiramento, obtendo-se um adubo orgânico (Ciavatta e Gessa, 1997). Com isso, o material se torna mais facilmente biodegradável, podendo ser utilizado como fonte de nitrogênio na agricultura (Martins, 2009).

Essa proteína hidrolisada de couro possui características muito diferentes da sua matéria prima (couro) no que se refere à solubilidade. Enquanto aparas de couro permanecem no solo por séculos, o fertilizante desaparece do solo em menos de seis meses, dependendo de sua granulometria.

Os fertilizantes obtidos por hidrólise do couro caracterizam-se por conter altos teores de carbono (38 a 44%) e nitrogênio (10 a 14%), sendo o último de liberação lenta, característica positiva quando se trata de fertilizantes, pois diminui as perdas do nutriente. No entanto, por utilizar matéria prima oriunda de resíduos de couro, esse fertilizante apresenta também alta concentração de Cr (0,9 a 3%) em sua composição, devendo ser avaliados os riscos ao ambiente e à saúde humana decorrentes do uso do produto na agricultura.

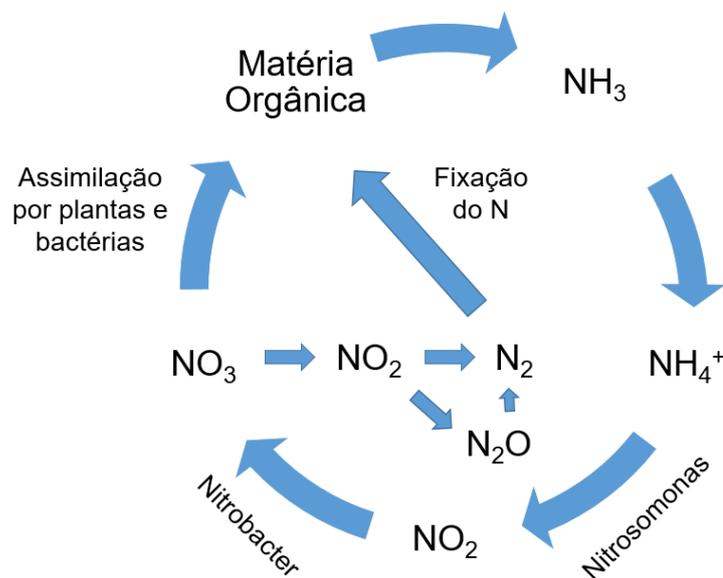
Estudos anteriores (Martins, 2009; Mantovani, 2011), que utilizaram esse fertilizante hidrolisado de couro como fonte de nitrogênio, não verificaram consequências negativas da sua utilização em solos com baixo potencial de retenção. Esses trabalhos mostraram que as plantas se desenvolveram normalmente com aplicações de doses consideradas agronômicas, além disso, o teor de Cr nas plantas (grão, raiz ou parte aérea) também foi considerado normal.

## **2.10 Nitrogênio no solo, formas e mineralização**

O nitrogênio (N), um elemento químico com número atômico 7 e massa 14, foi descoberto por Daniel Rutherford em 1772 ao determinar algumas de suas propriedades. Devido às suas características inertes, no princípio era

chamado de Azote por ser considerado um elemento sem vida. O estado de oxidação do N pode variar de -3 a +5.

No ambiente há um ciclo de troca contínua de nitrogênio entre a atmosfera, o solo, os oceanos e os organismos vivos. No solo (Figura 4), o N ocorre em três formas principais: (i) N orgânico como parte da matéria orgânica do solo; (ii) N amoniacal, fixado pelos minerais argilosos; e (iii) Íons de amônio, nitratos e nitritos. O nitrogênio orgânico pode representar 97 - 98% do nitrogênio total do solo. O nitrogênio inorgânico, geralmente representa de 2 - 3% (Lopes e Guilherme, 2016). Segundo Cantarella (2007) o ciclo do N é afetado por fatores físicos, químicos, biológicos e pelas condições climáticas, sendo difícil de prever e controlar suas reações.



**Figura 4.** Ciclo do nitrogênio nos solos.

O produto inicial da decomposição da matéria orgânica (mineralização) é o amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), resultante da fragmentação de proteínas, aminoácidos e outros compostos. Os organismos podem utilizar o  $\text{NH}_4^+$  sob condições de boa aeração do solo. Com a presença de bactérias nitrificadoras no solo, parte do nitrogênio amoniacal é convertido em nitrogênio nítrico. Esse processo é chamado “nitrificação”. O amônio reage com o oxigênio, na presença de bactérias nitrificadoras, para produzir nitritos e nitratos, nesta reação íons de hidrogênio são também liberados, aumentando a acidez do solo.

A importância da nitrificação é devido a conversão à nitrato, o qual é prontamente disponível para o uso das culturas e microorganismos. Porém, podem ser facilmente perdidos devido sua alta mobilidade no solo causada pela lixiviação através do perfil do solo ou podem ser convertidos a óxido nitroso ( $N_2O$ ) ou N elementar ( $N_2$ ) e perdidos para a atmosfera na forma de gás (desnitrificação). A desnitrificação consome prótons e alcaliniza o solo, revertendo parte da acidez produzida na nitrificação (Cantarella, 2007). A desnitrificação ocorre em solos com alto teor de matéria orgânica, que permanecem por muito tempo inundados e com temperatura mínima de 5° C.

As diversas formas de N que compõem o ciclo dependem da mineralização do N, que ocorre à medida que os microorganismos decompõem materiais orgânicos para seu suprimento de energia. Além do suprimento energético, os microorganismos podem utilizar parte dos nutrientes liberados na decomposição da matéria orgânica para compor sua própria estrutura corporal, convertendo o N disponível em N orgânico. Esse processo se denomina imobilização. A mineralização e a imobilização ocorrem simultaneamente nos solos.

### **2.11 Mecanismos de adsorção de metais no solo**

A adsorção de metais é um processo onde os íons são retidos na superfície sólida do solo através de interações de natureza química ou física. Os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos metais são a troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna; e a complexação com o material orgânico do solo (quelação).

Uma das maneiras de se estudar o fenômeno de adsorção é o uso de isotermas de adsorção, as mais utilizadas são as isotermas de Langmuir e Freundlich (Sposito, 1984). Essas isotermas possibilitam a expressão matemática de algumas propriedades do solo e, também permite conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção.

A teoria que fundamenta o modelo de Langmuir considera que as superfícies dos adsorventes são homogêneas, que todos os sítios ativos possuem igual afinidade pelo soluto, que não há interação entre as moléculas adsorvidas, que a adsorção forma uma única camada de moléculas de soluto e que pode ser reversível.

As equações de Langmuir são bastante utilizadas, pois fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ), e um qualitativo, que expressa a energia de ligação ( $K_L$ ). A isotérmica de Langmuir é representada pela equação,

$$q = q_{\max} K_L C / (1 + K_L C)$$

onde,

$q$  = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg kg}^{-1}$ );

$C$  = concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$q_{\max}$  = parâmetro que representa a capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg kg}^{-1}$ );

$K_L$  = parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura ( $\text{L mg}^{-1}$ ):

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção. As derivações dos parâmetros de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) foram estudadas por Sposito (1984), que observou uma relação qualitativa entre o parâmetro  $n$  e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides dos solos. O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo.

A isotérmica de Freundlich é representada pela equação,

$$q = K_F C^{(1/n)}$$

onde,

$q$  = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg kg}^{-1}$ );

$C$  = concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_F$  e  $n$  são constantes.

O valor de  $n$  reflecte o grau de heterogeneidade da superfície ( $n > 1$  quando a isotérmica é favorável e  $n < 1$  no caso de isotérmica desfavorável). A equação de Freundlich considera que a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à formação de multicamadas de moléculas adsorvidas.

### **3. CAPÍTULO II – CHROMIUM ADSORPTION IN DIFFERENT MINERALOGICAL FRACTIONS FROM SUBTROPICAL SOILS**

#### **3.1 Resumo**

A aplicação segura de resíduos industriais orgânicos que contêm Cr no solo deve considerar a capacidade do solo para adsorver o metal. Neste trabalho, foi avaliada a capacidade de adsorção de Cr, nas frações argila e argila desferrificada de quatro solos subtropicais (dois Argissolos, um Latossolo e um Cambissolo) com diferentes composições mineralógicas. Para este fim, foram adicionadas às amostras de solos soluções de nitrato de Cr(III) a pH de 4,5 ou 5,5 e os resultados de adsorção foram avaliados com base na equação de Freundlich. A capacidade de adsorção de Cr(III) foi positivamente correlacionada com o teor de matéria orgânica e de óxido de ferro dos solos. A fração argila adsorveu mais Cr por unidade de massa do que os solos e a fração argila desferrificada. A adsorção de Cr(III) aumentou com o aumento do pH devido ao aumento da carga sobre as superfícies de adsorção. Os resultados sugerem que solos com alto teor de matéria orgânica e de óxidos de ferro são os mais adequados para a aplicação de resíduos industriais com Cr(III).

**Palavras-chave:** resíduos de cromo, contaminação ambiental, óxidos de ferro, ponto de carga zero, área superficial específica.

#### **3.2 Abstract**

Safe application of chromium-containing organic industrial wastes to soil requires considering the capacity of metal adsorption by soil. In this work, it was assessed

the maximum Cr adsorption capacity of bulk samples and of the clay and iron-free clay fractions, for four subtropical soils differing in mineralogy. To this end, the samples were supplied with Cr(III) nitrate solutions at pH 4.5 or 5.5 and the adsorption results fitted to a Freundlich equation. The Cr(III) adsorption capacity of the soil samples was positively correlated with their organic matter and iron oxide contents. The clay fractions adsorbed more Cr per unit mass than did the bulk soils and the iron-free clay fractions. Cr(III) adsorption increased with increasing pH through increased charge on adsorbing surfaces. These results suggest that soils rich in organic matter and iron oxides are the most suitable for application of Cr(III)-loaded industrial waste.

**Keywords:** chromium waste; environmental contamination; iron oxides; point of zero charge; specific surface area.

### 3.3 Introduction

Chromium (Cr) has been industrially used ever since its discovery in the 18th century. This metal was formerly used for its pigimentary properties; at present, it is also used in metal alloys and for electroplating, leather tanning and wood preservation (ATSDR, 2012). Using Cr generates various wastes that can be disposed of by dumping in appropriate hazardous waste landfills or addition to soil as a source of nutrients for microorganisms and plants (ABNT, 2004). Only Cr(III)-containing waste can be used for the latter purpose owing to the high mobility and toxicity of hexavalent chromium.

Application of Cr waste to agricultural soils has been only scarcely explored (Ferreira et al., 2003; Kray et al., 2008). In fact, the oxidation state of Cr—and hence its environmental contamination potential—is influenced by the physical, chemical and mineralogical properties of soil. For example, acid solutions (pH 2–4) containing Mn(IV) oxides can easily oxidize Cr(III) to Cr(VI) (Dai et al., 2009). However, Trebien et al. (2011) and López-Luna et al. (2009) found Cr in some manganese oxide-rich soils to be largely bound to organic components and its oxidation state not to be affected by the presence of manganese as a result. Ferreira et al. (2003) used Cr-rich tannery sludge as fertilizer for soybean and corn, and observed an increase in Cr contents in soil but no effect on crop yield as compared to applied mineral fertilizers.

Chromium availability to plants and leaching to groundwater is also influenced by the Cr adsorption capacity of soil, which depends on the amount of chromium present and its oxidation state, as well as on the physico-chemical properties of the soil (Sposito, 1984; McLean and Bledsoe, 1992; Brantley and Mellott, 2000; Ghosh et al., 2013). Clayey soils typically have a higher charge and specific surface area (SSA), and hence a higher Cr adsorption capacity than sandy soils (Alcântara and Camargo, 2001; Lemke-de-Castro et al., 2010; Cao et al., 2011).

Metal adsorption studies commonly deal with situations of environmental contamination in which some adsorbent material is used to remove contaminants (Zhang et al., 2010; Gupta et al., 2013; Varga et al., 2013). However, the scant available knowledge about the Cr(III) adsorption capacity of soils has so far precluded decision-making on the agricultural use of Cr-containing wastes. The primary purposes of this work were to assess the chromium adsorption capacity in various fractions of four subtropical soils and to relate it to their mineralogical and physical properties.

### **3.4 Material and methods**

Samples from the 0–20 cm layer of two Ultisols [viz., Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd-1), and Argissolo Vermelho distrófico típico (PVd-2)], an Oxisol [Latosolo Vermelho distroférico típico (LVdf)] and Inceptisol [Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)] (EMBRAPA, 2013; Soil Survey Staff, 2010) in Rio Grande do Sul State, Brazil, under native vegetation were collected for analysis. The studied soils were selected in terms of their widely ranging particle size distribution, organic matter content and mineralogy.

The fine fraction (< 2 mm) of the soils was analysed for pH in a 1:1 soil:water suspension, organic matter (OM), clay content and cation exchange capacity (CEC) at pH 7.0 (Tedesco et al., 1995). Samples were digested with concentrated HNO<sub>3</sub> to dissolve virtually all elements potentially becoming “environmentally available” (method 3050B; USEPA, 1996a) and Cr in solution was determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS – AAnalyst 200, Perkin Elmer). Iron in pedogenic iron oxides was extracted with dithionite–citrate–bicarbonate mixture at 80 °C (Fed; Mehra and Jackson, 1960) and the low crystallinity fraction (basically ferrihydrite) with 0.2 mol L<sup>-1</sup> ammonium oxalate at

pH 3.0 in the dark (Feox; Schwertmann, 1964). Fed and Feox were also determined in the clay fraction. Dissolved Fe was quantified by AAS in all cases.

The soil samples were dispersed with 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH and the clay fraction was collected following Stoke's law. Soil CHa was pretreated with hydrogen peroxide to oxidize organic matter and facilitate dispersion. The clay fraction was flocculated with 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl and salts in the resulting sediment were removed by placing it in a dialysis bag for immersion in ultrapure water. A portion of the clay fraction was freeze-dried for mineralogical analysis and another portion treated with dithionite–citrate–bicarbonate mixture at 80 °C (Mehra and Jackson, 1960) to obtain the iron-free clay fraction.

The specific surface area (SSA) and microporosity of the bulk soil and clay fraction samples was determined with the BET method, using N<sub>2</sub> as adsorbate on a Micrometrics ASAP 2010 instrument. The (Gt)/[hematite (Hm) + goethite (Gt)] ratio was determined by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) in the clay fraction. Spectra in the wavelength range from 380 to 800 nm were acquired in 0.5 nm steps with a Cary 5000 spectrometer from Varian and smoothed every 30 points to calculate the reflectance, R, from the Kubelka–Munk function:  $f(K-M) = (1-R)^2/2R$ . The amplitude of the peaks for Gt (420–450 nm) and Hm (530–570 nm) in the second-derivative spectra was used to estimate the Gt/(Gt+Hm) ratio (Scheinost et al., 1998). Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were acquired at 0.05° 2θ intervals over the range 3–80 °2θ, using a counting time of 0.2 s on a Bruker D8 Advance instrument.

The Cr adsorption capacity of the soils, clay fractions and iron-free clay fractions was determined by equilibration with solutions containing 0, 5, 10, 15, 30, 40, 60, 80 and 120 mg L<sup>-1</sup> concentrations of Cr(III) as nitrate at pH 4.5 or 5.5 in a 1:10 soil:solution ratio. The resulting suspensions were shaken horizontally for 2 h, stored at 25 °C for 20 h and centrifuged before measuring the Cr concentration in the supernatant by AAS. The Cr adsorption capacity (K) was calculated from the Freundlich equation,

$$q=KC^{(1/n)}$$

where q is the amount of metal adsorbed (mg kg<sup>-1</sup>) at an equilibrium concentration of adsorbate C (mg L<sup>-1</sup>), and K is the measure of adsorption capacity and n is adsorption a parameter related to the affinity of Cr for adsorption sites.

Statistical analyses were performed with the software SAS for Windows. The results exhibiting significant differences at  $p < 0.05$  as per the F-test were subjected to Tukey's test at the same probability level to separate means. The results were also evaluated via Pearson's correlation analysis.

### 3.5 Results and discussion

#### 3.5.1 Soil properties

The pH of the samples ranged from 4.6 to 5.4, which is typical for many subtropical soils (Table 2). The clay contents of soils PVd-1 and PVd-2, which developed on sandstone and granite, respectively, were lower than those of LVdf and CHa, both of which developed on extrusive igneous rock. The OM content ( $\leq 27 \text{ g kg}^{-1}$ ) was low for these types of soils (CQFS RS/SC, 2004); however, CHa was richer in OM ( $100 \text{ g kg}^{-1}$ ) than the other three soils, probably because of the prevailing climate at its sampling site (average annual temperature  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ , annual precipitation  $> 1800 \text{ mm}$ ) and its high clay content — OM accumulates in soil with high clay content due the greater physical protection of organic C (Six et al., 2002). CEC ranged from 3.8 to  $31.8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . The Cr contents of the soils were lower than the world average ( $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Kabata-Pendias, 2011); by exception, LVdf contained  $176 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ . This content occurred naturally in the soil and exceeded the legal limit for agricultural soils in Brazil ( $150 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ ; CONAMA, 2009); nevertheless, it was lower than maximum content observed in heavy loamy soils ( $30\text{-}1100 \text{ mg kg}^{-1}$ , Kabata-Pendias, 2011).

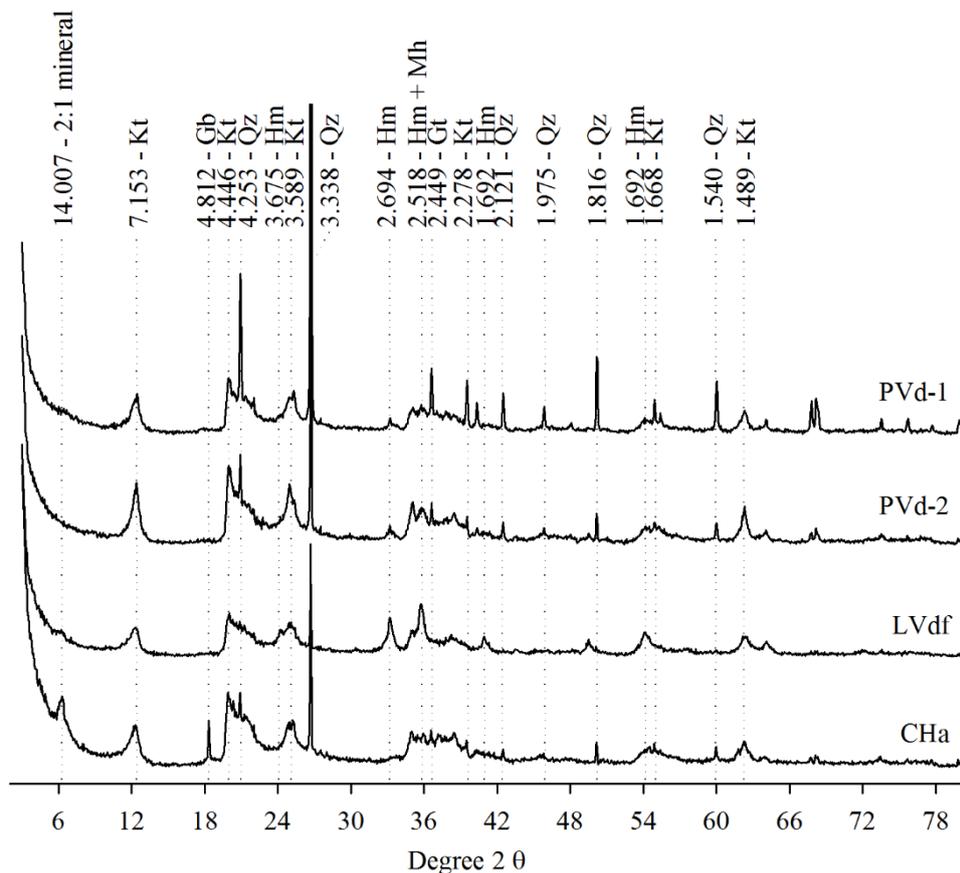
**Tabela 2.** Physical and chemical properties of the soils.

Soil	pH(H <sub>2</sub> O)	Clay	OM	CEC	Cr
		$\text{g kg}^{-1}$	$\text{g kg}^{-1}$	$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$
PVd-1	5.2	110	14	3.8	24
PVd-2	5.1	190	27	7.5	13
LVdf	5.4	640	25	18.4	176
CHa	4.6	500	100	31.8	14

pH(H<sub>2</sub>O) determined according to Tedesco et al. (1995), clay with the pipette method, OM by wet combustion, CEC measured at pH 7.0 and Cr quantified according to US EPA (1996a).

Fed contents ranged from 4.8 to  $95.9 \text{ g kg}^{-1}$  and the Fe<sub>ox</sub>/Fed ratio was lower than 0.10 (Table 3), which indicates that highly crystalline iron oxides

prevailed in the four soils. Hematite was detected in PVd-2 and LVdf, with stronger XRD peaks in the latter (Fig. 5), which additionally contained some maghemite. Distinct goethite peaks were only observed in the XRD patterns for CHa; based on the DRS results, however, this mineral was also present in the other soils. In fact, the estimated Gt/(Gt+Hm) ratio was 0.44 for PVd-1, 0.22 for PVd-2, 0.31 for LVdf and 0.89 for CHa. XRD patterns also revealed the presence of 2:1 minerals and gibbsite in CHa. Gibbsite formation is related to the parent material (viz., extrusive igneous rock) and, mainly, to strong weathering—which is typical of the sampling region for CHa (Kämpf and Schwertmann, 1983). Quartz and kaolinite were identified in the clay fraction of all soils (Fig. 5), and prevailed in PVd-1 and PVd-2.



**Figure 5.** X-ray diffraction patterns for the clay fractions from the four soils. Kt kaolinite, Gb gibbsite, Qz quartz, Hm hematite, Mh maghemite, Gt goethite.

**Tabela 3.** Physical and chemical properties of the bulk soils and their clay fractions.

	Soil	SSA m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Microporosity <sup>1</sup> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Fe <sub>d</sub> g kg <sup>-1</sup>	Fe <sub>ox</sub>	Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>d</sub>
Soil	PVd-1	2.9	0.95	4.8	0.2	0.04
	PVd-2	8.1	3.69	9.5	1.0	0.10
	LVdf	59.4	38.2	95.9	0.9	0.01
	CHa	28.5	23.1	33.4	1.3	0.04
Clay	PVd-1	49.5	34.9	45.0		
	PVd-2	58.0	43.6	43.5		
	LVdf	70.5	60.3	130.7		
	CHa	111.5	101.4	49.8		

<sup>1</sup>Pore size from 1.5 to 4.0 nm; SSA specific surface area; Fe<sub>d</sub> iron in pedogenic iron oxides (Mehra and Jackson, 1960); Fe<sub>ox</sub> iron in poorly crystalline Fe oxides and organic complexes (Schwertmann, 1964).

SSA and microporosity ranged from 2.9 to 59.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and from 0.95 to 38.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively (Table 3); also, they were correlated with the clay and Fe<sub>d</sub> contents. SSA and microporosity in CHa may have been underestimated by effect of the high OM content of this soil (Inda et al., 2013) due to partial coverage of the surface of the organic–mineral fraction by this nonpolar molecule (Heister, 2014). Organic acids are easily adsorbed on mineral surfaces and hinder penetration of N<sub>2</sub> molecules into pores (Mikutta et al., 2004). SSA in the clay fraction ranged from 49.5 and 111.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The increased SSA and micropore area of CHa may have resulted from the mineralogy of this fraction [Gt/(Gt+Hm) = 0.89] — Gt in soil usually exhibits higher SSA values than Hm (Torrent et al., 1992, 1994; Cornell and Schwertmann, 2003). Indeed, although the LVdf clay fraction exhibited the highest Fe<sub>d</sub> content, it had a lower SSA than the CHa clay fraction owing to its lower Gt/(Gt+Hm) ratio (0.31).

### 3.5.2 Cr adsorption

The Freundlich equation accurately fitted the Cr adsorption results, with coefficients of determination (R<sup>2</sup>) from 0.87 to 0.98 for the bulk soils, 0.85 to 0.95 for the clay fractions, and 0.82 to 0.98 for the iron-free clay fractions —PVd-1 clay at pH 5.5 excepted (Table 4; Addendum 1, 2 and 3).

**Tabela 4.** Parameters for the Freundlich equation: adsorption capacity (K) and adsorption intensity (n) of Cr in the bulk soils, and in their clay and iron-free clay fractions, and goodness of fit ( $R^2$ ).

Soil	PVd-1		PVd-2		LVdf		CHa	
	pH 4.5	pH 5.5	pH 4.5	pH 5.5	pH 4.5	pH 5.5	pH 4.5	pH 5.5
Soil samples								
<i>K</i>	147.4 B	152.6 B	173.5 B	228.4 B	226.5 B	243.0 B	676.6 A	822.6 A
<i>n</i>	3.6 A	2.8 AB	3.1 AB	3.1 A	0.9 C	1.1 B	2.3 * B	1.1 AB
$R^2$	0.96	0.92	0.87	0.96	0.93	0.93	0.98	0.96
Clay fraction								
<i>K</i>	562.9 *A	1131	528.7 AB	722.5	510.7 AB	709.8	481.2 B	502.9
<i>n</i>	4.4 *	1.2	4.5	2.3	5.0	3.0	5.2	4.3
$R^2$	0.89	0.66	0.90	0.95	0.87	0.85	0.86	0.87
Iron-free clay fraction								
<i>K</i>	198.4	158.1	260.9	297.1	199.9	243.0	1079	803.6
<i>n</i>	0.7	0.6	0.9	1.3	0.6	1.1	0.3	0.9
$R^2$	0.97	0.98	0.87	0.82	0.94	0.82	0.90	0.92

The asterisks denote significant differences between pH values, and capital letters denote significant differences among soils.

K values were greater at pH 5.5 than at pH 4.5, which was consistent with previous results of Soares et al. (2008), Dias et al. (2001) and Casagrande et al. (2008) in adsorption experiments of boron, cadmium and zinc. An increased pH increases negative charge in soil (Sposito, 1984) and promotes the formation of hydrolyzed species of Cr. The predominant specie of Cr(III) from pH 4 to pH 6 is  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  which is easily and strongly adsorbed by soils (Cao et al., 2011) likely by specific adsorption. K values of bulk soils decreased in the following sequence at both pH levels: CHa > LVdf  $\approx$  PVd-2  $\approx$  PVd-1; also, they were positively correlated with OM ( $r = 0.999$ ,  $p = 0.001$ ) and CEC ( $r = 0.913$ ,  $p = 0.087$ ) consistent with previously results of Cao et al. (2011). The increased OM content of CHa ( $100 \text{ g kg}^{-1}$ ) decreased the point of zero charge (PZC) of the soil (Guppy et al., 2005; Fontes et al., 2001), thereby increasing its ability to adsorb Cr (Rai et al., 1989). n values ranged from 0.9 to 3.6 for the Cr solution at pH 4.5, and from 1.1 to 3.1 at pH 5.5; the fact that they were all greater than unity is suggestive of a high affinity for Cr (Shaw, 1992).

The K values for all clay fractions except CHa were higher than those for the bulk soils (Table 4), which is consistent with the increased concentrations of adsorbing minerals in clay. Oxidation of OM in CHa during soil dispersion decreased its ability to bind Cr. The K value at pH 4.5 for the PVd-1 clay fraction was significantly higher than that for CHa. Likewise, PVd-1 had more negative charge than CHa by effect of its increased content in kaolinite —PZC for this mineral falls at about pH 4 (Sposito, 2008), whereas those of iron oxides range from 7 to 9 (Cornell and Schwertmann, 2003).

The iron-free clay fraction had lower K values (Table 4) than the bulk soils and the clay fractions – CHa excepted. Iron oxides may have prevented oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide through formation of protective microaggregates (Beare et al., 1994). Also, removal of iron oxides in CHa may have released functional organics groups and increased its Cr adsorption capacity (K) as a result. The n values for the iron-free clay fraction were less than unity and hence suggestive of unfavourable conditions for adsorption of Cr. This in turn suggests that iron oxides have a high Cr adsorption capacity, as previously supported by Gasparatos (2013). Acid soils with high iron oxide contents (e.g., LVdf and CHa) bear large amounts of positive surface charges that result in increased repulsion of cations such as  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ , the electronegativity of which is 0.82, 0.93, 1 and 1.31, respectively; however, they cannot prevent reaction with Cr(III) (electronegativity = 1.66), which can form stable bonds with clay minerals and remain in soil for years.

### **3.6 Conclusion**

Chromium adsorption was highest in the soil with the highest organic matter content and increased with increasing pH. Adsorption in the clay fraction was seemingly dependent on PZC and peaked in the PVd-1 clay samples. The removing of iron oxides of clay fraction greatly decreased the Cr(III) adsorption, suggesting that iron oxides exhibit also an high adsorption capacity. Although the studied soils can seemingly retain large amounts of chromium, further study is needed to assess the mobility of this metal in them.

## **4. CAPÍTULO III – MINERALIZAÇÃO DO FERTILIZANTE HIDROLISADO DE COURO E LIBERAÇÃO DE CROMO NO SOLO**

### **4.1 Resumo**

A mineralização do fertilizante hidrolisado de couro (HC) disponibiliza nitrogênio (N) e cromo (Cr) ao solo. O objetivo do estudo foi avaliar a decomposição do HC por meio da mineralização do N ao longo do tempo, estimar a liberação de Cr ao solo e verificar a labilidade do Cr. Um Latossolo e dois Argissolos com três níveis de pH do solo e três granulometrias de HC foram utilizados. A quantidade de N mineralizado teve ampla variação durante o experimento, sendo que o N total mineralizado nos 180 dias foi influenciado principalmente pelo pH do solo. A taxa de mineralização do HC foi maior para a granulometria fina e o tempo estimado necessário para a mineralização completa do fertilizante variou de 12 a 86 dias. A extração sequencial indicou que menos de 5% do Cr liberado do fertilizante encontrava-se na forma solúvel. Solos com altos teores de MO e óxidos de Fe parecem ter maior capacidade de adsorção de Cr.

**Palavras-chave:** mineralização de nitrogênio; taxa de mineralização; extração sequencial de cromo; matéria orgânica; mineralogia do solo.

### **4.2 Abstract**

The mineralization of leather hydrolysed fertilizer (HC) releases nitrogen (N) and chromium (Cr) in the soil. The aim of this study was evaluate the HC decomposition measured by N mineralization over time, estimate Cr released

in soil and verify Cr labile fraction. An Oxisol and two Ultisols with three soil pH levels and three HC grain sizes were used. Net mineralized N contents had a large fluctuation during the experiment, and the N content mineralized in 180 days was mainly affected by soil pH. The HC mineralization rate was highest with fine grain size and the estimated time needed for complete mineralization of fertilizer ranged from 12 to 86 days. Sequential extraction indicated that less than 5% of the Cr released from fertilizer was soluble form. Soils with high levels of OM and Fe oxides seem to have high adsorption capacity of Cr.

**Keywords:** nitrogen mineralization; mineralization rate; chromium sequential extraction; organic matter; soil mineralogy.

### 4.3 Introdução

O uso intensivo de fertilizantes nitrogenados tem estimulado a indústria a produzir uma grande variedade de produtos na forma de N mineral ou orgânico. O custo de produção dos fertilizantes minerais é alto por demandar muita energia para a quebra da molécula de N<sub>2</sub>, enquanto os fertilizantes orgânicos são obtidos por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, com matérias-primas de origem industrial, vegetal ou animal, podendo ser enriquecidos com nutrientes minerais (MAPA, 2006).

A utilização de resíduos sólidos da indústria coureira na produção de fertilizante nitrogenado é legalizada na Europa e nos Estados Unidos (United States, 1195b; 2010a; 2010b). A fabricação desse fertilizante diminui a quantidade de resíduos industriais destinados aos aterros de resíduos industriais perigosos. O fertilizante orgânico composto, hidrolisado de couro (HC), é resultado da hidrólise de proteínas sob temperatura e pressão altas. Ele é composto, principalmente, por carbono (37 a 44%), nitrogênio (10 a 14%) e cromo (1 a 3%) (Ciavatta e Gessa, 1997), sendo que este último impede que o produto seja atualmente comercializado no Brasil (MAPA, 2006).

O HC é um composto orgânico de liberação lenta de nutrientes e sua utilização pode evitar perdas de N no solo quando comparado a fertilizantes minerais solúveis (Shaviv, 2000). No entanto, durante a mineralização dos compostos há liberação do Cr retido no HC, que pode permanecer em solução ou ser complexado por óxidos de ferro e matéria orgânica. O Cr do HC está na forma trivalente [Cr(III)], o qual possui baixa mobilidade ambiental (Ciavatta et

al., 2012). Após a mineralização do fertilizante, o Cr poderia ser oxidado à forma hexavalente [Cr(VI)] que é mais móvel e tóxico que a forma reduzida. As principais características pedoambientais que influenciam na oxidação do Cr são o pH, o potencial redox (Eh), o teor de matéria orgânica e o teor de óxidos de manganês (Bartlett e James, 1979; Trebien et al., 2011).

A hipótese do trabalho é que a velocidade de mineralização do fertilizante, e conseqüentemente da liberação do Cr, é menor que a taxa de adsorção do Cr pelo solo, impedindo a ocorrência de Cr na fase solúvel da extração sequencial. O objetivo deste trabalho foi determinar a taxa de mineralização do fertilizante por meio da mineralização do N, verificar a distribuição do Cr nas fases geoquímicas do solo e averiguar a ocorrência de Cr(VI) em diferentes solos que receberam o hidrolisado de couro.

#### **4.4 Material e Métodos**

##### **4.4.1 Caracterização dos solos**

O experimento foi conduzido no Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Três solos foram utilizados: solo A - Argissolo Vermelho Distrófico arênico; solo B - Argissolo Vermelho Distrófico típico e solo C - Latossolo Vermelho Distrófico (EMBRAPA, 2013), correspondendo a dois Ultisols e um Oxisol (Soil Survey Staff, 2010). Todos os solos foram coletados na camada de 0 a 20 cm, no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. As amostras de solos foram secas à temperatura ambiente, moídas e peneiradas em malha de 2 mm para obter terra fina seca ao ar.

A granulometria do solo foi determinada pelo método da pipeta após dispersão com NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; EMBRAPA, 1997). Capacidade de troca de cátions ( $\text{CTC}_{\text{pH7}}$ ), matéria orgânica (digestão úmida), fósforo (P) e potássio (K) extraíveis (Mehlich I) e pH (1:1; solo:água) foram determinados conforme Tedesco et al. (1995). O Eh foi determinado pelo método ASTM D 1498/07 (ASTM, 2007). O teor de Cr foi obtido com extração ácida (método 3050B; USEPA, 1996a) e quantificado por ICP OES. O Fe dos óxidos de Fe pedogênico foi extraído por ditionito-citrato-bicarbonato a  $80^\circ \text{C}$  (Mehra e Jackson, 1960) e seu teor determinado por espectroscopia de absorção atômica.

A fração argila total para análise mineralógica foi obtida por dispersão do solo com NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), coletada segundo a Lei de Stokes, floculada por

HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavada duas vezes com solução água/etanol (1:1) e secada em estufa a  $50^\circ\text{C}$ . A difratometria de raios X foi realizada em lâminas da fração argila total do solo não orientada, no intervalo angular de  $4$  a  $60^\circ 2\theta$ , com incrementos de  $0,02^\circ 2\theta$  e tempo de leitura de  $0,04\text{s}$  (Bruker D2 Advance).

#### 4.4.2 Caracterização do hidrolisado de couro

As três granulometrias de HC produzidas pela empresa ILSA BRASIL foram classificadas, neste estudo, como fina, média e grossa, onde 90% dos grânulos são  $<0,84\text{mm}$ , de  $0,84$  a  $2\text{mm}$  e  $>2\text{mm}$ , respectivamente. A composição do HC foi semelhante entre as frações granulométricas:  $370 \text{ g kg}^{-1}$  de C orgânico,  $140 \text{ g kg}^{-1}$  de nitrogênio total e  $24 \text{ g kg}^{-1}$  de Cr. A densidade do HC foi de  $753$ ,  $660$ , e  $630 \text{ kg m}^{-3}$  para granulometria fina, média e grossa, respectivamente.

#### 4.4.3 Mineralização do hidrolisado de couro

A decomposição do fertilizante foi estimada por meio da mineralização do N em amostras de solo ( $1 \text{ kg}$ ) acondicionadas em sacos plásticos. Em cada solo foram avaliados 3 valores de pH (pH original do solo coletado, pH  $6,0$  e pH  $7,0$ ) ajustados com  $\text{CaCO}_3$  de acordo com o método da solução tampão SMP (Tedesco et al., 1995). Em cada valor de pH foi adicionada a dose de HC em diferentes granulometrias (fina, média e grossa). Uma amostra testemunha (sem aplicação de HC) foi utilizada para cada tipo de solo e valor de pH, totalizando 108 unidades experimentais (3 solos, 3 valores de pH, 3 granulometrias de HC, 3 repetições e testemunhas). A dose de HC adicionada ao solo foi equivalente a  $168 \text{ kg N ha}^{-1}$  correspondendo a  $84 \text{ mg N kg}^{-1}$  e  $14,4 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ . As unidades experimentais foram umedecidas com água destilada, mantendo-se a umidade entre 60 a 70% da capacidade de campo de cada solo. Uma cânula foi adaptada na abertura dos sacos para o suprimento de oxigênio, evitando a secagem da amostra. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente a qual variou de  $14$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Os teores de  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  foram determinados nos tempos zero, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150 e 180 dias, sendo extraído do solo por solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  e quantificado por destilação seguida de titulação (Tedesco et al., 1995). O N mineral foi calculado pela soma dos teores  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  da amostra fertilizada descontando-se o valor da testemunha em

seus respectivos valores de pH. A mineralização líquida de N foi obtida pela diferença entre o valor de N mineral da amostra no tempo (x) e o resultado obtido na mesma amostra no tempo (x-1).

O teor de N total mineralizado do fertilizante (Nt) refere-se ao teor de N mineral determinado aos 180 dias, quando as fases de mineralização e imobilização estavam equilibradas. A taxa de mineralização do fertilizante foi calculada considerando o valor mais alto do N total dividido pelo número de dias transcorridos. Neste momento, considerou-se que a imobilização e a mineralização ocorriam concomitantemente. A partir da taxa de mineralização, o tempo necessário para mineralizar todo fertilizante foi calculado.

O pH, Eh e o teor de Cr(VI) foram determinados mensalmente (método 3060A e 7196A; USEPA, 1996b e 1992).

#### 4.4.4 Extração sequencial

A extração sequencial de Cr foi realizada em três etapas, sendo a primeira extração com ácido acético  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  (Cr trocável e solúvel em ácido), a segunda com cloridrato de hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Cr associado à fração redutível do solo, isto é, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês) e a terceira com peróxido de hidrogênio  $8,8 \text{ mol L}^{-1}$  e acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Cr associado à fração oxidável do solo, isto é, matéria orgânica e sulfetos) (Pueyo et al., 2003). O somatório dessas frações é chamado de fração lábil. Esta análise foi realizada nos tempos zero e 180 dias em amostras de solos com pH 7, onde a oxidação do Cr é mais propícia. Para essa análise foram utilizadas amostras de referência (solos sem aplicação do fertilizante) e amostras com o HC de granulometria fina.

### 4.5 Resultados e discussão

#### 4.5.1 Caracterização dos solos

Os solos apresentaram características distintas (Tabela 5). O solo A apresenta os menores conteúdos de MO e argila ( $14$  e  $110 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente), os quais contribuíram para os baixos valores de CTC e Fed. Os maiores conteúdos de MO, argila e Fed foram observados no solo C. Estas características estão associadas ao material de origem de cada solo e às condições ambientais onde estão inseridos.

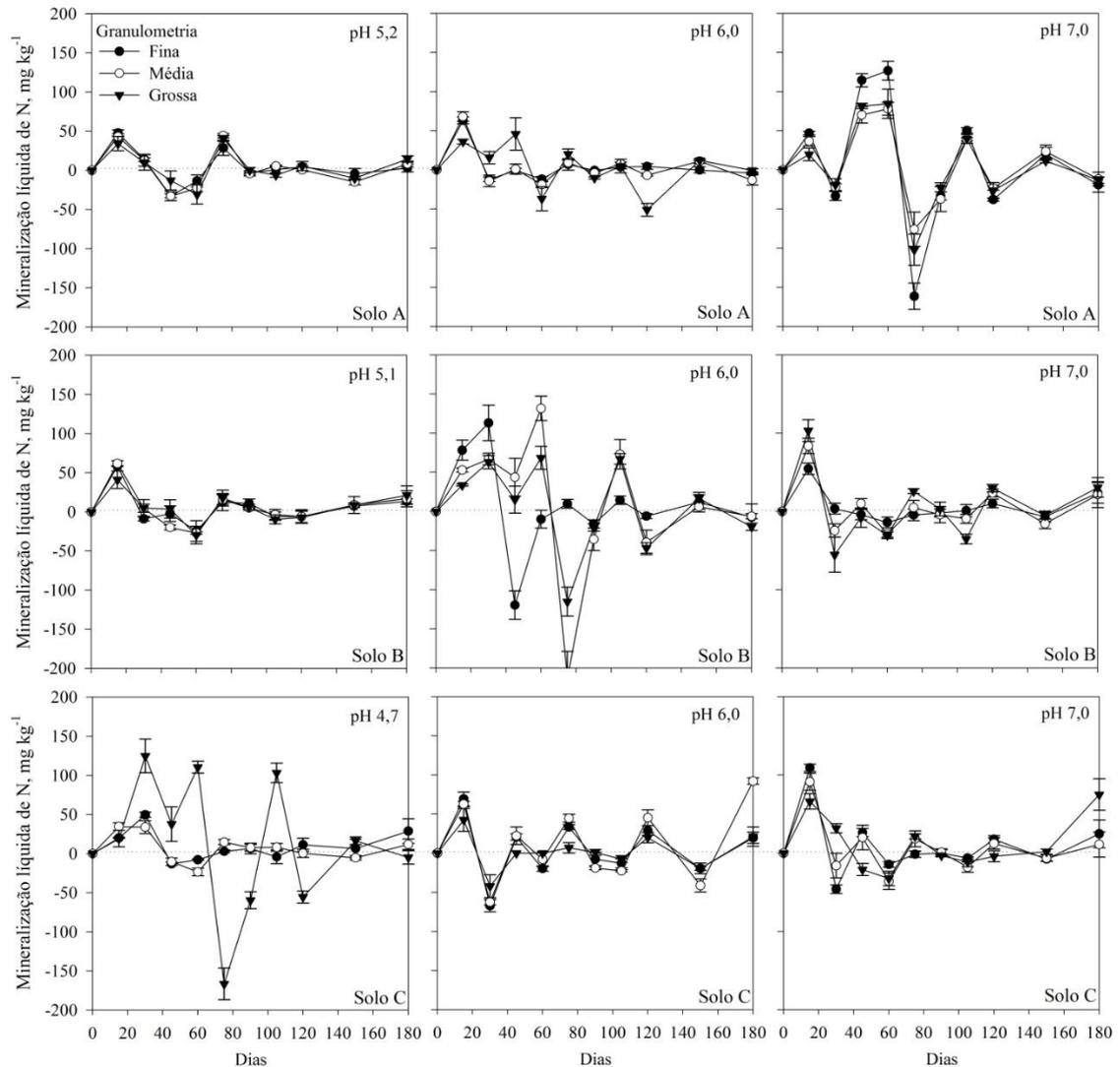
Os minerais caulinita e quartzo predominam nos solos A e B, enquanto reflexos relativos à hematita foram observados no solo C, justificando o alto teor de Fed observado neste solo (Tabela 5). Os minerais identificados têm baixa CTC, sendo que a  $CTC_{pH7}$  se deve principalmente a grupos funcionais da MO (Sposito, 2008).

Os teores de P variaram de 4,4 a 8,0 mg dm<sup>-3</sup>, os quais foram considerados muito baixo, muito baixo e alto, enquanto que os teores de K foram classificados como médio, alto e alto para os solos A, B e C, respectivamente (Tabela 5; CQFS/RS-SC, 2004). O pH dos solos variou de 4,7 a 5,2 e o Eh de 279 a 450 (mV), indicando condições não propícias para a oxidação do Cr(III) (Palmer e Wittbrodt, 1991). Os três solos apresentaram teores de Cr natural variando de 11 a 24 mg kg<sup>-1</sup>, que são menores que o teor médio mundial de 54 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

**Tabela 5.** Características químicas, físicas e mineralógicas dos três solos avaliados.

Solo	A	B	C
Argila, g kg <sup>-1</sup>	110	190	604
MO, g kg <sup>-1</sup>	14	27	32
$CTC_{pH7}$ , cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	3,8	7,5	12,8
Fed, g kg <sup>-1</sup>	3,7	6,4	61,4
Mineralogia da fração argila	Caulinítico/quartzo	Caulinítico	Caulinítico/Hematítico
Fósforo, mg dm <sup>-3</sup>	5,1	4,4	8
Potássio, mg dm <sup>-3</sup>	32	84	111
pH <sub>H2O</sub>	5,2	5,1	4,7
Eh, mV	304	450	279
Cr, mg kg <sup>-1</sup>	24	13	11

Solo A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; Solo B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e Solo C: Latossolo Vermelho Distrófico; MO: Matéria orgânica;  $CTC_{pH7}$ : capacidade de troca de cátions em pH 7,0; Fed: teor de Fe dos óxidos de Fe pedogênico; Eh: potencial redox; Cr extraído pelo método 3050B (USEPA, 1996a).



**Figura 6.** Mineralização líquida de N do solo com aplicação de hidrolisado de couro em três granulometrias e três níveis de pH nos solos A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e C: Latossolo Vermelho Distrófico.

#### 4.5.2 Mineralização do fertilizante

Em todos os solos os teores de N mineralizado oscilaram entre valores positivos, quando ocorreu a mineralização, e negativos quando da imobilização (Figura 6). Na maioria dos tratamentos, ocorreu um pico de mineralização do fertilizante, aproximadamente, aos 15 dias, em que foi observado um acréscimo do teor de N mineralizado de aproximadamente 50 mg kg<sup>-1</sup> de solo (Figura 6). Os dados indicam tendência semelhante aos obtidos por Giacometti et al. (2012), Mondini et al. (2008) e Andrade et al. (2013) que observaram aumento do teor de N imediatamente após o início do experimento com outros fertilizantes orgânicos. A partir dos 75 dias, observa-se estabilização

dos valores do N líquido mineralizado do fertilizante. Gentile et al. (2008) mostraram que a textura do solo também influencia na variação de mineralização e imobilização do N, no entanto isso não foi observado no presente estudo.

A granulometria do fertilizante não influenciou o teor N mineralizado em nenhum pH avaliado, com exceções do solo C com pH 4,7 (Figura 6). Nesta condição, observa-se que a oscilação do teor de N mineralizado é maior para o fertilizante de granulometria grossa, o que não era esperado. A granulometria grossa tem menor área de contato o que poderia diminuir a atividade microbiana e, conseqüentemente, a sua mineralização. Aparentemente, a mineralização do fertilizante não foi influenciada pelo baixo teor de P dos solos A e B. Segundo Cleveland et al. (2002), o teor de 21 mg kg<sup>-1</sup> de P lábil em Oxisol é limitante para o crescimento microbiano.

Os teores de N mineralizado foi semelhante para os pH 5,2 e 6,0 do solo A (Figura 6), sendo observada maior amplitude de valores no pH 7,0, o que poderia estar relacionado com o favorecimento da atividade microbiana nesta faixa de pH (Henze et al., 2001). No entanto, a maior oscilação dos valores para o solo B ocorreu no valor de pH 6,0.

A granulometria do fertilizante afetou o teor de N mineralizado somente no solo C. Os maiores valores observados foram 112,7 mg kg<sup>-1</sup> para o pH 4,7 e 124,4 mg kg<sup>-1</sup> para o pH 6,0 na granulometria média e grossa, respectivamente. Já o efeito do pH no teor de Nt foi observado nos solos A e C. Os maiores valores foram observados no pH 7,0, corroborando com Henze et al. (2001) sobre as características pedológicas favoráveis ao desenvolvimento de micro-organismos. No entanto, os valores de Nt no pH 7,0 do solo C não foram estatisticamente diferentes dos observados no pH 4,7 (Tabela 6). Os teores de Nt são diferentes daqueles adicionados pelo HC. O estímulo da microbiota do solo pela adição de fertilizante (Giacometti et al., 2012) em relação ao tratamento testemunha, poderia ter mineralizado maior conteúdo de N referente à MO ou ter mantido o maior teor de N imobilizado até o final do experimento.

O tempo estimado necessário para a mineralização do fertilizante variou de 12 a 86 dias e foi influenciado pelo pH do solo, principalmente na granulometria fina (Tabela 6). Observa-se que no pH 6,0 menores períodos foram necessários para a mineralização do fertilizante, sendo significativamente menor que os observados nos valores de pH natural de cada solo. A

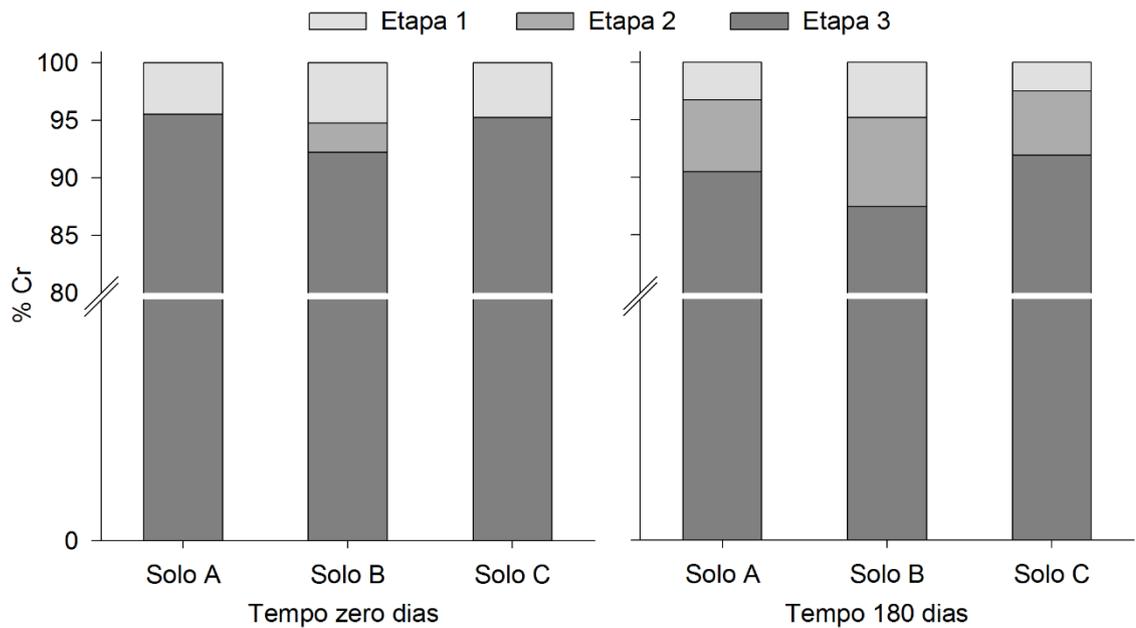
granulometria também influenciou o tempo necessário para a mineralização do fertilizante (Tabela 6). O fertilizante fino adicionado aos solos A e B com pH 6,0 mineralizou em menor período do que o fertilizante grosso ( $p < 0,05$ ).

A taxa de mineralização diária do hidrolisado de couro variou de 9 a 52 mg dia<sup>-1</sup> (Tabela 6). No geral, as menores taxas de mineralização foram observadas no HC de granulometria grossa, possivelmente devido à sua menor área superficial. Ao final do período de avaliação, a média de mineralização do hidrolisado de couro foi de 78% do Nt, concordando com Mantovani (2011), Dell'Abate et al. (2003) e Govi et al. (1996).

**Tabela 6.** Teor de N total mineralizado do solo, tempo para mineralização total e taxa de mineralização do fertilizante HC aplicado com três granulometrias diferentes em três solos e três níveis de pH.

	-----Solo A-----			-----Solo B-----			-----Solo C-----		
pH	5,1	6,0	7,0	5,2	6,0	7,0	4,7	6,0	7,0
	-----Nt mineralizado, mg kg <sup>-1</sup> -----								
Fino	43,9	47,7	72,7	55,3	68,0	61,4	99,9 aA	44,2 bB	101 A
Médio	39,2 B	39,6 B	76,2 A	56,5	79,9	60,9	71,1 bB	112 aA	77,0 AB
Grosso	43,9 B	34,8 C	52,9 A	56,9	61,0	57,9	124 aA	21,3 bB	123 A
	-----Mineralização total, dias-----								
Fino	42 A	20 bB	27 B	22 AB	13 bB	35 aA	36 aA	19 B	12 B
Médio	46 A	19 bB	37 AB	25	21 ab	15 ab	37 a	20	21
Grosso	53	40 a	86	45	29 a	13 b	18 b	38	23
	-----Taxa de mineralização do fertilizante, mg dia <sup>-1</sup> -----								
Fino	14 C	30 aA	22 aB	28 B	45 aA	20 bB	17 bC	33 B	52 A
Médio	13 B	32 aA	17 abB	26	28 b	40 ab	16 b	30	37
Grosso	14	15 b	9 b	17 B	22 bB	49 aA	34 a	20	28

Solo A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; Solo B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e Solo C: Latossolo Vermelho Distrófico. Nt: nitrogênio mineralizado em 180 dias. Letras minúsculas comparam diferentes granulometrias do fertilizante e letras maiúsculas comparam níveis pH do solo.



**Figura 7.** Extração sequencial do Cr em solos fertilizados com hidrolisado de couro (pH do solo igual a 7,0). A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; Solo B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e Solo C: Latossolo Vermelho Distrófico.

#### 4.5.3 Extração de cromo

Os valores de pH e Eh dos solos foram constantes durante todo o experimento, e não favoreceram a ocorrência de Cr(VI) (Palmer e Wittbrodt, 1991) cujo teor foi menor do que o limite de detecção ( $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Imediatamente após a adição do fertilizante nos solos, foi observado que 95% do Cr presente na fração lábil nos solos A e C estava associado à fração oxidável do solo e apenas 5% compunha a fração solúvel/trocável (Figura 7). Possivelmente, a maior parte do Cr relacionado à fração oxidável faz parte dos compostos orgânicos do HC e, portanto, o elemento não se encontra ligado à MO do solo. No solo B foi observado aproximadamente 3% de Cr na fração redutível.

Nos 180 dias de experimento, observou-se a alteração nas concentrações relativas do Cr das etapas da extração sequencial (Figura 7). O Cr associado à fração oxidável diminuiu, sendo observados valores de 90, 87 e 92% para os solos A, B e C, respectivamente. Todo o HC foi mineralizado durante o experimento (Tabela 6), liberando o conteúdo de Cr no solo. Isso indica que grande parte do Cr mineralizado do fertilizante é adsorvido pela MO do solo. Consequentemente, o maior valor foi observado no solo C, o qual possui maior conteúdo de MO (Apêndice 4).

Outra parte do Cr mineralizado do fertilizante pode ter sido adsorvido pelos óxidos de Fe, uma vez que o teor de Cr associado à fase redutível do solo aumentou no final do experimento (Figura 7). Assim, solos com alto conteúdo de óxidos de Fe poderiam adsorver mais Cr que solos arenosos. A fração solúvel diminuiu em relação àquela observada no início do experimento (Figura 7), principalmente no solo C que possui os maiores valores de MO e Fe<sub>d</sub>. Estudos futuros sobre adsorção de Cr em diferentes fases da fração argila contribuiriam para o entendimento da adsorção de Cr no solo.

Uma diferença média de 2 mg Cr kg<sup>-1</sup> foi observada entre os teores de Cr da fração lábil nos tempos zero e 180 dias (Apêndice 4). Isso poderia indicar a formação de hidróxidos de cromo precipitado, uma vez que a análise foi realizada nos solos com pH 7,0.

#### **4.6 Conclusão**

A taxa de mineralização e o tempo necessário para a mineralização total do fertilizante variaram em função do pH do solo e da granulometria do fertilizante. Foram necessários de 12 a 86 dias para mineralização total do fertilizante. Ao final do experimento, o teor de Cr solúvel/trocável foi menor que o observado imediatamente após a adição do fertilizante ao solo, indicando que o Cr é adsorvido pela fração sólida do solo. Adsorção de Cr em óxidos de Fe foi inferida, uma vez que houve aumento no teor de Cr associado à fração redutível. O teor de Cr(VI) foi menor que seu limite de detecção (0,3 mg kg<sup>-1</sup>) em todas as avaliações.

## 5. CAPÍTULO IV – CHROMIUM DISPLACEMENT IN SUBTROPICAL SOILS FERTILIZED WITH HYDROLYSED LEATHER

### 5.1 Resumo

O uso prolongado de fertilizantes com alto teor de íons de metais pode resultar em poluição difusa de grandes regiões. Os metais pesados que se deslocam por difusão lenta através do solo podem chegar a massas de água subterrânea e aumentar a região contaminada. O objetivo deste estudo foi verificar se o Cr(III) adicionado à superfície do solo na forma de hidrolisado de couro e de um sal solúvel migrariam a distâncias significativas em quatro solos subtropicais com diferentes propriedades físicas (teor de argila), químicas (pH, orgânico matéria) e mineralógicas. A mobilidade horizontal e vertical foram avaliadas em placas de Petri e pequenos vasos, respectivamente, utilizando teores baixo ( $12 \text{ mg Cr kg}^{-1}$  de solo) e altos ( $150 \text{ mg Cr kg}^{-1}$  de solo) adicionado à superfície do solo. Independentemente da concentração, os sais solúveis de Cr moveram-se mais facilmente em solos com baixos teores de matéria orgânica e argila. Por outro lado, Cr adicionado como hidrolisado de couro exibiram mobilidade negligenciável e tendem a acumular-se na vizinhança do local de aplicação.

**Palavras-chave:** contaminação ambiental, sal de cromo, hidrolisado de couro

### 5.2 Abstract

Prolonged use of fertilizers with high content in heavy metal ions may result in diffuse pollution of large regions. Heavy metals moving by slow diffusion

through the soil can reach groundwater bodies and increase the contaminated area. The objective of this study was to verify whether Cr(III) added to the soil surface in the form of hydrolysed leather or a soluble salt would migrate over significant distances in four subtropical soils differing in physical (clay content), chemical (pH, organic matter) and mineralogical properties. Horizontal and vertical mobility were assessed in Petri dishes and small pots, respectively, using low ( $12 \text{ mg kg}^{-1}$  soil) and high Cr levels ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$  soil) added to the soil surface. Irrespective of concentration, soluble Cr salts were found to move more easily in soils with low contents in organic matter and clay. On the other hand, Cr added as hydrolysed leather exhibited negligible mobility and tended to accumulate in the vicinity of the application site.

**Key words:** environmental contamination; salt of chromium; hydrolyzed leather

### 5.3 Introduction

Soils are used for waste disposal in many landfills and for application in agricultural areas (Rodrigues et al, 2012). However, the presence of heavy metal salts in wastes restricts their disposal in agricultural areas. In fact, continuous application of these wastes can affect soils and crops, and ultimately lead to groundwater pollution (Bosco, 1997). Indeed, soil contamination often involves multiple elements competition among which can affect their bioavailability and mobility (McBride, 1994; Fontes et al., 2000). The contaminating potential of a metal depends on its concentration and mobility in natural environments (Elbachá, 1989), as well as on its absorbability in soil, which is in turn influenced by the pH, composition and cation exchange capacity (CEC) of the soil, and by the ionic strength of the soil solution (Kabata-Pendias, 2011).

The mobility of Cr and other heavy metals in soil is governed mainly by diffusion in the presence of a concentration gradient. Metals and metalloids in soil diffuse in two steps, namely: a very rapid initial step followed by a slow equilibration step (Barber, 1995). Chromium diffusion in soil can be influenced by soil physical properties affecting the tortuosity of the path to be followed by the metal, as well as by soil chemical properties affecting the speciation and solubility of the metal, and mineralogical properties governing metal adsorption and desorption.

USA, Chile and several European countries allow the use of a nitrogen-rich fertilizer obtained by hydrolysing leather waste pretreated with alkaline chromium sulphate  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$ . This fertilizer is a protein complex containing 80–130 g N  $\text{kg}^{-1}$ , 380–500 g organic matter  $\text{kg}^{-1}$  and 9–30 g Cr  $\text{kg}^{-1}$  (Ciavatta et al, 2012). Although some studies have shown Cr to persist in soil for up to 1000–10,000 years (Bini et al, 2008; McGrath, 1995), the main question regarding the use of hydrolysed leather is whether Cr released upon mineralization will exhibit significant mobility in soil and hence be a potential source of environmental contamination. The primary aim of this work was to assess horizontal and vertical mobility of Cr released in the mineralization of hydrolysed leather in four soils differing in physical, chemical and mineralogical properties. For comparison, vertical mobility of Cr from a soluble Cr salt  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$  was also evaluated.

#### **5.4 Material and Methods**

Samples were collected from the surface layer (0–20 cm) of two Ultisols (PVd-1 and PVd-2), one Oxisol (LVdf) and one Inceptisol (CHa) (Soil Survey Staff, 2010) from Rio Grande do Sul State, Brazil. The soils were previously characterized in detail at chapter 3. As can be seen from Table 7, all were acid soils. Also, PVd-1 and PVd-2 had a “low” clay content, whereas LVdf and Cha had a high content. Finally, PVd-1 and LVdf had a “low” organic matter content, PVd-2 a “medium” content, and CHa a “high” content (CQFS-RS/SC, 2004).

The soils were treated with two different Cr-containing materials, namely: (a) hydrolysed leather obtained by leather waste tanned with a  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$  solution and (b) a Cr salt  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$  for comparison. The hydrolysed leather used had a fine particle size ( $< 0.84$  mm), and contained 370 g organic C  $\text{kg}^{-1}$ , 140 g N  $\text{kg}^{-1}$  and 24 g Cr  $\text{kg}^{-1}$ . A sample of hydrolysed leather was ground in an agate mortar and directly assessed by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT).

**Tabela 7.** Characterization of Ultisols (PVd-1 and PVd-2), Oxisol (LVdf) and Inceptisol (CHa) studied.

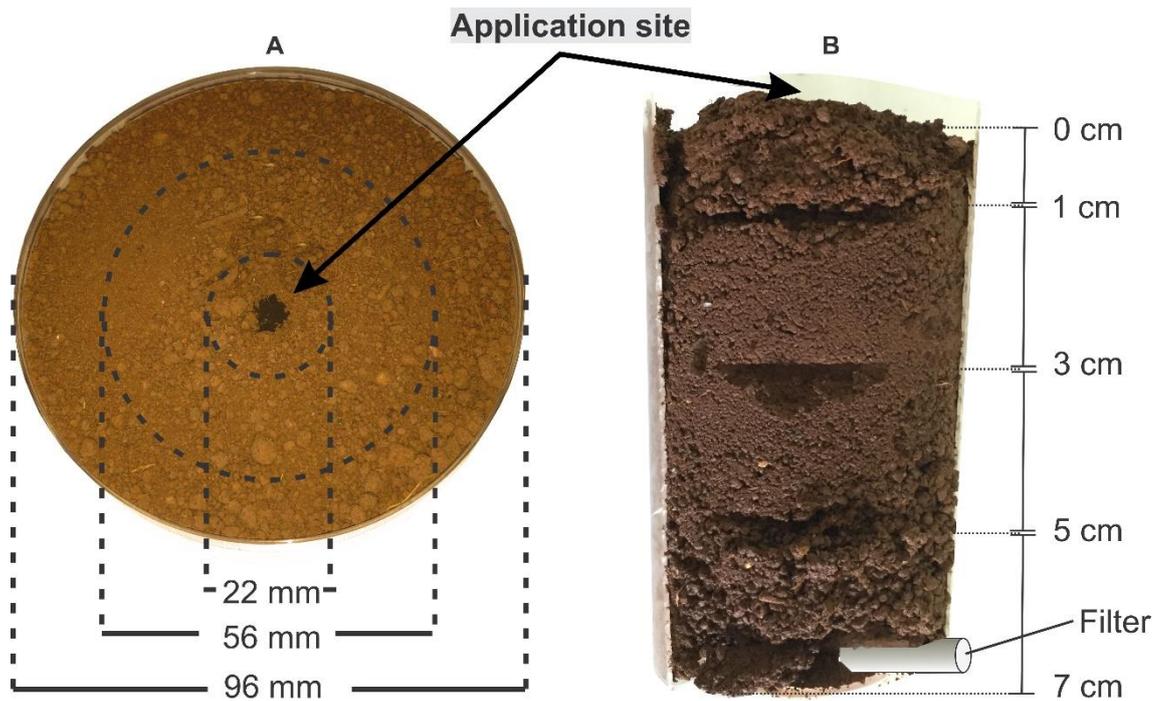
Soil	pH <sub>H2O</sub>	Clay	OC	Fe <sub>d</sub>	CEC <sub>pH7</sub>	Cr
		-----g kg <sup>-1</sup> -----			cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
PVd-1	5.2	110	8	4.8	3.8	24
PVd-2	5.1	190	16	9.5	7.5	13
LVdf	5.4	640	14	95.9	18.4	176
CHa	4.6	500	58	33.4	31.8	14

pH<sub>H2O</sub> 1:1 soil:water suspension; OC organic carbon; CEC cation exchange capacity at pH 7.0 as assessed according to Tedesco et al. (1995); Fe<sub>d</sub> Fe in pedogenic iron oxides as assessed according to Mehra and Jackson (1960); Cr content as assessed according to USEPA 3050B (USEPA, 1996a).

#### 5.4.1 Experiment 1: Cr horizontal mobility

The procedure used to assess horizontal mobility was based on that of Torrent and Castro (1995) for measuring phosphate diffusion. Soil samples (< 2 mm) were placed in Petri dishes (96 × 21 mm) at a bulk density of 1.41 g cm<sup>-3</sup> for PVd-1, 1.16 g cm<sup>-3</sup> for PVd-2, 1.19 g cm<sup>-3</sup> for LVdf and 0.89 g cm<sup>-3</sup> for CHa. A total of 64 Petri dishes were prepared [4 soils × 2 treatments (soil with or without hydrolysed leather) × 2 replicates × 4 evaluation times]. A dose of 12 mg Cr kg<sup>-1</sup> as hydrolysed leather was placed at a depth of 5 mm in the middle of each dish. This dose corresponded to the agronomic dose of the hydrolysed leather (0.1 kg m<sup>-2</sup>) recommended by Ciavatta et al (2012). The dishes were then placed in a room at 25 °C, and periodically weighed and watered to maintain soil moisture at field capacity.

Soil samples were collected from the central zone of each dish (a central cylinder of 11 mm radius including the application area), the middle zone (11–28 mm from the centre) and the outer zone (28–48 mm from the centre) (Figure 8) 30, 60, 90 and 120 days after addition of hydrolysed leather. After collection, the samples were air dried and gently ground in agate mortar to extract Cr by acid digestion with concentrated HNO<sub>3</sub> in order to dissolve virtually all elements potentially becoming “environmentally available” (USEPA, 1996a) for determination by atomic absorption spectroscopy (nitrous oxide/acetylene). Soil pH was assessed according to Tedesco et al. (1995), but only after 120 days.



**Figura 8.** (A) Cr horizontal displacement experiment in Petri dishes filled with soil to which hydrolysed leather was applied at the centre. The three sampling zones used, at a variable distance from the centre, are shown. (B) Cr vertical displacement experiment in pots filled with soil to the surface of which Cr salt or hydrolysed leather was added. The four soil sampling zones are shown.

#### 5.4.2 Experiment 2: Cr vertical mobility

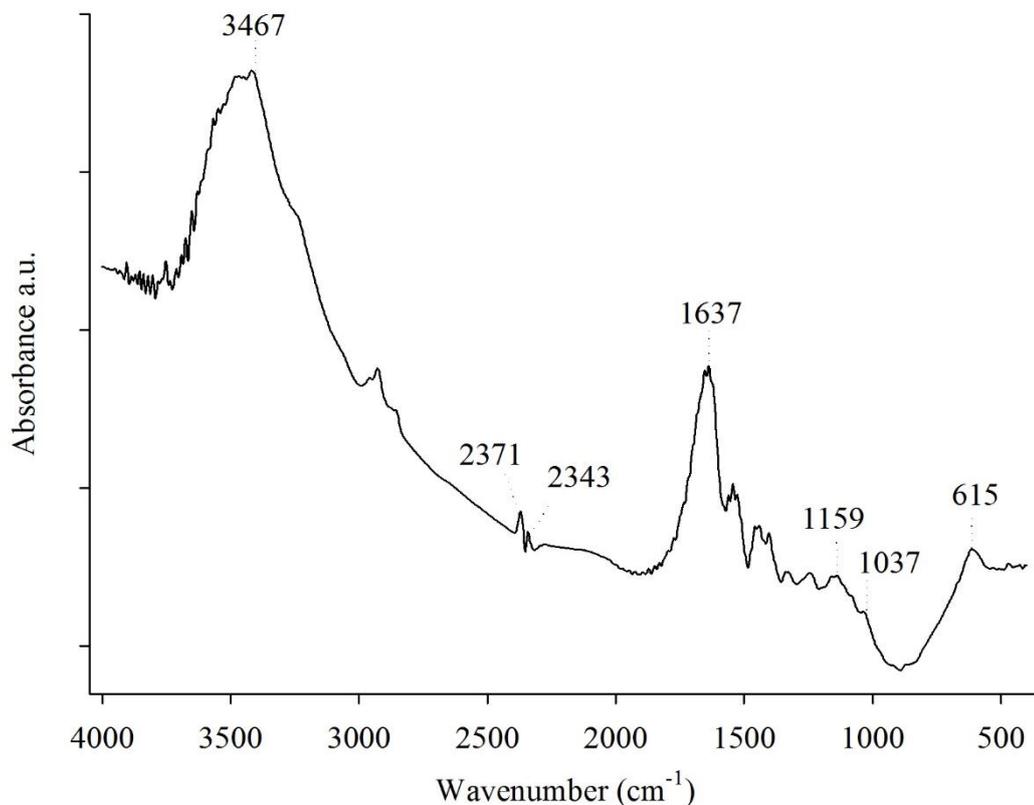
Soil samples (< 2 mm, 150 g) were placed in pots of 0.33 dm<sup>3</sup> (15 cm height × 7 cm diameter) having a hole at the bottom to avoid saturation with water and a filter on each hole to prevent soil losses. A total of 36 pots were prepared [4 soil × 3 treatments (control soil with no Cr, soil containing Cr as soluble salt and soil with hydrolysed leather)] × 3 replicates). A dose of 150 mg Cr kg<sup>-1</sup> as chromium nitrate [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] or as hydrolysed leather was added to the soil surface in each pot. This dose was consistent with the maximum content of Cr allowed by the Brazilian legislation for agricultural soils (CONAMA 420, 2009).

The pots were placed in a container with ultrapure water to ensure water absorption by capillarity and then removed from the container for weighing and watering of the topsoil layer on a weekly basis in order to maintain soil moisture near its original value. The samples were kept at 25 °C for 60 days, and then removed from the pots and split into four depth layers, namely: 0–1, 1–3, 3–5 and 5–7 cm. Then, they were air-dried, ground in agate mortar, and extracted for Cr and analysed as described above. Soil pH and electrical conductivity (EC) were determined according to Tedesco et al. (1995).

## 5.5 Results and discussion

### 5.5.1 Nature of Cr in hydrolysed leather

The infrared spectrum for hydrolysed leather (Figure 9) exhibited vibration bands corresponding to Cr–O ( $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ), C–N ( $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ , aliphatic), N–H<sub>2</sub> ( $1580\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , aliphatic amine) and N–H ( $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , primary amine) bonds. The absence of bands for Cr–N bonds confirms that hydrolysed leather is an aliphatic organic complex of N as an amine and, possibly, Cr bonded to oxygen in functional groups. Usually, aliphatic amines remove a proton from water to form plant-available ammonium ions by effect of their high electronegativity (Solomons and Fryhle, 2012). Released Cr can precipitate as Cr(OH)<sub>3</sub> above pH 5,0 and be adsorbed by organic and inorganic soil compounds or remain in the soil solution below pH 5 (Wuana and Okieimen, 2011). However, Cr can also bind to the non-mineralized organic fraction.



**Figura 9.** Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra for hydrolysed leather.

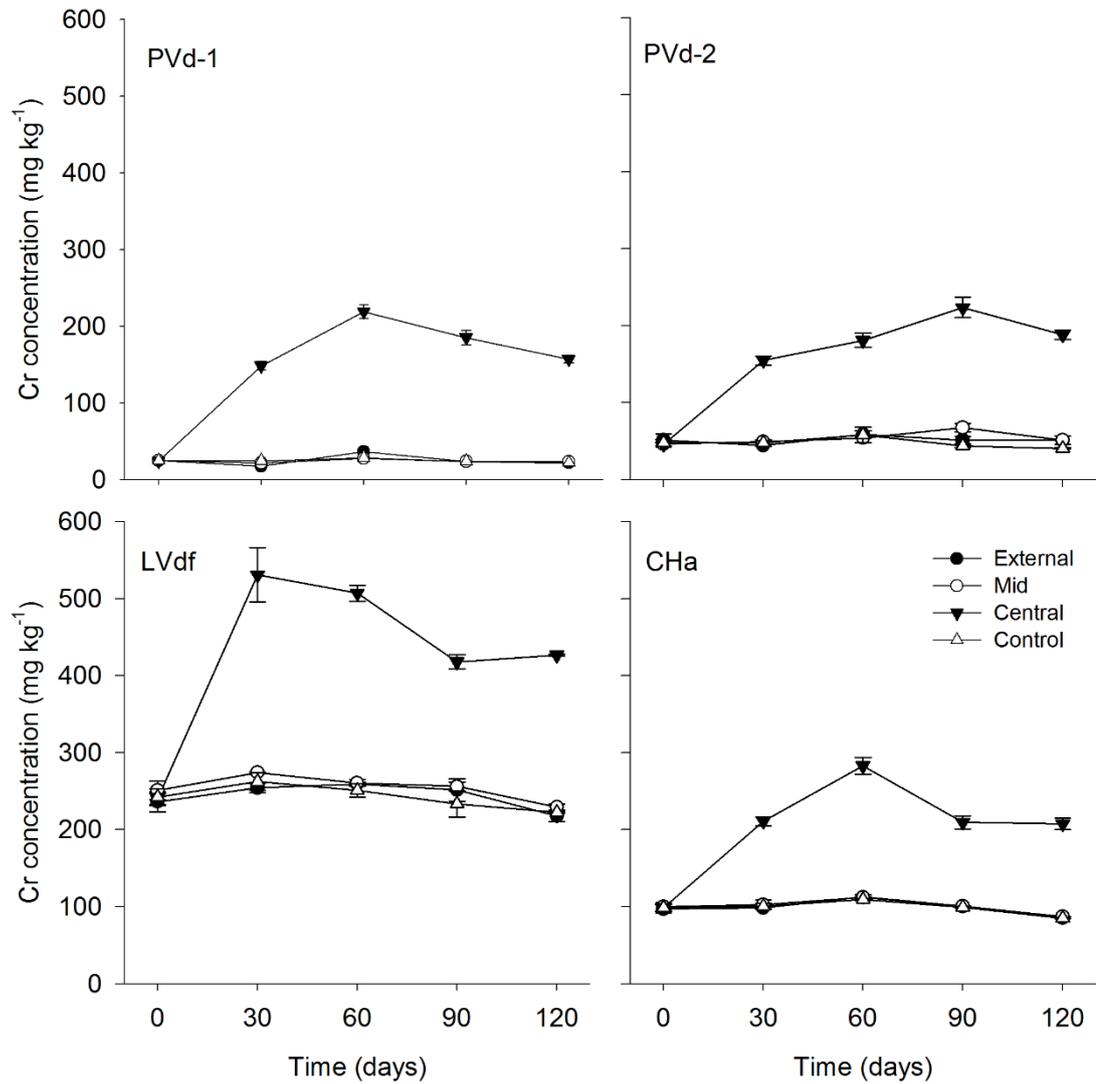
### 5.5.2 Horizontal mobility of Cr

Soil Cr content in the middle and outer zone changed little with time in relation to the control soil (soil without hydrolysed leather) (Figure 10). LVdf had the highest Cr content by virtue of the nature of the parent material (basalt). According to Kabata-Pendias (2011), uncontaminated soils generally contain less than 1100 mg Cr kg<sup>-1</sup>. In this experiment, Cr content increased in all soils fertilized with hydrolysed leather relative to the control soil, but only in the central zone of the Petri dishes (Figure 10). According to Govi et al. (1996), hydrolysed leather can be easily mineralized and release Cr into the soil within 60 days. Our results therefore suggest that Cr from hydrolysed leather diffused slowly into the surrounding soil.

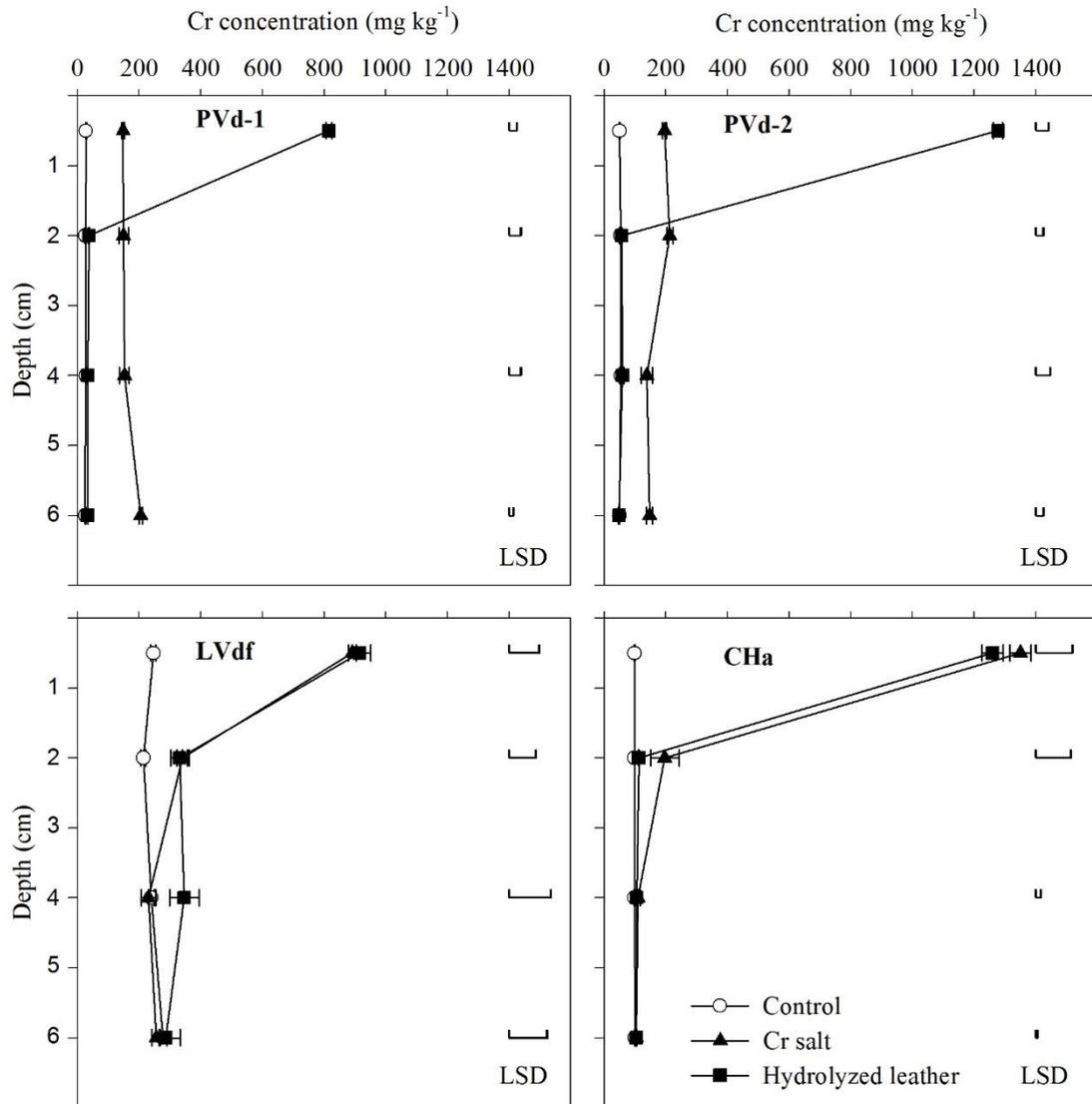
Soil pH in the central zone rose to 5.2, 4.5, 4.8 and 5.1 in PVd-1, PVd-2, LVdf and CHa, respectively, 120 days after addition of hydrolysed leather relative to the control treatment. The insubstantial pH increase in LVdf was probably a result of its high buffering capacity. Basic reactions of aliphatic amines (Solomons and Fryhle, 2012) may have boosted bacterial development and facilitated mineralization of hydrolysed leather as a result; however, Cr accumulation as observed in the central zone of the Petri dishes probably hindered growth of microorganisms and plant roots in parallel (Panda and Choudhury, 2005; Shanker et al, 2005; Singh et al, 2013).

### 5.5.3 Vertical mobility of Cr

The Cr content of soil in the control treatment was similar in the four layers (Figure 11). Addition of Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> significantly increased it in all in PVd-1 and PVd-2, which indicates vertical displacement in Cr. In fact, Cr moved rapidly in the soil, which exhibited a blue tinge on the filter at the bottom of the vessel after the second day. By contrast, Cr from the salt added to LVdf and CHa accumulated in the surface layer only. These results are consistent with the high clay and OM contents of the soils (Chapter 3), where iron oxide nanophases and organic matter were the main soil components responsible for Cr adsorption.



**Figure 10.** Soil Cr content in the different zones of Petri dishes filled with two Ultisols (PVd-1 and PVd-2), an Oxisol (LVdf) and an Inceptisol (CHa), all fertilized with hydrolysed leather.



**Figure 11.** Soil Cr content at different depths after 60 days in pots containing two Ultisols (PVd-1 and PVd-2), an Oxisol (LVdf) or an Inceptisol (CHa) fertilized with hydrolysed leather or Cr salt. LSD Least Significant Difference as determined with Tukey's test at  $\alpha = 0.05$ .

Most Cr added as hydrolysed leather was retained in the surface layer of the four soils within 60 days after addition (Figure 11). Substantial development of a fungal and/or bacterial film on the soil surface layer was observed upon addition of hydrolysed leather. Bacterial or fungal growth must have boosted binding to the organic fraction of the leather (Huang et al., 2002) and Cr release to the soil solution as a result. However, adsorption by soil components seemingly occurred immediately after Cr was released and suppressed its vertical mobility.

The difference between soluble salt and hydrolysed leather in Cr vertical mobility observed in PVd-1 and PVd-2 can possibly be ascribed to the

dynamics of Cr adsorption. Thus, only a fraction of all Cr added as  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , which is highly soluble, was probably adsorbed by soil components within a short time because of the high concentration used, unadsorbed Cr being leached to deeper layers. On the other hand, Cr in hydrolysed leather was slowly released from the organic matrix, which allowed its gradual adsorption by the soil with little leaching.

**Tabela 8.** pH and electrical conductivity in four layers of unfertilized soils (control) and soils fertilized with a Cr salt or hydrolysed leather.

Depth		pH			Electrical conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )		
Treatment	Control	Hydrolysed		Control	Hydrolysed		
		Cr salt	leather		Cr salt	leather	
PVd-1							
0–1 cm	5.4 B	4.7 C	6.3 A	29.8 B	58.4 B	150.2 A	
1–3 cm	5.1 B	4.6 C	6.3 A	24.5 C	46.8 B	87.9 A	
3–5 cm	5.0 B	4.2 C	5.6 A	29.6 B	68.1 AB	111.3 A	
5–7 cm	4.9 AB	3.9 B	5.7 A	33.3 B	127.2 A	125.5 A	
PVd-2							
0–1 cm	5.2 B	4.3 C	5.9 A	44.6 C	86.7 B	214.3 A	
1–3 cm	5.0 B	4.2 C	5.7 A	33.2 C	78.6 B	143.7 A	
3–5 cm	4.8 B	4.1 C	5.0 A	33.3 C	103.0 B	132.5 A	
5–7 cm	4.9 A	4.0 B	4.9 A	34.3 B	165.4 A	193.7 A	
LVdf							
0–1 cm	4.7 B	4.1 C	6.4 A	83.9 C	260.7 B	397.3 A	
1–3 cm	4.7 A	4.5 B	4.8 A	81.9 C	236.3 B	316.0 A	
3–5 cm	4.8 A	4.6 B	4.5 B	72.3 C	204.0 B	268.0 A	
5–7 cm	4.9 A	4.7 B	4.5 C	66.2 C	148.9 B	239.7 A	
CHa							
0–1 cm	4.5 B	3.8 C	5.7 A	86.5 B	354.5 A	336.3 A	
1–3 cm	4.6 A	3.9 B	4.5 A	85.5 B	304.7 A	260.7 A	
3–5 cm	4.4 A	4.1 B	4.4 A	73.6 C	219.3 A	162.9 B	
5–7 cm	4.4 NS	4.3	4.4	82.8 B	145.6 A	122.0 A	

Capital letters denote main significant differences between fertilization treatments by Tukey's test at  $\alpha = 0.05$ . PVd-1 and PVd-2 were Ultisols, LVdf was an Oxisol and CHa an Inceptisol

Soil pH was decreased by the addition of soluble Cr salt and increased by application of hydrolysed leather in all layers in PVd-1 and PVd-2, but only in the surface layer in LVdf and CHa (Table 8). Chromium from soluble salts can indeed displace  $H^+$  from the exchange complex and decrease soil pH as a result. Moreover,  $Cr^{3+}$  has high positive charge causing electrons attraction of water, weakening of bond O—H and releasing  $H^+$  for soil solution (Russel, 1994) The effect of the Cr salt on pH was more marked in the soils with low contents in clay, organic matter and iron oxides by effect of their decreased buffer capacity (Sposito, 2008). Overall, the two treatments increased electric conductivity (EC) in the four soils, albeit to non-toxic levels. The increase was correlated with soil Cr content ( $r^2 = 0.65$ ,  $p < 0.0001$ ). However, Cr released from the salt or hydrolysed leather, and other elements present in them, may have displaced some elements such as Na, Ca or K adsorbed in the exchange complex to the soil solution and facilitated their leaching as a result.

## **5.6 Conclusion**

Chromium applied as a soluble salt to soils with low contents in organic matter, clay and iron oxides can move readily in soil. By contrast, Cr from hydrolysed leather added at its usual agronomic dose to soils with a low retention capacity exhibits low horizontal and vertical mobility, and tends to accumulate at the application site. Therefore, the results suggest that Cr from hydrolysed leather is essentially immobile enough in soil at its natural mineralization rate.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

A capacidade de retenção de compostos com Cr é dependente do pH, e da mineralogia dos solos e também da espécie química do Cr. Os solos avaliados possuem capacidade de adsorção de Cr maior que  $150 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ .

Acredita-se que mineralização do fertilizante não libera íons livres de Cr para o solo e sim compostos que possuem baixa solubilidade em solução com pH próximo aos utilizados nos solos agrícolas. Esses compostos de Cr não se deslocam da mesma maneira que o sal de Cr testado nos solos.

Nos solos avaliados antes e após mineralização do hidrolisado de couro não se detectou a presença de Cr(VI) com a aplicação de  $150 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ .

A utilização agrícola do hidrolisado de couro acarreta no acúmulo de Cr no solo, principalmente na camada superficial onde são aplicados os fertilizantes. Após mineralização do produto, o metal provavelmente está na forma de hidróxido, com baixa solubilidade e mobilidade, principalmente em pH em torno de 6,0.

O Cr oriundo da aplicação de altas doses de fertilizante hidrolisado de couro ( $150 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ ) na camada superficial do solo não se moveu no solo no tempo estudado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. **NBR 10004: Classificação de Resíduos**. Rio de Janeiro: ABNT.

ABOLLINO, O. et al. Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. **Water, Air & Soil Pollution**, Berlin, v. 137, p. 315–338, 2006.

ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 567-572, 2001.

AMARAL, L.A. **Alternativas para o tratamento de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo: Hidrólise Enzimática e Ação Bacteriana**. 2008. 105f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ANDERSON, R.A. Essentiality of chromium in humans. **Science of Total Environmental**, Amsterdam, v. 86, p. 75-81, 1989.

ANDRADE, C.A. et al. Mineralização do carbono e do nitrogênio no solo após sucessivas aplicações de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 5, p. 536-544, 2013.

ARDUINI, I.; MASONI, A.; ERCOLI, L. Effects of high chromium applications on miscanthus during the period of maximum growth. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 58, p. 234–243, 2006.

ASTM International - Standards Worldwide. **Standard Test Method for Oxidation-Reduction Potential of Water**. USA: ASTM, 2007.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta: U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 2012.

BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1995. 414 p.

BARCELOUX, D.G. Chromium. **Journal of Toxicology**: clinical toxicology. New York, v. 37, p.173-194, 1999.

BARNHART, J. Occurrences, uses and properties of chromium. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 26, p. 3–7, 1997.

BARTLETT, R.J. Chromium redox mechanisms in soils: Should we worry about Cr(VI). In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. E SEQUI, P. (Ed). **Chromium environmental issues**. Milano: Franco Angeli, 1997. p. 1-20.

BARTLETT, R.J.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III: oxidation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 8, n. 11, p. 31-35, 1979.

BAVARESCO, J. **Dinâmica do cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de couro**. 2012. 74f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BEARE, M.H. et al. Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional- and no-tillage soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 787–795, 1994.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduo de curtume e carbonífero em experimento de campo**. 127f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BINI, C.; MALECI, L.; ROMANIN, A. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 96, p. 194-202, 2008.

BOSCOV, M.E.G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. 269 p.

BRANTLEY, S.; MELLOTT, N. Surface area and porosity of primary silicate minerals. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 85, p. 1767–1783, 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa nº 27, 5 de junho de 2006**. Anexo V - Limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos. 2006. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do>>. Acesso em: 25 mar. 2014.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F. et al. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 375-470.

CAO, X. et al. Adsorption and mobility of Cr (III) – organic acid complexes in soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 192, n. 3, p. 1533-1538, 2011.

CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, n. 1, p. 131-139, 2008.

- CASTILHOS, D.D. et al. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 7, n. 2, p. 121-124, 2001.
- CHATTERJEE, J.; CHATTERJEE, C. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. **Environmental Pollution**; Amsterdam, v. 109, p. 69–74, 2000.
- CHOUDHURY, S.; PANDA, S.K. Toxic effects, oxidative stress and ultrastructural changes in moss *Taxithelium nepalense* (Schwaegr.) Broth under chromium and lead phytotoxicity. **Water, Air & Soil Pollution**, Berlin, v. 167, p. 73–90, 2005.
- CIAVATTA, C. et al. Chromium-containing organic fertilizers from tanned hides and skins: a review on chemical, environmental, agronomical and legislative aspects. **Journal of Environmental Protection**, Wuhan, v. 3, p. 1532-1541, 2012.
- CIAVATTA, C.; GESSA, C. Chromium-containing fertilizers and their production. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. E.; SEQUI, P. (Ed.). **Chromium environmental issues**. Milano: Franco Angeli, 1997. p. 61-82.
- CLEVELAND, C.C. et al. Phosphorus limitation of microbial processes in moist tropical forests: evidence from short-term laboratory incubations and field studies. **Ecosystems**, Berlin, v. 5, p. 680–691, 2002.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, p. 81-84.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 659p.
- CQFS RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10 ed. Porto Alegre: SBCS – Núcleo Regional Sul, 2004. 400p.
- DAI, R. et al. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). **Chemosphere**, Amsterdam, v. 76, n. 4, p. 536-541, 2009.
- DAVIES, F.T. et al. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. **Journal of Plant Nutrition**, London, v. 25, p. 2389– 407, 2002.
- DAVIS JR. et al. Mycorrhizal fungi enhances accumulation and tolerance of chromium in sunflower (*Helianthus annuus*). **Journal of Plant Physiology**, Amsterdam, v. 158, p. 777-786, 2001.
- DELL'ABATE, M.T.D. et al. Nitrogen and carbon mineralisation of leather meal in soil as affected by particle size of fertiliser and microbiological activity of soil. **Biology and Fertility Soils**, Berlin, v. 37, p. 124–129, 2003.

- DI BONA, K.R. et al. Chromium is not an essential trace element for mammals: effects of a “low-chromium” diet. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, Berlin, v. 16, p. 381–390, 2011.
- DIAS, N.M.P. et al. Adsorção de cádmio em dois latossolos ácidos e um nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 297-304, 2001.
- ELBACHÁ, A.T. **Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos**. 1989. 178f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1989.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 1997. 212p.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 353.
- FENDORF, S.; LA FORCEB, M.J.; LIA, G. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 2049-2055, 2004.
- FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL – RS. Portaria nº 85, de 11 de setembro de 2014. **Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2014.
- FERREIRA, A.S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 4, p. 755-763, 2003.
- FONTES, M.P.F. et al. Competitive adsorption of zinc, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v. 31, n. 17–18, p. 2939–2958, 2000.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
- GASPARATOS, D. Sequestration of heavy metals from soil with Fe–Mn concretions and nodules. **Environmental Chemistry Letters**, Berlin, v. 11, p. 1–9, 2013.
- GENTILE, R. et al. Interactive effects from combining fertilizer and organic residue inputs on nitrogen transformations. **Soil Biology & Biochemistry**, Amsterdam, v. 40, p. 2375–2384, 2008.
- GHOSH, S. et al. Efficacy of fine-grained soil as landfill liner material for containment of chrome tannery sludge. **Geotechnical and Geological Engineering**, Berlin, v. 31, p. 493–500, 2013.
- GIACOMETTI, C. et al. Soil application of tannery land plaster: effects on nitrogen mineralization and soil biochemical properties. **Applied and Environmental Soil Science**, New York, v. 2012, p. 1-9, 2012.

- GOVI, M. et al. Influence of leather meal fertilizer on soil organic matter: a laboratory study. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 44, p. 65-72. 1996.
- GUPPY, C.N. et al. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. **Australian Journal of Soil Research**, Berlin, v. 43, p. 189-202, 2005.
- GUPTA, V.K. et al. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. **Environmental Science and Pollution Research**, Berlin, v. 20, p. 1261–1268, 2013.
- HEISTER, K. The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods—Limitations and potentials. **Geoderma**, Amsterdam, v. 216, p. 75–87, 2014.
- HENZE, M. et al. **Wastewater treatment: biological and chemical processes**. Berlin: Springer, 2001. 430p.
- HUANG, P.M.; BOLLAG, J.M.; SENESI, N. **Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the terrestrial ecosystem**. West Sussex, England, 2002. 571p.
- INDA, A.V. et al. Iron oxide dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, p. 48-54, 2013.
- INSTITUTE OF MEDICINE. **Food and Nutrition Board**. Dietary Reference Intakes. Washington D.C.: National Academic Press, 1999-2001.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. New York: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2011. 548p.
- KABATA-PENDIAS, A; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 550 p.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, p. 27-39, 1983.
- KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, Barking, v. 107, p. 263-283, 2000.
- KRAY, C.H. et al. Tannery and coal mining waste disposal on soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2877-2882, 2008.
- LEMKE-DE-CASTRO, M.L. et al. Sorção de cromo em solos de cerrado goiano, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 5, n. 2, p. 133-143, 2010.
- LIU, D.; JIANG, W.; LI, M. Effects of trivalent and hexavalent chromium on root growth and cell division of *Allium cepa*. **Hereditas**, London, v. 117, p. 23–29, 1992.
- LIU, J. et al. Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil. **Environmental Geology**, Berlin, v. 52, p. 1601–1606, 2007.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. **Guia de Fertilidade do Solo** - Versão Web 4.0. 2016.

LÓPEZ-LUNA, J. et al. Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 829-834, 2009.

LOSI, M.E., AMRHEIN, C., FRANKENBERGER, W.T. Factors affecting chemical and biological reduction of Cr(VI) in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Malden, v. 13, p. 1727–1735, 1994.

MALLICK, S. et al. Interactive effects of Cr and Fe treatments on plants growth, nutrition and oxidative status in *Zea mays* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 73, p. 987–995, 2010.

MANTOVANI, A. **Utilização de fertilizante orgânico hidrolisado de couro para fins agrícolas**. Porto Alegre, 2011. 166 f. (Relatório de Pós-Doutorado - Departamento de Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011)

MARTINS, V. **Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento**. 2009. 123f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MATOS, W.O. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1450-1454, 2008.

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

McGRATH, S.P. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. 2.ed. London: Blackie Academic and Professional, 1995. p.152-174.

McGRATH, S.P.; SMITH, S. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York, USA: John Wiley and Sons, 1990. 150 p.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of Metals in Soils**. Oklahoma: USEPA – U. S. Environmental Protection Agency, 1992.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 7, p. 317–327, 1960.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.

MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiological Reviews**, Massachusetts, v. 42, n. 2, p. 163-238, 1969.

MIKUTTA, C.; LANG, F.; KAUPENJOHANN, M. Soil organic matter clogs mineral pores: evidence from  $^1\text{H-NMR}$  and  $\text{N}_2$  adsorption. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 68, p. 1853–1862, 2004.

MONDINI, C. et al. Soil application of meat and bone meal. Short-term effects on mineralization dynamics and soil biochemical and microbiological properties. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 462–474, 2008.

NRC - National Research Council. **Committee on biological effect of atmospheric pollutants chromium**. Washington DC: National Academy of Sciences, 1980.

OZDENER, Y. et al. Effect of hexavalent chromium on the growth and physiological and biochemical parameters on *Brassica oleracea* L. var. acephala DC. **Acta Biologica Hungarica**, Berlin, v. 62, p. 463–476, 2011.

PAIS, I.; BENTON JONES, J. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 2000. 223 p.

PALMER, C.D.; WITTBRODT, P.R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. **Environmental Health Perspectives**, Durham, v. 92, p. 25-40, 1991.

PANDA, S.K. Heavy metal phytotoxicity induces oxidative stress in *Taxithelium* sp. **Current Science**, Bengaluru, v. 84, p. 631–633, 2003.

PANDA, S.K.; CHOUDHURY, S. Chromium stress in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Campos dos Goytacazes, v. 17, n. 1, p. 95-102, 2005.

PANDA, S.K.; PATRA, H.K. Nitrate and ammonium ions effect on the chromium toxicity in developing wheat seedlings. **Proceedings of the National Academy of Sciences India**, Berlin, v. 70, p. 75–80, 2000.

PERALTA, J.R. et al. Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Berlin, v. 66, p. 727–734, 2001.

PUEYO, M. et al. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, p. 2054-2066, 2003.

QUADRO, M.S. **Crescimento de plantas e modificações de propriedades do solo após várias aplicações de resíduos de curtume e carbonífero**. 2008. 178f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RAI, D.; EARY, L.E.; ZACHARA, J.M. Environmental chemistry of chromium. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 86, p. 15–23, 1989.

## REFERÊNCIAS

RICHARD, F.C.; BOURG, A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, New York, v. 25, n. 7, p. 808-816, 1991.

RODRIGUES, M.L.K. et al. O solo como receptor de resíduos para disposição e para uso agrícola. **Fepam em Revista**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 23-32, 2012.

RODRIGUEZ, E. et al. Cr(VI) induces DNA damage, cell cycle arrest and polyploidization: a flow cytometric and comet assay study in *Pisum sativum*. **Chemical Research in Toxicology**, Minnesota, v. 24, p. 1040–1047, 2011.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**, São Paulo: Makron Books, 1994. 628p.

SADEGHI, M. et al. Transcription analysis of genes involved in lipid metabolism reveals the role of chromium in reducing body fat in animal models. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Amsterdam, v. 32, p. 45–51, 2015.

SAMANTARAY, S. Biochemical responses of Cr-tolerant and Cr-sensitive mung bean cultivars grown on varying levels of chromium. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 47, p. 1065–1072, 2002.

SCHEINOST, A.C. et al. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 46, n. 5, p. 528 – 536, 1998.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Tharandt, v. 105, p. 194-202, 1964.

SHANKER, A.K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, Amsterdam, v. 31, p. 739–753, 2005.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v. 71, p. 1–49, 2000.

SHAW, D.J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992, 306p.

SHEN, T.T. **Industrial pollution prevention**. New York: Springer, 1995. 371p.

SHIVAL, S.A. The environmental effects of chromium in tannery effluents. **Journal of the American Leather Chemists Association**, Lubbock, v. 73, n. 8, p. 370-377, 1978.

SILVA, S.; BAFFI, C.; BEONE, G.M. Agronomical trials with the use of chromium-containing fertilizers. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. E SEQUI, P. (Ed). **Chromium environmental issues**. Milano: Franco Angeli, 1997. p. 83-100.

SINGH, H.P. et al. Chromium toxicity and tolerance in plants. **Environmental Chemistry Letters**, Berlin, v.11, n. 3, p. 229–254, 2013.

SIX, J. et al. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. **Plant Soil**, Berlin, v. 241, p. 155–176, 2002.

SKEFFINGTON, R.A.; SHEWRY, P.R.; PETERSEN, P.J. Chromium uptake and transport in barley seedlings *Hordeum vulgare*. **Planta**, Berlin, v. 132, p. 209–214, 1976.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em solos ácidos em função da variação do pH. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 1, p. 111-120, 2008.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. Washington, DC: United States Department of Agriculture, 2010.

SOLOMONS, G.T.W.; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. São Paulo: LTC, 2012. v.2. 642p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford: University Press, 2008. 342p.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 234p.

TAN, C. et al. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 190, p. 388–394, 2015.

TEDESCO, M.J et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174p.

TORRENT, J.; CASTRO, B. Phosphate availability in calcareous Vertisols and Inceptisols in relation to fertilizer type and soil properties. **Fertilizer Research**, Berlin, v. 40, p. 109-119, 1995.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 40, n. 1, p. 14-21, 1992.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 45–51, 1994.

TREBIEN, D.O.P. et al. Environmental factors affecting chromium-manganese oxidation-reduction reactions in soil. **Pedosphere**, Amsterdam, v. 21, p. 84-89, 2011.

UdDIN, I.; BANO, A.; MASOODN, S. Chromium toxicity tolerance of *Solanum nigrum* L. and *Parthenium hysterophorus* L. plants with reference to ion pattern, antioxidation activity and root exudation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 113, p. 271–278, 2015.

UNITED STATES. Commission Regulation. **Laying down detailed rules for the implementation of council regulation No. 834/2007 on organic production and labelling of organic products with regard to organic production, labelling and control**. USA: Commission Regulation, 2010a. (n.271/201).

UNITED STATES. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration. Food Labeling: Reference Daily Intakes, Final Rule. **Federal Register**, Washington, v. 60, n. 249, p. 67164-67175, 1995a.

UNITED STATES. Environment Protection Agency. **Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge, Environment Protection Agency**. [Washington], 2010b. (40 CFR Part 503)

UNITED STATES. Standards for the use or disposal of sewage sludge. **Federal Register**, Washington, v. 60, n. 206, p. 54763- 54770, 1995b.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Health effects assessment for trivalent chromium**. Prepared by the Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH, OHEA, for the Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC, 1984

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington, DC: US EPA, 1996a.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 3060A: Alkaline digestion of hexavalent chromium. In: TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington, DC: US EPA, 1996b.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. Method 7196A: Chromium, hexavalent (colorimetric). In: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846. Washington, DC: U.S. EPA, 1992.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Toxicological review of trivalent chromium**. Washington, DC, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris>>. Acesso em: mar. 2012.

VARGA, M. et al. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on charcoals prepared from different low-cost materials. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 107, p. 25–30, 2013.

VIEIRA, S.M. **Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria calçadista visando obtenção de cromato de sódio VI**. 2004. 137f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

VINCENT, J.B.; NEGGERS, Y. Nutrition and enhanced sports performance muscle building, endurance and strength. In: BAGCHI, D.; NAIR, S.; CHANDAN, K. S. (Ed.). **Roles of chromium(III), vanadium, and zinc in sports nutrition**. London: Elsevier, 2013. p. 447–454.

WUANA, A.; OKIEIMEN, F.E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **ISRN Ecology**, London, v. 2011, article ID 402647, 2011.

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

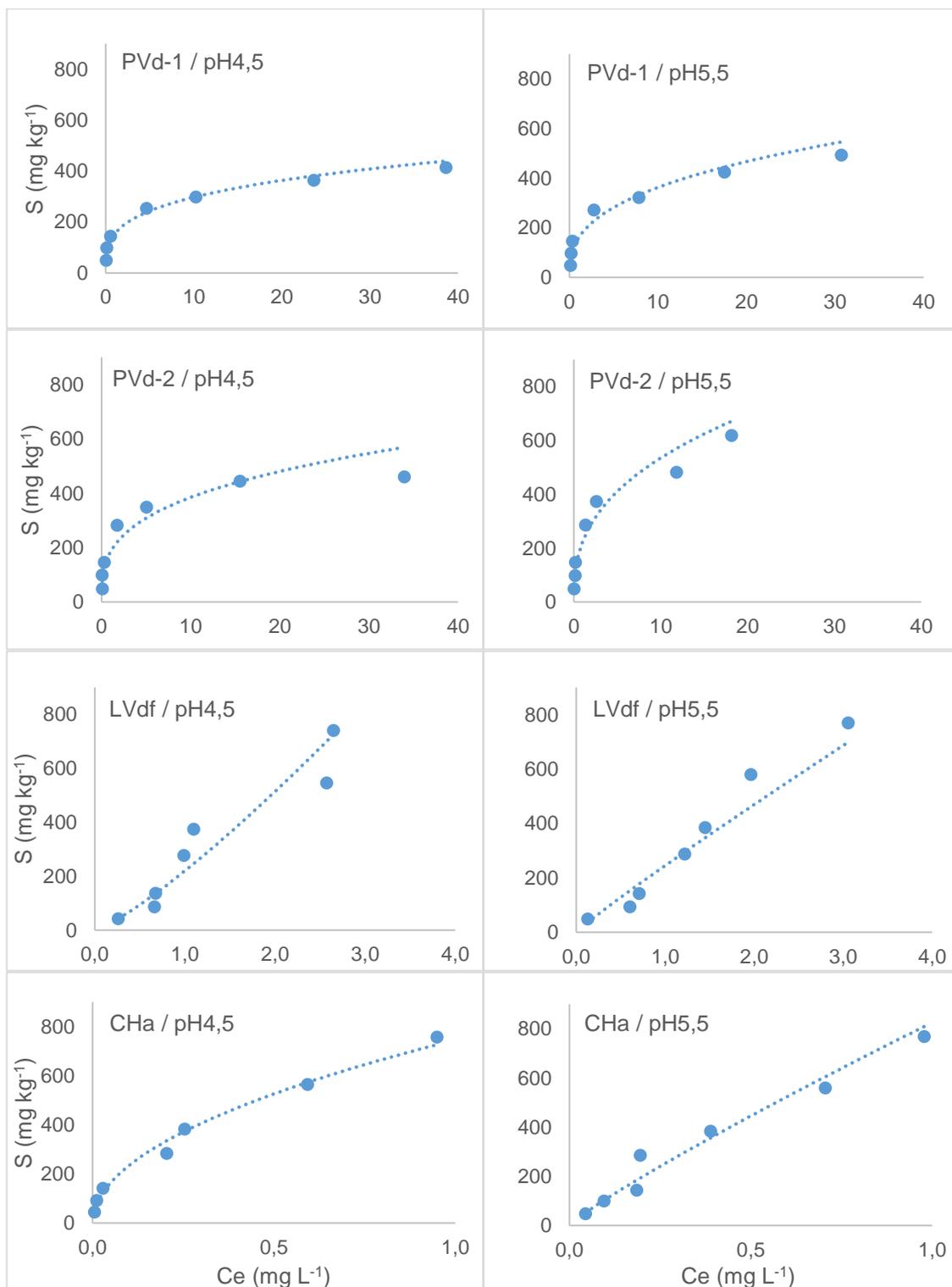
ZEID, I. M. Responses of *Phaseolus vulgaris* to chromium and cobalt treatments. **Biologia Plantarum**, Prague, v. 44, n. 1, p. 111–115, 2001.

ZHANG, R.; WANG, B.; MA, H. Studies on chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite. **Desalination**, Amsterdam, v. 255, p. 61–66, 2010.

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**, Karachi, v. 38, p. 673–681, 2006.

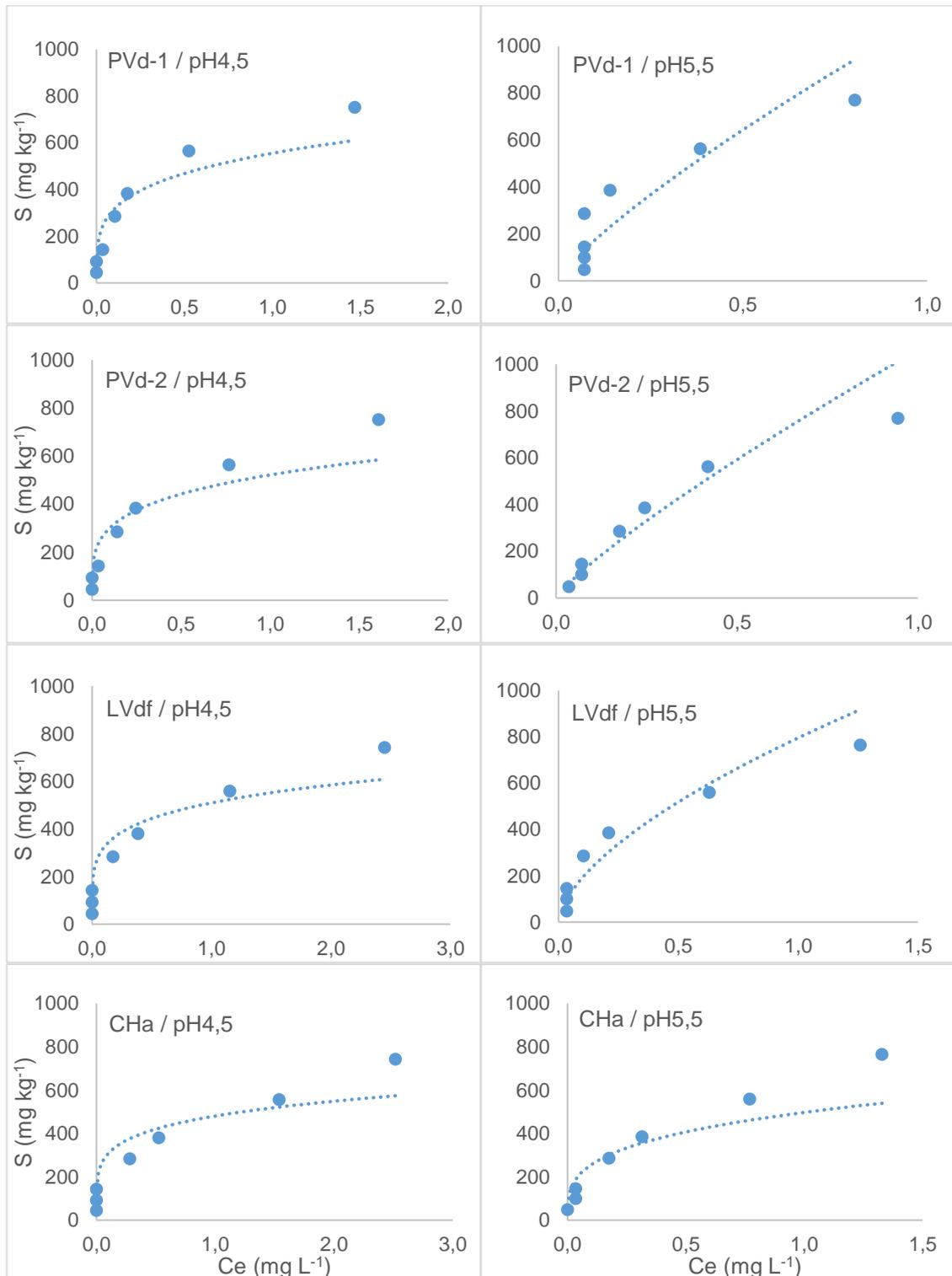
## 8. APÊNDICES

### Apêndice 1. Isotermas de adsorção de Freundlich para Cr em quatro solos.



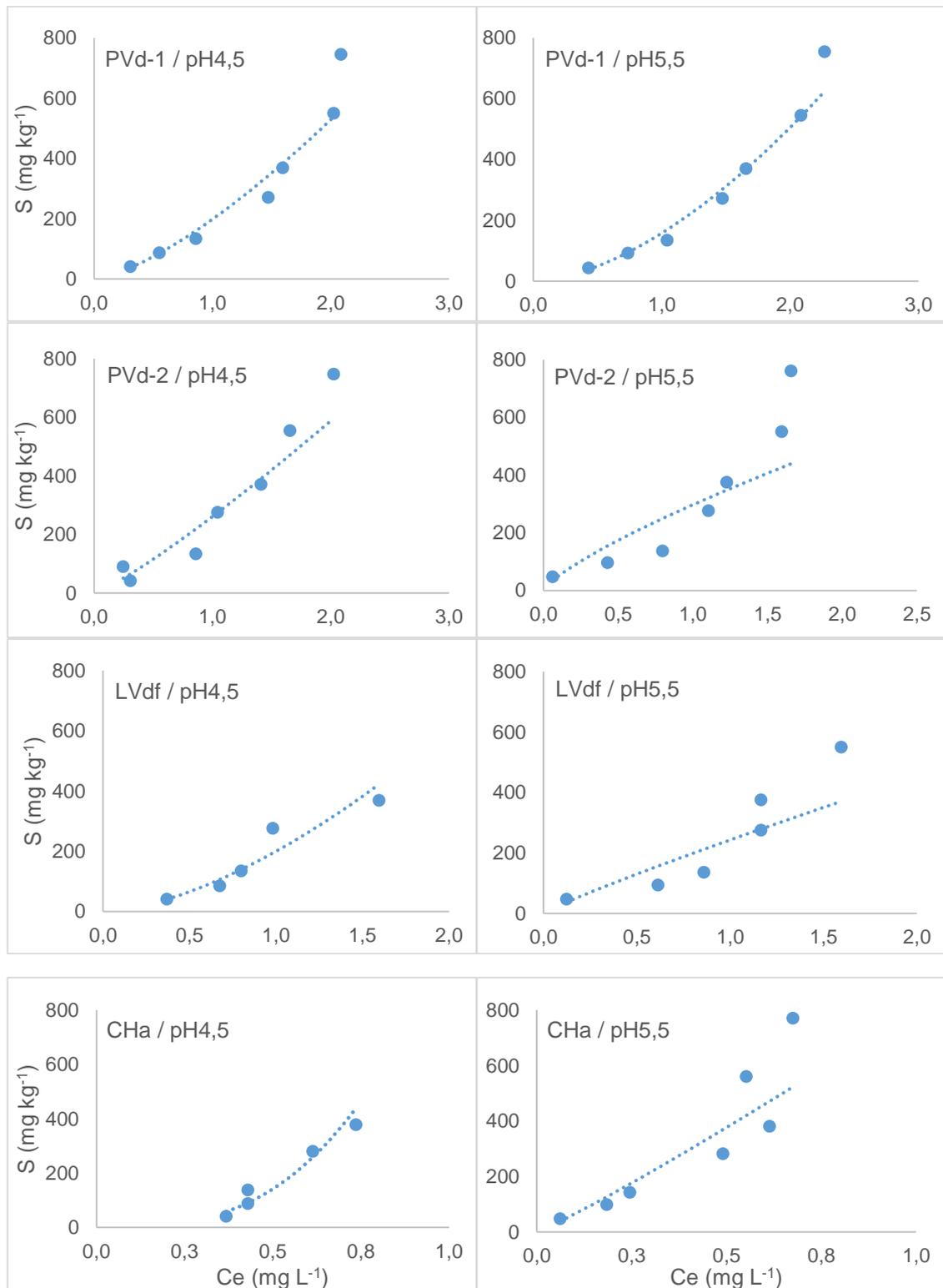
PVd-1 e PVd-2 - Argissolos, LVdf – Latossolo e CHa - Cambissolo

**Apêndice 2.** Isotermas de adsorção de Freundlich para Cr na fração argila de quatro solos.



PVd-1 e PVd-2 - Argissolos, LVdf – Latossolo e CHa - Cambissolo

**Apêndice 3.** Isotermas de adsorção de Freundlich para Cr na fração argila desferrificada de quatro solos.



PVd-1 e PVd-2 - Argissolos, LVdf – Latossolo e CHa - Cambissolo

**Apêndice 4.** Etapas da extração sequencial do Cr em três solos nos tempos zero e 180 dias da aplicação do fertilizante hidrolisado de couro.

Solo	zero dias			180 dias		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
	mg Cr kg <sup>-1</sup>					
A <sub>ref</sub>	0,04	0,00	1,03	0,14	0,08	0,84
A	0,52	0,00	11,3	0,39	0,56	7,73
B <sub>ref</sub>	0,08	0,12	1,10	0,08	0,14	1,02
B	0,64	0,39	10,9	0,53	0,86	9,12
C <sub>ref</sub>	0,08	0,00	4,18	0,07	0,22	2,47
C	0,64	0,00	15,5	0,30	0,73	11,0

A: Argissolo Vermelho Distrófico arênico; Solo B: Argissolo Vermelho Distrófico típico; e Solo C: Latossolo Vermelho Distrófico. A<sub>ref</sub>, B<sub>ref</sub> e C<sub>ref</sub> referem-se à amostra de solo sem a aplicação do fertilizante. Etapa 1 - Cr ligado a fração solúvel/trocável, Etapa 2 – ligado a fração redutível e Etapa 3 - ligado à fração oxidável do solo