



Universidade Federal de São Paulo
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade



Raquel Lima Ramos

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO CROMO
(III) E (VI) NO SOLO**

Diadema

2015

RAQUEL LIMA RAMOS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO CROMO
(III) E (VI) NO SOLO**

Dissertação apresentada, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências, ao Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal Estado de São Paulo – Campus Diadema.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mirian Chieko Shinzato

Co-Orientadora: Dr^a. Valquiria de Campos

Diadema

2015

Dedico esse trabalho aos meus pais, irmãos e ao meu noivo Wagner. Dedico também a minha afilhada Beatriz.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar tantas vitórias em minha vida.

Ao pessoal do laboratório de Geologia Ambiental: Dani, Fernanda, Bruna, Marília, Thalyta, Gabrielle, Maitê, Hana, Marcelo, Pi, Bia. Aos professores Mirian, Sheila, Juliana, Zé Guilherme e Cláudio.

Um obrigada especial para a "minha" aluna/companheira/amiga de iniciação científica Danielle, você foi muito importante no primeiro ano de minha pesquisa, te guardarei com muito carinho no meu coração!

Agradeço também a Gabrielle, que no segundo ano de pesquisa me ajudou em algumas análises.

As minhas amigas de laboratório, Fernanda e Bruna. Obrigada pelas risadas e abraços em momentos oportunos, vocês são muito queridas!

Agradeço ao Gabriel e a professora Sheila Furquin pelo auxílio na coleta e descrição do solo.

Agradeço ao Vinícios Ribeiro pela análises realizadas na absorção atômica.

Agradeço a professora Valquíria de Campos pela ajuda no teste de fitorremediação.

Agradeço imensamente a minha querida orientadora, Mirian, que durante todo o mestrado teve paciência para me instruir e mostrar qual caminho devia seguir. Me ajudou a amadurecer na pesquisa, e me ensinou a ensinar! Com o seu exemplo, minha visão da relação aluno-professor modificou. Muito obrigada!

Agradeço minha amiga Cibelle e ao Sr João que coletaram a água, e, colaboraram para o estudo de uma colega do laboratório.

Agradeço também a minha família, que respeitaram meu estudo e sempre me apoiaram, em especial: minha mãe e meu pai que me deram todo o suporte emocional e financeiro para que eu pudesse alçar vôos maiores ... e ainda voarei mais alto!! A minha irmã Bruna, que sempre me ouvia e aconselhava, a você todo o sucesso é pouco. E, ao meu irmão, Gabriel, que por morar em outra cidade não conseguiu participar ativamente da emoção e estresse de fazer um estudo desse porte, mas que se emocionava com cada conquista. Agradeço também ao meu noivo, em breve marido, Wagner que nunca impôs nenhuma objeção por eu querer continuar os meus estudos.

Agradeço ao pessoal do Instituto Ecoar por entenderem minhas reuniões.

Agradeço a estrutura da Unifesp.

Agradeço a Cnpq pela bolsa auxílio.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização dessa pesquisa.

Ramos, Raquel Lima.

**Estudo do comportamento geoquímico do cromo (III) e (VI)
no solo/** Raquel Lima Ramos. -- Diadema, 2015.
90 f.

Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia da Sustentabilidade) - Universidade Federal de São
Paulo - Campus Diadema, 2015.

Orientadora: Mirian Chieko Shinzato
Co-orientadora: Valquíria de Campos

1. Latossolo Vermelho. 2. contaminação. 3. cromo (III). 4.
cromo (VI). 5. extração sequencial I. Título

CDD 631.41

SUMÁRIO	Página
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMO	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
Geral	3
Específico	3
3. HIPÓTESE	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
4.1. Solo e meio ambiente	4
4.1.1. Contaminação do solo por metais pesados	6
4.2. Caracterização das espécies de cromo	7
4.3. Interação entre o cromo e os constituintes do solo	8
4.4. Extração sequencial do solo	11
4.5. Tratamento de solo contaminado com Cr(VI)	13
5. MATERIAIS E MÉTODOS	15
5.1. Material	15
5.2. Métodos	17
5.2.1. Caracterização do solo	18
- <i>Composição Química</i>	18
- <i>Granulometria</i>	18
- <i>Análise Elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S)</i>	19
- <i>Composição Mineralógica por Difractometria de Raios X (DRX)</i>	19
- <i>Análise Térmica</i>	19
- <i>Área Superficial Específica (S_{BET})</i>	19
- <i>Capacidade de Troca Catiônica e Aniônica (CTC/CTA)</i>	20
- <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	20
5.2.2. Trabalhos Experimentais	21
5.2.2.1. Remoção de Cr(III) e Cr(VI) em solução	21
- <i>Efeito do tempo e da concentração</i>	21
- <i>Efeito da massa de solo</i>	22
- <i>Efeito do pH</i>	22
- <i>Efeito da fração argila e matéria orgânica do solo</i>	22
- <i>Extração sequencial do solo saturado com cromo</i>	23
5.2.2.2. Teste de incubação do solo com Cr(III) e (VI)	23
5.2.2.3. Síntese de Minerais	24
- <i>Remoção de Cr(VI) pelos minerais sintetizados</i>	25
5.2.3. Métodos Analíticos	25
5.3. Teste de Fitorremediação	26

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6.1. Caracterização do solo	29
- <i>Composição Mineralógica</i>	29
- <i>Composição Química</i>	30
- <i>Granulometria</i>	33
- <i>Análise Térmica</i>	33
- <i>Área Superficial Específica (S_{BET})</i>	34
- <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	34
6.2. Testes Experimentais	36
6.2.1. Teste de remoção de Cr(III) e Cr(VI) em solução pelo solo	36
- <i>Efeito do tempo de contato e concentração de Cr(III)</i>	36
- <i>Efeito do tempo de contato e concentração de Cr(VI)</i>	38
- <i>Efeito da massa do solo</i>	41
- <i>Efeito do pH</i>	41
- <i>Efeito da fração argila e da matéria orgânica do solo</i>	44
- <i>Extração sequencial do solo saturado com cromo no teste de batelada</i>	47
6.2.2. Teste de incubação do solo com Cr(III) e Cr(VI)	48
6.2.3. Remoção de Cr(VI) em solução por goethita e hematita sintetizadas	54
6.2.4. Teste de fitorremediação	58
7. CONCLUSÃO	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Parâmetros físico-químicos e químicos de fertilidade do solo analisado (LV).	30
Tabela 2: Teores (% em massa) de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) do solo (LV).	30
Tabela 3: Composição química do Latossolo Vermelho (valores expressos em % em massa).	32
Tabela 4: Análise granulométrica do Horizonte A do Latossolo Vermelho.	33
Tabela 5: Principais grupos funcionais presentes no solo natural e tratados com ácidos, e os correspondentes picos de absorção no infravermelho. Dados retirados de Russel (1987), Wang & Johnston (2000) e Chukanov (2014).	44
Tabela 6: Porcentagens de Cr(VI) extraídos dos solos incubados com 300 mg kg ⁻¹ de Cr(VI) em diferentes períodos.	49

LISTA DE FIGURAS

Página

- Figura 1:** Níveis de concentração de espécies de ferro(III) no sistema Cr(VI)/Fe(III)/H₂O encontradas nos experimentos de Olazabal *et al.* (1997). 10
- Figura 2:** (a) Localização do município de Piracicaba (SP) (fonte: uol) e (b) foto do perfil do solo analisado. 15
- Figura 3:** Fluxograma das atividades realizadas. 17
- Figura 4:** Impatiens walleriana e suas estruturas. A - Hábito. B - Face abaxial da folha ovada-lanceolada com margem crenada-serreada e venação penínérvea. C - Pecíolo provido de esparsos nectários extraflorais. D - Esporão delgado. E - Pétalas anterior e lateral. F - Estame com antera evidente. G - Sépala posterior (Campos *et al.*, 2014). 27
- Figura 5:** Difratoograma de Raio X de Latossolo Vermelho (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita). 29
- Figura 6:** Resultado análise térmica LV: curvas termogravimétrica (TG), da derivada (DTG) e análise térmica diferencial (TDA). 34
- Figura 7:** Gráficos de (a) eficiência (%) e (b) valores de remoção de Cr(III) pelo solo (mg g⁻¹), em função do tempo de contato. 36
- Figura 8:** Gráfico de remoção de Cr(III) pelo solo em função da concentração. 36
- Figura 9:** Gráficos de valores de remoção de Cr(VI) pelo solo em função do tempo de contato nos sistemas com 5 mg L⁻¹ de Cr(VI), 15 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹ de Cr(VI) em solução. 38
- Figura 10:** Gráfico de variação de pH (linhas azuis) e Eh em Mv (linhas vermelhas) (a) nos sistemas contendo solo e soluções de Cr(VI) em função do tempo. Diagrama de Eh-pH (b) do sistema cromo-oxigênio-água a 25°C e 1 atm (modificado de Hem, 1989 apud Motzerm 2005). 40
- Figura 11:** Gráficos de (a) eficiência de remoção de Cr(VI) (%) e de (b) remoção (mg g⁻¹) em função da variação da massa de solo (LV). 41
- Figura 12:** Gráfico de (a) eficiência de remoção (%) e de (b) quantidade removida de Cr(VI) pelo solo (mg g⁻¹), em soluções com diferentes pHs. 42
- Figura 13:** Teores de cromo em solução de pH 2. 42
- Figura 14:** Espectros de infravermelho das amostras de solo e das amostras obtidas após contato com soluções de diferentes pHs (2 a 6). 43
- Figura 15:** Difratoogramas de raios X da amostra de solo total e da fração argila (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita; Na= halita). 45
- Figura 16:** Remoção de Cr(VI) pelo solo (total) e sua fração argila sem e com matéria orgânica (MO). 45

Figura 17: Espectros de infravermelho das amostras de argila com e sem matéria orgânica.	46
Figura 18: Porcentagem de Cr(total) associada a cada fase analisada por extração sequencial dos solos saturados com Cr(III) e Cr(VI).	47
Figura 19: Porcentagem de Cr(total) associada a cada fase dos solos incubados e amostrados em diferentes períodos. A cor cinza refere-se aos solos incubados com Cr(III) e a cor preta aos solos incubados com Cr(VI).	48
Figura 20: Difratoograma de raios X do solo e de amostras de solos incubados (c= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita).	50
Figura 21: Difratoogramas de raios X de amostras queimadas a 800 °C de solo <i>in natura</i> (referência) e solos incubados com Cr(III) e Cr(VI) (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita).	51
Figura 22: Espectro de infravermelho dos solos incubados.	53
Figura 23: Aspecto da goethita (a) e hematita (b) sintetizadas.	55
Figura 24: Difratoogramas de raios-X da goethita e hematita sintetizadas.	55
Figura 15: Imagem de MEV da goethita sintetizada.	56
Figura 26: Imagem de MEV da hematita sintetizada.	56
Figura 27: Gráfico de eficiência (a) e de remoção de Cr(VI) (b) pela goethita sintetizada.	57
Figura 28: Gráfico de eficiência de remoção de Cr(VI) (a) e de retenção (b) pela hematita sintetizada.	58
Figura 29: Curva dose-resposta da <i>Impatiens walleriana</i> quando em contato com o cromo hexavalente, avaliada através da redução de massa da matéria seca aos 15 dias de contato com o contaminante.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD: Análise Termodiferencial

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Cr(III): cromo trivalente

Cr(VI): cromo hexavalente

DRX: Difração de Raios X

DTG: Derivada Termogravimétrica

FTIR: Infravermelho por transformada de Fourier

LV: Latossolo Vermelho

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MO: matéria orgânica

NATEP: Núcleo de Apoio Técnico de Ensino e Pesquisa

PCZ: ponto de carga zero

pH: Potencial Hidrogeniônico

TG: Termogravimétrica

Unesp: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Unifesp: Universidade Federal De São Paulo

UV-VI: ultra violeta visível

RESUMO

O cromo é encontrado no ambiente sob dois estados de oxidação, a forma trivalente e a hexavalente. A primeira, em concentrações traço, é considerado um nutriente essencial para plantas e animais; já a segunda, é tóxica e carcinogênica em qualquer concentração. Em caso de contaminação por cromo proveniente de resíduos industriais ambas as formas podem interagir com os constituintes do solo. O presente estudo tem por objetivo analisar o comportamento geoquímico do cromo (III) e (VI) no Latossolo Vermelho, a fim de auxiliar na escolha do melhor método de remediação de áreas contaminadas por esse íon. O Latossolo Vermelho foi escolhido por possuir ampla distribuição geográfica no território brasileiro. Esse solo foi caracterizado química, física e mineralogicamente, antes de ser utilizado nos testes de remoção em solução de Cr(III) e (VI) e de incubação desses íons direto no solo, por até 30 dias. Em seguida, as amostras de solos utilizadas na remoção de cromo foram analisadas por meio de extração sequencial para verificar a interação do metal com as principais fases do solo. Observou-se que o solo analisado é formado por quartzo, caulinita, goethita, hematita e gibbsita, possui pH ácido (4,3), ponto de carga zero (PCZ) igual a 3,6; teor de matéria orgânica de 4,6% e capacidade de troca catiônica ($86,6 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) elevados (por ter sido coletado no horizonte A). Verificou-se que, nas condições originais do solo, ocorreu maior remoção de Cr(III) em solução que de Cr(VI), devido à sua preferência em adsorver cátions (constatado pelos dados de CTC, pH e PCZ). A remoção de Cr(VI) em solução pelo solo em solução só aumentou em períodos mais longos (entre 10 e 30 dias), provavelmente causado pela transformação (redução) desse metal à forma trivalente e cuja reação nas condições do solo é muito lenta. A eficiência de remoção de Cr(VI) pelo solo só aumentou com a diminuição do pH, devido ao aumento da reação de redução pela matéria orgânica ser favorecida nesses meios. No entanto, devido à predominância de cargas negativas nas partículas do solo, parte do Cr^{3+} permaneceu em solução. Por outro lado, nos sistemas em que o Cr(III) e (VI) permaneceram incubados no solo, observou-se que praticamente todo Cr(VI) foi reduzido à forma trivalente, desde o início do teste. Os dados da análise de extração sequencial indicaram que o cromo (total) encontra-se associado preferencialmente à matéria orgânica, seguido dos minerais de óxidos e hidróxidos de ferro e, à fase trocável do solo. O cromo associado a essa última fase, corresponde à fração biodisponível que, dependendo da sua concentração (maior que 10 mg kg^{-1}), pode interferir no crescimento das plantas, mesmo na forma trivalente. Testes de fitorremediação utilizando *Impatiens walleriana* revelaram que o cromo se concentrou nas raízes (possivelmente na forma trivalente) pelo fato do Cr(VI) ser um agente altamente oxidante. Verificou-se, portanto, que os principais constituintes do solo como, matéria orgânica e minerais de ferro, podem auxiliar na remoção do Cr(VI), diminuindo a sua mobilidade e, conseqüentemente, a sua toxicidade ao meio ambiente.

Palavras-chave: Latossolo Vermelho, contaminação, cromo(III), cromo(VI), extração sequencial.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado o número de casos de contaminação de solos por cromo, principalmente em áreas próximas a atividades industriais que empregam esse tipo de metal em sua produção, como as indústrias galvânicas, de soldagem, fundições, curtumes etc. O cromo pode existir no ambiente na forma tri e hexavalente e ambas com características químicas totalmente diferentes.

O Cr(III) é estável, pouco móvel em solos/águas e, em concentrações-traço, é considerado um nutriente essencial aos homens e animais (Berkowitz *et al.*, 2008). No solo o Cr(III) pode precipitar como Cr(OH)_3 ou $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ e, ainda formar quelatos com moléculas orgânicas. Por outro lado, o Cr(VI) é fortemente oxidante, carcinogênico e muito mais tóxico (cerca de 10 a 100 vezes) que o Cr(III) (Katz & Salem, 1993), além de ser móvel e facilmente transportado através do solo (National Research Council, 1974). Dependendo das condições do pH do meio, o Cr(VI) pode ocorrer na forma de compostos aniônicos como cromato (CrO_4^{2-}), cromato de hidrogênio (HCrO_4) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Gerth *et al.*, 1991).

As técnicas de tratamentos convencionais de solos e de ambientes aquáticos contaminados com cromo hexavalente baseiam-se principalmente nos métodos de escavação ou bombeamento do material contaminado, adição de compostos químicos redutores, precipitação seguida de sedimentação, troca iônica e adsorção (Hawley *et al.*, 2004).

Dentre os processos biológicos desenvolvidos para resolver os problemas de contaminação, a fitorremediação é uma tecnologia emergente que pode ser definida como a seleção e utilização de espécies de plantas para extrair, assimilar, transformar e decompor certos contaminantes. A remediação à base de plantas é uma tecnologia relativamente nova, eficiente e ambientalmente correta, que pode ser promissora na remoção de diversos contaminantes. O uso de plantas fitoextratoras no tratamento de solos contaminados com cromo possui várias vantagens, como de ocorrer *in situ*, possibilitar a transformação do cromo hexavalente em espécie menos tóxicas (cromo trivalente) e ainda, permitir tratar grandes áreas com menor custo.

Por outro lado, deve-se considerar que nem sempre os metais presentes no solo estarão biodisponíveis às plantas, uma vez que as características do próprio meio (mineralogia, textura, conteúdo em matéria orgânica, pH, entre outros) podem interferir na mobilidade desse metal. O cromo, assim como outros íons metálicos, pode estar associado a diversos componentes do solo nas formas solúvel, trocável, associado a carbonatos e sulfetos, ligados a

óxidos de ferro e manganês, à matéria orgânica e, ainda, preso a estruturas de determinados minerais. Dentre as fases mencionadas as mais biodisponíveis são as solúveis e trocáveis, onde os metais se encontram fracamente ligados aos componentes do solo. Além disso, a mobilidade do cromo depende de seu estado de oxidação, sendo o Cr(VI) a forma mais móvel que o Cr(III).

Portanto, além da concentração, é importante conhecer a forma como o cromo ocorre no solo e se torna biodisponível, já que ambas as formas podem interagir com os constituintes do solo. O Cr(VI), por exemplo, pode ser reduzido a Cr(III) pela matéria orgânica e ferro ferroso, enquanto o Cr(III) pode ser oxidado a Cr(VI) por óxidos de manganês ou, ainda, pelo próprio oxigênio em condições de pH neutro a alcalino (Gerth *et al.*, 1991; Richard & Bourg, 1991).

Diante da toxicidade do Cr(VI) e do seu comportamento geoquímico, que pode ser afetado pelos componentes do solo, o conhecimento de sua especiação no meio é essencial para subsidiar as atividades de monitoramento e tratamento de um solo contaminado, a fim de torná-las mais eficazes. Assim sendo, o estudo de técnicas de fracionamento de metais no solo e sedimentos como a extração sequencial, fornecem informações a respeito da distribuição desses elementos no solo, permitindo prever também o seu comportamento, como mobilidade e a sua disponibilidade no meio (Quevauviller *et al.*, 1997).

2. OBJETIVOS

- **Geral**

Investigar a interação entre o cromo(III) e (VI) e os principais componentes do Latossolo vermelho.

- **Específicos**

- Analisar as principais características e propriedades do solo;
- Avaliar a capacidade do solo em reter Cr(III) e (VI) em solução e diretamente no solo;
- Verificar a ocorrência de possíveis reações químicas entre o cromo e os componentes do solo (matéria orgânica e minerais de ferro), ou mesmo, a precipitação de novas fases sólidas desse metal;
- Analisar a concentração e a distribuição do cromo (total) nas fases solúvel/trocável, redutível, oxidável e fases residuais do solo.

3. HIPÓTESE

O presente trabalho se baseia na hipótese de que os componentes orgânicos e inorgânicos do Latossolo Vermelho contribuem na diminuição da mobilidade de cromo(VI) e, conseqüentemente, na atenuação de seu impacto no meio.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Solo e meio ambiente

O solo é um sistema aberto onde a energia e o fluxo de matéria são controlados pelo meio interno e externo (Addiscott, 1995). Sua formação é consequência do material de origem, relevo, clima, organismos e tempo (Resende, 1997) e é constituído por fases sólidas (minerais e matéria-orgânica) e fluidas (água e ar) que interagem no sistema (Bradl, 2004).

Dentre os tipos de solo, destaca-se no Brasil um solo altamente intemperizado classificado como Latossolo Vermelho, cuja textura é predominantemente argilosa (Ker, 1998). Esse solo também se caracteriza por apresentar elevadas concentrações de ferro (1 a 500 g kg⁻¹), principalmente na forma de óxidos e oxi-hidróxidos, como hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), além de possuir outros minerais ricos em silício e alumínio, como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Inda Jr., 2002). Alguns destes óxidos e hidróxidos ocorrem sob forma de materiais amorfos e, até minerais altamente cristalizados (Tremocoldi, 2003).

Os óxidos de ferro pedogênicos, como a goethita e a hematita, podem desempenhar um importante papel no comportamento físico e químico do solo, por apresentarem alta reatividade devido à sua elevada área superficial específica, bem como, pelo caráter variável de suas cargas superficiais. Dentre estas propriedades destaca-se a agregação do solo através da associação dos óxidos de ferro com outros minerais e compostos orgânicos, assim como a sorção com ânions e moléculas superficiais (Inda Jr., 2002).

A goethita ocorre em quase todos os tipos de solos e é responsável pela cor amarelada. Na maioria dos solos de cor avermelhada, a goethita é associada à hematita, que é o segundo óxido de ferro mais abundante (Tremocoldi, 2003). Segundo o autor a hematita colore os solos de vermelho e tem grande efeito pigmentante (mesmo em baixa concentração), este efeito é tanto maior quanto mais finamente estiver dispersa.

As cargas elétricas desses minerais (goethita, hematita e caulinita) dependem do pH do meio (Uehara & Gilman, 1981), e dos valores de seus pontos de carga zero (PCZ), que corresponde ao valor de pH onde um sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície. Este parâmetro permite prever a carga predominante na superfície do mineral em função do pH (Silva *et al.*, 1996). Ou seja, se o pH do solo estiver acima do seu valor de PCZ, então as partículas do solo ficam carregadas negativamente, promovendo a ligação com cátions. Por outro lado, se o pH estiver abaixo do PCZ, predominarão cargas positivas na superfície dos sólidos, atraindo mais ânions.

Os óxidos e os argilominerais 1:1 costumam apresentar um valor de PCZ mais elevado que do solo: o da goethita geralmente é de 8,5, da hematita 9,0, da gibbsita é de 8,9 e da caulinita 4,7 (Essington, 2004).

A matéria orgânica é outro importante componente do solo que pode influenciar nas suas propriedades como: troca iônica, textura, capacidade de adsorção, condições de pH, teor de umidade e temperatura. Geralmente nesse composto orgânico predominam cargas negativas, favorecendo a formação de complexos com cátions (Fontes *et al.*, 2001). Os compostos orgânicos possuem normalmente natureza complexa, porém são constituídos por substâncias à base de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S). Esses elementos, por sua vez, compõem a grande parte das estruturas das proteínas, celulose, hemicelulose, amido, pectina, lignina e lipídios (Brady & Weil, 2013).

O processo de decomposição da matéria orgânica no solo é muito importante, pois é a partir dele que há adição de carbono na forma de substâncias húmicas no meio (Manzatto, 1990). Substâncias húmicas são biomoléculas resultantes da degradação biológica ou química de animais e vegetais (Stevenson, 1982).

Apresentam estruturas químicas complexas divididas em três grupos, de acordo com a solubilidade em meio ácido e básico (Schulten & Schnitzer, 1997):

- 1) Ácidos fúlvicos, solúveis em todos os pHs;
- 2) Ácidos húmicos, solúveis em pH maior que 2;
- 3) Huminas, insolúveis em qualquer faixa de pH.

As substâncias húmicas apresentam uma grande quantidade de sítios ionizáveis, principalmente dos grupos fenólicos e carboxílicos, podendo reagir com alguns compostos presentes no solo, tais como metais e outros compostos orgânicos (pesticidas e herbicidas) (Rocha *et al.*, 1998). Nota-se, portanto, que essas substâncias influenciam diretamente a mobilidade e o transporte dos íons metálicos no solo, por isso, essa interação deve ser melhor estudada (Rosa *et al.*, 2000; Colombo *et al.*, 2007).

Considerando esse fato, a presença de vegetação e matéria orgânica no solo pode afetar a mobilidade de metais como cromo que, dependendo das condições, pode ser alta ou não (Banks *et al.*, 2006).

4.1.1. Contaminação do solo por metais pesados

O descarte inadequado de resíduos industriais em solos e águas vem contribuindo cada vez mais com a degradação do meio ambiente (Sanchés, 2008).

Somente no ano de 2012 foram registrados 4.572 áreas contaminadas no Estado de São Paulo, sendo 668 por metais pesados (CETESB, 2012). A contaminação dos solos deixa um passivo ambiental que pode durar por décadas e, o acúmulo dos metais pesados influencia na diminuição da fertilidade e da atividade microbiana (McGrath *et al.*, 1990; Baird, 2002).

Um dos problemas dessa contaminação é a bioacumulação, que corresponde à permanência desses componentes tóxicos na cadeia alimentar. O homem, por estar no topo dessa cadeia alimentar, poderá acumular maior quantidade de metal pesado, seja pela ingestão de alimentos ou de água contaminados (Rattan *et al.*, 2005; Baker & Brooks, 1989).

O cromo hexavalente, por exemplo, é um metal pesado utilizado como matéria-prima por diversas indústrias, tais como: fertilizantes, tratamento de superfícies, química, tintas/vernizes, madeireira, metais, galvanoplastia e curtumes (Habashi, 1997; ATSDR, 2008). Também é utilizado na fabricação de aço inoxidável, elaboração de pigmentos e fabricação de catalisadores. A ampla utilização dessa matéria prima se deve ao fato de fornecer às ligas metálicas maior resistência à oxidação e corrosão (Jacobs & Testa, 2005).

A contaminação do solo e águas subterrâneas por cromo pode acontecer de diversas formas: infiltração de chorume oriundo de aterros sanitários, infiltração de lagoas industriais, resíduos de mineração e despejo de resíduos industriais (Testa, 2005).

Nos curtumes, por exemplo, a estimativa é que para cada tonelada de couro processada são gerados cerca de 5 a 25 t de resíduos dispostos de forma inadequada no ambiente, contaminando cursos de água e solo (Straus & Silva, 1980).

O grande aumento de áreas contaminadas por Cr(VI) ocorre também devido ao seu uso estar presente em tintas, pesticidas e inibidores de corrosão (Palmer & Wittbrodt, 1991).

De acordo com Proksch *et al.* (2000), é possível reconhecer quando a área foi contaminada de forma antrópica ou, se o cromo é de origem geológica. Segundo os autores, a partir da análise de Ítrio (Y) verifica-se se os valores de Cr e Y estão próximos. Em caso positivo, significa que o cromo presente é de origem geológica; porém se a correlação Cr e Y for dispersa, isso indica contaminação antrópica.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012) considera o solo como um atenuador da poluição, por possuir capacidade de depuração. No entanto, dependendo das características do solo e da natureza e concentração

do contaminante, esse papel do solo pode diminuir, ou mesmo, não fazer efeito (CETESB, 2013).

A CETESB apresenta uma tabela com valores orientadores de concentração de substâncias químicas no solo e na água subterrânea para servir como instrumento para prevenção, controle e gerenciamento de áreas contaminadas. No caso específico dos solos, os valores orientadores dependem do tipo de uso da área (residencial, agrícola e industrial). O valor de intervenção para o cromo total, por exemplo, no solo de áreas residenciais é de 300 mg kg⁻¹, enquanto que em áreas agrícolas é de 150 e nas industriais, 400 mg kg⁻¹. Para o Cr(VI), no entanto, os valores para intervenção são bem menores, sendo 3,2 mg kg⁻¹ nas áreas residenciais; 0,4 mg kg⁻¹ em áreas agrícolas e 10 mg kg⁻¹ para áreas industriais (CETESB, 2014).

De acordo com Alleoni *et al.* (2009) os metais pesados podem ser adsorvidos pelo solo de acordo com o teor de argila, matéria orgânica, pH e composição mineralógica.

Pugas (2007) também verificou a capacidade do solo em reter metais pesados, incluindo cromo, a partir de estudo realizado com lodo galvânico. A autora observou que um corpo hídrico, distante 30 metros do local de descarte do lodo, não foi contaminado por esses metais devido à retenção promovida pelo solo.

4.2. Caracterização das espécies de cromo

O cromo é um elemento químico presente na natureza, normalmente, na forma tri e hexavalente, ambas com características totalmente diferentes. Apesar dos estados de oxidação mais comuns encontrados do cromo serem o +3 e o +6, é possível encontrá-lo também sob as formas +4 e +5 (Hossner *et al.*, 1998).

O Cr(III) pode ser encontrado na composição de alguns minerais, como em cromita e goethita; é estável, pouco móvel em solos e águas e, em concentrações-traço, é considerado um nutriente essencial aos homens e animais (WHO, 2003). Uma pequena concentração de Cr(III) (menor que 1ppm) estimula o crescimento dos vegetais (Bonet *et al.*, 1991), mas se estiver em grandes quantidades pode ser prejudicial (Hossner *et al.*, 1998). Assim sendo, apesar de incomum, também é possível ocorrer a contaminação de plantas pelo excesso de Cr(III) disponível no solo. Segundo Gaughhofer (1985), em grandes quantidades, o cromo trivalente provoca clorose (perda ou diminuição da quantidade de clorofila), que diminui o crescimento das folhas e pode resultar no definhamento das plantas (Mertz, 1969).

O Cr(VI), no entanto, é prejudicial para os homens e animais em qualquer concentração (Katz & Salem, 1993). Também é comprovadamente 10 a 100 vezes mais tóxico que o Cr(III) e é altamente carcinogênico, mesmo quando inalado ou ingerido em baixas concentrações (Jamens, 1996). Além disso, é fortemente oxidante, muito solúvel e móvel podendo, portanto, se espalhar mais facilmente e atingir as águas subterrâneas (National Research Council, 1974; Davies *et al.*, 2002; Hawley *et al.*, 2004).

O comportamento oxidante do cromo é capaz de atravessar a membrana celular (Bartlett & James, 1988) e é bastante parecido com o do Urânio e Plutônio (Hossner *et al.*, 1998). Essas três espécies, mesmo com raio atômico diferentes, têm uma certa disposição a se ligar com os grupos funcionais com oxigênio (Garland *et al.*, 1983).

A forma de ocorrência do cromo entre os dois estados de oxidação depende de vários fatores que podem alterar as condições redox do meio como: pH, presença de determinados minerais contendo ferro ferroso e manganês, teor de matéria orgânica e atividade microbiana.

De forma geral, as reações redox do cromo são regidos por diversos fatores, dentre eles a aeração, a umidade do solo, presença de ferro, manganês, atividade microbiana, matéria orgânica, pH e disponibilidade de troca de cátions e ânions pelo solo (Banks *et al.*, 2006).

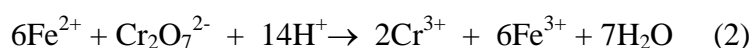
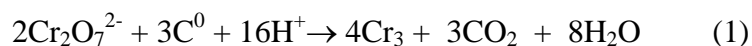
A capacidade de redução do cromo hexavalente para trivalente é favorecido com o aumento da umidade do solo, permanecendo as condições redox meio baixas, até que a água seja retirada (Banks *et al.*, 2006). Os autores destacam ainda que o cromo também pode sofrer hidrólise e precipitação, além de redução e oxidação.

4.3. Interação entre cromo e os constituintes do solo

As formas oxidadas de cromo (VI) são altamente solúveis e móveis por possuírem uma superfície negativamente carregada e, conseqüentemente, não serem absorvidos pelos minerais do solo; e as formas reduzidas (III) são pouco móveis e fortemente sorvidos pelo solo.

Ambas as formas de cromo (III e VI) podem interagir com os constituintes do solo e coexistirem em função das condições de Eh-pH (Gerth *et al.*, 1991). O comportamento do cromo também pode variar dependendo dos agentes complexantes encontrado no solo, como alguns minerais e a matéria orgânica (Bartlett & James, 1979). Por exemplo, a forma trivalente do cromo pode se tornar mais solúvel em pH menor que 5, ou ficar imóvel se estiver complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular (Bartlett & James, 1988).

Segundo Fendorf (1995), apesar do Cr(III) não ser perigoso, ele pode apresentar um risco equivalente ao do Cr(VI), já que em sistemas naturais tem se provado que os óxidos de manganês são os únicos capazes de oxidar este tipo de metal, passando do seu estado trivalente para o seu estado hexavalente. Por outro lado, o ânion cromato, uma das formas como o Cr(VI) ocorre, pode ser reduzido a Cr(III) pela matéria orgânica (1) e pelo ferro ferroso (2) (Schulte & Hoskins, 2012).



Dependendo das condições do meio, o Cr(III) também pode precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ e, ainda, formar quelatos com moléculas orgânicas (Hawley *et al.*, 2004). No entanto, como já foi dito, ele também pode reagir com alguns componentes do solo e ser oxidado a Cr(VI) na presença de óxidos de manganês, por exemplo, ou ainda pelo oxigênio em condições neutras a alcalinas (Richard & Bourg, 1991).

Baron *et al.* (1996) utilizaram técnicas de microscopia eletrônica e de difração de raios X no estudo de solos contaminados com soluções da indústria de cromação e identificaram dois precipitados de ferro e cromato distintos: $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ e $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eles concluíram que a formação desses minerais ocorreu em condições ácidas, uma vez que o pH da água subterrânea adjacente era de 2,3.

Olazabal *et al.* (1997) conduziram estudos sobre o equilíbrio de sistemas de Cr(VI)/Fe(III)/ H_2O utilizando espectroscopia de fotoelétrons de raios X para definir a estequiometria e as constantes de solubilidade dos precipitados formados em meios cujo pH variaram de 1 a 9. Os autores verificaram que sob condições ambientais e dependendo do pH, três precipitados se formam: FeOHCrO_4 (em intervalos de pH entre 1,5 e 2,5), $\text{FeOHCrO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ (em pH entre 2,5-3,5) e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (em pH maior que 3,5) (Figura 1). Os autores perceberam que a presença do íon cromato em meios com pH entre 1,5 e 3,5 afeta a solubilidade do ferro, induzindo à formação de precipitados de cromato/ferro.

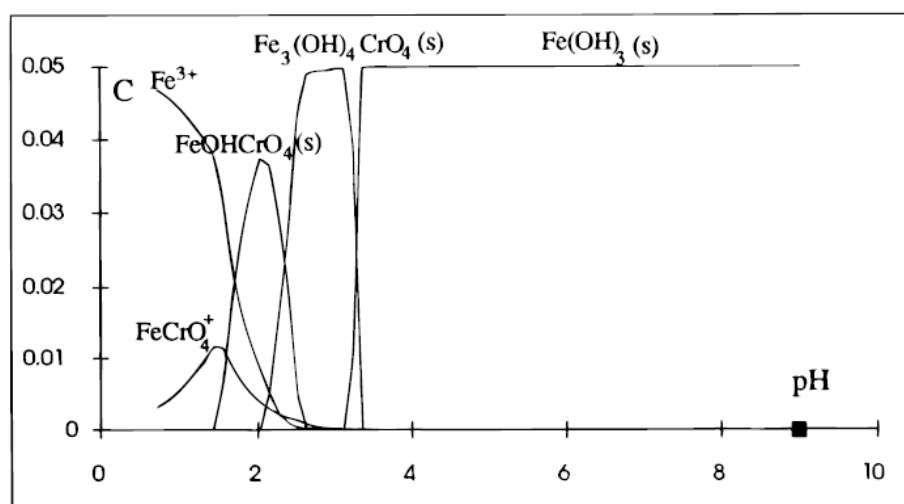


Figura 1 – Níveis de concentração de espécies de ferro (III) no sistema Cr(VI)/Fe(III)/H₂O encontradas nos experimentos de Olazabal *et al.* (1997).

A possibilidade de formar precipitados de cromato com os hidróxidos de ferro sob condições ambientais é de suma importância para o estudo de remediação de áreas contaminadas, uma vez que contribui com a diminuição do transporte do Cr(VI) e, conseqüentemente, com a sua dispersão.

Estudos sobre o comportamento redox da matéria orgânica de alguns tipos de metais têm tido importantes implicações, por estar relacionado com mecanismos de reação e grupos funcionais que participam na mobilização ou imobilização de uma variedade de metais com redox sensíveis, como o Fe(III) (Chen *et al.*, 2003).

O teor de óxido de manganês presente no solo deve ser levado em consideração, já que o mesmo pode reduzir a forma trivalente, e, prever o risco de especiação do cromo (Fendorf, 1995). Além disso, outros fatores superficiais podem influenciar neste processo de oxidação, sendo eles precipitação, adsorção, ou complexação orgânica. Segundo o autor, a matéria orgânica e os sulfetos de ferro agem como fortes agentes redutores do Cr(VI) no solo.

Portanto, técnicas de tratamento de solo contaminado visando a redução de Cr(VI) por matéria orgânica para permitir a imobilização deste metal pode promover uma rápida recuperação de áreas contaminadas (Gu & Chen, 2003).

Reações de sorção e complexação orgânica, são reações que imobilizam o Cr(VI), porém não alteram sua toxicidade, mas no entanto podem diminuir o risco deste íon se espalhar por grandes áreas. Os hidróxidos de Al e Fe do solo podem apresentar certa afinidade química com o Cr(VI), formando complexos com este íon nas esferas das superfícies desses compostos, por exemplo (Fendorf, 1995).

A matéria orgânica foi observada principalmente na redução das espécies de cromo hexavalente em solos, onde substâncias orgânicas não húmicas como carboidratos e proteínas também participaram na redução desta espécie de cromo (Banks, 2006). Além da matéria orgânica, o Fe(II) também é capaz de reduzir Cr(VI), com uma vantagem adicional de formar co-precipitados que estabilizam o cromo no solo (Fendorf, 1995).

Segundo Fendorf (1995) a adsorção do cromo(VI) na forma de cromatos no solo pode ocorrer nas superfícies dos minerais carregados positivamente - no caso particular dos óxidos de ferro e alumínio em pH de 2 a 7. No entanto, a presença de outros ânions no meio pode reduzir essa adsorção (que diminui com o aumento do pH do solo). Por outro lado, o autor ressalta que solos ricos em matéria orgânica (incluindo material orgânico insolúvel como ácidos ascórbicos e gálicos) são muito eficazes na redução deste metal, independentemente do pH em que ele se encontra. Ácidos carboxílicos e aminoácidos presentes em raízes podem aumentar a adsorção de cromo, onde uma vez assimilado pelas plantas é facilmente reduzido a Cr(III) (Fendorf, 1995).

Para verificar como alguns componentes do solo podem atuar na remoção de metais pesados é preciso analisar, portanto, a distribuição e a especiação de um metal no solo contaminado, por meio de ensaios específicos conhecidos como extração sequencial. Essa técnica se baseia, de forma geral, no fracionamento do material do solo em diferentes fases (troçável, ligado a carbonatos, redutível, oxidável e residual) e possibilita determinar a distribuição de metais pesados nos principais constituintes do solo.

4.4. Extração sequencial do solo

Técnicas de fracionamento de metais no solo e sedimentos como a extração sequencial, fornecem informações a respeito da distribuição desses elementos no solo, permitindo prever, também, o seu comportamento como, mobilidade e sua disponibilidade no meio (Quevauviller *et al.*, 1997).

Extração sequencial trata-se de série de extrações químicas realizadas numa mesma amostra de solo com diferentes soluções, permitindo prever a mobilidade dos metais estudados e trazer informações sobre seus processos dinâmicos (Pueyo *et al.*, 2008).

A extração normalmente é realizada em algumas etapas, sendo utilizadas primeiramente em soluções mais fracas (menos destrutivas) e, gradualmente, os extratores utilizados vão ficando mais agressivos e destrutivos (Asikainen & Nikolaidis, 1994).

A extração sequencial é baseada na evolução de uma série de soluções, onde cada tipo de solução é utilizado para a digestão de uma ligação em particular, liberando os elementos ligados a ela. Normalmente, estes métodos são utilizados para monitorar qualitativamente o potencial de biodisponibilidade do metal em resposta a mudanças do ambiente em que ele se encontra, embora essa disponibilidade e distribuição possa variar de solo para solo (Nyamangara, 1998). Porém, o mesmo método pode ser modificado conforme a necessidade de se estudar a dinâmica de determinados elementos traço do solo (Pueyo *et al.*, 2008).

Segundo Sánchez-Martín *et al.* (2007), a extração sequencial é uma técnica reconhecidamente importante para se obter informações sobre a origem, ou até mesmo o tipo de ocorrência, biodisponibilidade, mobilização e transporte de metais pesados no solo analisado.

No caso específico de Cr(VI), para determinar a sua concentração em uma matriz sólida, três critérios devem ser satisfeitos:

- 1) a solução de extração deve solubilizar todas as formas de Cr(VI);
- 2) as condições de extração não devem induzir a redução de Cr(VI) a Cr(III) e
- 3) o método não deve provocar a oxidação do Cr(III) a Cr(VI) (USEPA, 1996).

Existem vários métodos de extração sequencial de Cr(VI) testados na literatura, entre eles os mais comuns são o Método 3060A da Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (USEPA, 1996) e da Comissão Européia, o *Community Bureau of Reference* (BCR), composto por três etapas (Quevauviller, 2002).

O Método 3060A da USEPA descreve um processo de extração de Cr(VI) por digestão alcalina em solos, lamas, sedimentos, resíduos e outros materiais semelhantes. Para evitar que haja a redução de Cr(VI) ou a oxidação de Cr(III) durante a extração adiciona-se um tampão de fosfato com magnésio à solução alcalina. A quantificação de Cr(VI) é realizada por meio de técnica adequada como, por exemplo, colorimetria (Método 7196) utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS, ou cromatografia iônica (Método 7199); porém outras técnicas analíticas também podem ser utilizadas, tais como espectroscopia com plasma indutivamente acoplado (USEPA, 1996).

O Método da Comissão Européia (BCR) foi proposto desde 1993 (Sahuquillo *et al.*, 2003) para realizar a extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn de sedimentos em três etapas:

Etapa 1: determinam-se as fases trocável e carbonática, ou seja, as espécies solúveis em água e ácido;

Etapa 2: são as fases redutíveis, ou seja, as espécies associadas a óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês que são analisadas; e finalmente;

Etapa 3: corresponde ao fracionamento da fase oxidável, associada às espécies ligadas à matéria orgânica e sulfetos (Bavaresco, 2012).

Esse método tem sido utilizado não somente para sedimentos, mas também em solos contaminados com metais pesados.

4.5. Tratamento de solo contaminado com Cr(VI)

Para tratar e/ou atenuar a contaminação por Cr(VI) em solos, utiliza-se comumente o tratamento químico *in situ* baseado na injeção de reagentes redutores (Hawley *et al.*, 2004). No entanto, esse tipo de técnica possui a desvantagem de gerar subprodutos, ou até mesmo, contaminantes secundários.

Uma técnica alternativa e mais sustentável de tratamento de solos é a fitorremediação, que utiliza plantas e micro-organismos vivos para descontaminar a água e o solo (Pires *et al.*, 2003). A vantagem de se utilizar essa técnica consiste em seu baixo custo e eficiência para determinados contaminantes, além de não gerar contaminantes secundários, mas a desvantagem é a dependência da biodisponibilidade do metal para a planta (Perkovich, 1996).

A fitorremediação é uma técnica ambientalmente correta que depende exclusivamente da capacidade dos vegetais acumularem o metal pesado, e vem sendo utilizada para atenuar áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos industriais (Kumar *et al.*, 1995). Tem como princípio utilizar um conjunto de fatores: plantas, microorganismos e matéria orgânica para tentar remover ou imobilizar os contaminantes presentes no meio (Accioly & Siqueira, 2000).

Existe a possibilidade das plantas absorverem tanto o Cr(III) como o Cr(VI), porém como o Cr(VI) é mais móvel, normalmente é mais facilmente transportado para os vegetais (Mortvedt & Giordano, 1975).

No entanto, o tipo de oxidação do cromo e o pH do meio podem influenciar diretamente a sua disponibilidade para as plantas. A proporção de absorção vai depender do tipo de solo, pH do meio, presença de ligantes competitivos (fosfato), disponibilidade de ligações com substâncias coloidais, que ao formar complexos com o cromo, menor será a sua solubilidade (Hossner *et al.*, 1998).

A contaminação do cromo nos vegetais já foi discutida em diversos trabalhos, que apontaram apresentar efeito tóxico direto nas raízes e indireto nas folhas (Mukherji & Roy, 1978).

Uma vez que os vegetais normalmente apresentam clorose ao entrarem em contato com o cromo (Turnes e Rust, 1971), algumas pesquisas vêm indicando que o uso de mudas de certas plantas podem ser ótimos indicadores de toxicidade do cromo no solo (Sharma *et al.*, 1995; Pandey, 2008). Assim sendo, no estudo de Bartlett & James (1979) constatou-se que as mudas de alfafa, mostarda e cevada eram danificadas pela toxicidade do cromo.

A absorção do Cr(VI) pelos vegetais acontece de forma ativa, enquanto que do Cr(III) ocorre de forma passiva (Skeffington *et al.*, 1976). Absorção passiva é a difusão do íon na solução até a entrada na raiz, já a absorção ativa requer energia metabólica do vegetal e vai contra um gradiente químico (Kabata-Pendias, 2000).

Alguns estudos mostraram, por outro lado, a eficiência do uso de alguns vegetais para reduzir o Cr(VI), tais como arroz branco que, dependendo do pH e da concentração inicial de Cr(VI), é capaz de reduzi-lo a Cr(III) (Oliveira *et al.*, 2005). No estudo de Sinha *et al.* (2005) foi adicionado de 1 a 5 ppm de Cr total na forma biodisponível – Cr(III) e Cr(VI) - em diferentes espécies, e notou-se que apenas em solução de 5 ppm de cromo a planta apresentou sintomas de toxicidade, os mesmos encontrados em cevada, milho e aveia.

O cromo também pode afetar diretamente os processos metabólicos dos vegetais, como diminuir a taxa de germinação e a produção de sementes (Sharma *et al.*, 1995), muitas vezes, ocasionando clorose diminuição na fotossíntese e morte da planta (Scoccianti *et al.*, 2006).

O Cr(III) e o (VI) são, por sua vez, absorvidos de formas distintas pelas plantas Skeffington *et al.* (1976) utilizaram inibidores metabólitos nos vegetais e perceberam que a absorção de Cr(VI) aumentava; já a absorção de Cr(III) não foi afetada, uma vez que ocorre principalmente nas raízes por osmose. Quando o vegetal entrou em contato direto com o cromo hexavalente, os autores notaram uma diminuição no rendimento fisiológico e a inibição de atividades enzimáticas e metabólitos (Shanker *et al.*, 2005).

Mesmo que existam mecanismos para diminuir a concentração do Cr(VI) no solo, o ideal é que os estabelecimentos que utilizam Cr(VI) em seus processos, evitem a contaminação utilizando-se monitoramento constante da qualidade do solo e da água em seu entorno. Nesse aspecto, o monitoramento do solo e da água subterrânea são excelentes indicadores do aumento ou não de determinados contaminantes.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Material

O solo escolhido para o estudo foi o Latossolo, que juntamente com os Argilossolos correspondem às duas categorias que predominam no Estado de São Paulo - aproximadamente 40% do Estado de São Paulo (Oliveira, 1999) e 31,9% do território brasileiro (Embrapa, 2006).

O perfil do solo estudado foi descrito em um corte de barranco localizado no Km 153 da Rodovia Luiz de Queiroz do município de Piracicaba (SP) (Figura 2a). A descrição morfológica do perfil de LV (Figura 2b) foi realizada com auxílio do *Munsell Soil Color Charts*, seguindo a metodologia de Santos *et al.* (2005).

O solo foi classificado até o segundo nível categórico, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Embrapa, 2006), tendo sido identificado como Latossolo Vermelho, onde foi encontrado 6 horizontes e uma coloração bruno avermelhado escuro e vermelho escuro.

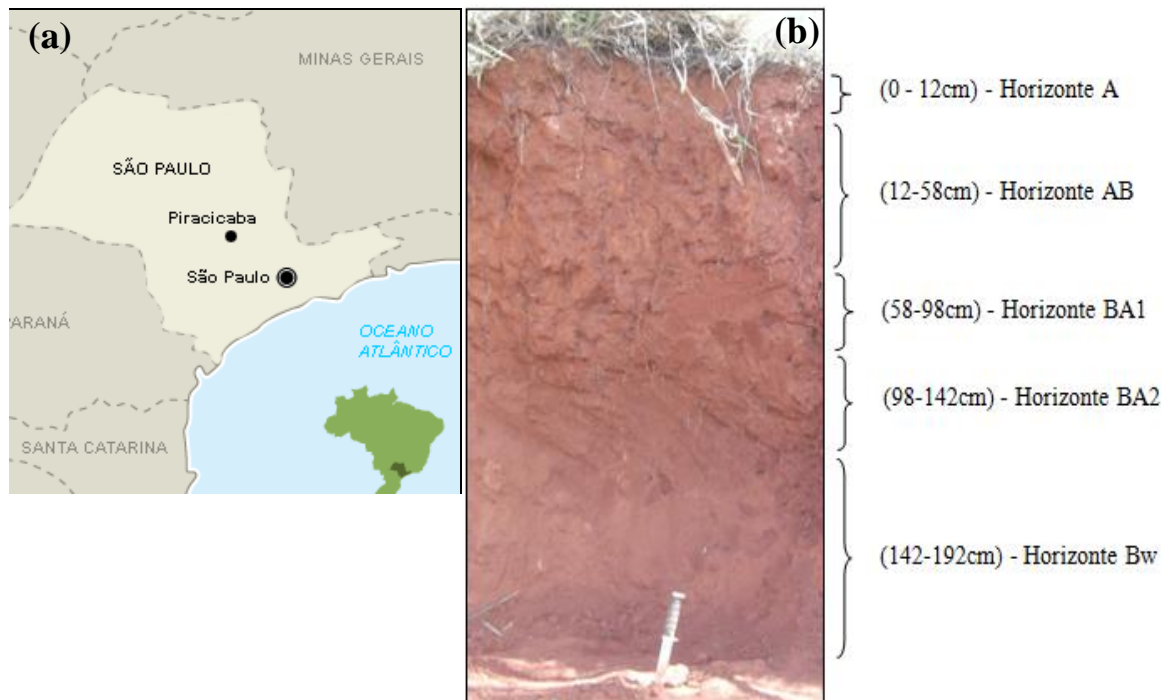


Figura 2: (a) Localização do município de Piracicaba (SP) (fonte: uol) e (b) foto do perfil do solo analisado.

A descrição detalhada de cada horizonte observado no perfil do solo estudado encontra-se a seguir:

Horizonte A: 0-12cm; bruno – avermelhado - escuro (2.5YR 3/4, seca; 2.5YR 3/3 úmida); muito argilosa; forte grande granular; ligeiramente dura, friável, muito plástica e muito pegajosa; transição abrupta e ondulada.

Horizonte AB: 12-58 cm; entre bruno - avermelhado - escuro (2.5YR 3/4) e bruno - avermelhado (2,5YR4/4; seca), bruno – avermelhado – escuro (2.5YR 2.5/4, úmida); forte grande blocos subangulares; ligeiramente dura, friável, muito plástica e muito pegajosa; transição clara e ondulada.

Horizonte BA1 (compactado): 58-98 cm; vermelho – escuro (2.5YR 3/6, seca), bruno – avermelhado - escuro (2.5YR 3/4, úmida); maciço, localmente com estrutura fraca média e em blocos subangulares; muito plástica e muito pegajosa; transição clara e ondulada.

Horizonte BA2 (pouco compactado): 98-142cm; vermelho – escuro (2.5YR 3/6, seca), bruno – avermelhado – escuro (2.5YR 2.5/4, úmida); predominantemente maciça, localmente com estrutura fraca média e em blocos subangulares (em maior quantidade que o horizonte sobrejacente); muito argilosa; dura, friável, muito plástica e muito pegajosa; transição gradual e ondulada.

Horizonte Bw: 142-192+: vermelho - escuro (2.5YR 3/6, seca), bruno – avermelhado – escuro (2.5YR 2.5/4, úmida); forte, muita pequena, granular (microagregada); muito argilosa; muito plástica; muito pegajosa.

Observações: presença de muitas raízes finas e fasciculadas no horizonte A; finas a médias e comuns no AB; finas a médias e comuns no BA1; finas e raras BA2 e Bw.

As amostras de solo utilizadas nesse estudo foram coletadas no horizonte A do perfil analisado. A escolha desse horizonte se deve ao fato de englobar a rizosfera e, portanto, corresponder ao local onde ocorre maior interação entre os componentes do solo e as plantas. Sendo assim, a caracterização desse meio torna-se importante para analisar o potencial impacto causado pela presença do cromo no solo para as plantas.

A etapa de coleta do solo (que foi denominado de LV) foi realizada em setembro de 2013 e, com auxílio de um rastelo, retirou-se primeiro a vegetação da superfície e, em seguida, coletou-se cerca de 20 kg de solo com uma colher de pedreiro.

No laboratório de Geologia Ambiental e Ciência do Solo da Universidade Federal de São Paulo (Unifesp) - Campus Diadema, as amostras de solo foram dispostas em bandejas

plásticas para secagem à temperatura ambiente durante 7 dias e, em seguida, em estufa a 50°C, durante 24 horas. Depois de secas, as amostras de solo foram esboroadas e peneiradas (peneira de malha 2 mm) com a finalidade de se retirar as partículas maiores presentes no LV, assim como folhas, raízes e sementes.

Por fim, para serem caracterizadas e utilizadas nos ensaios experimentais, essas amostras foram quarteadas pelo método da pilha alongada (Goes *et al.*, 2004). Nesse método o solo é distribuído ao longo de uma pilha de aproximadamente 50 cm de comprimento. Em seguida, retira-se uma porção de cada extremidade e despeja-se novamente na pilha, a fim de garantir a homogeneidade da amostra em toda a extensão da pilha. A amostra é particionada de acordo com a massa a ser utilizada em cada teste.

5.2. Métodos

Para estudar a interação dos componentes do LV com Cr(III) e (VI), o trabalho foi dividido em três etapas. A primeira consistiu em caracterizar o solo, a segunda, na realização de testes experimentais de remoção de cromo pelo solo e minerais de ferro sintetizados e, a terceira no teste de fitorremediação.

O fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho encontra-se esquematizado na figura 3.

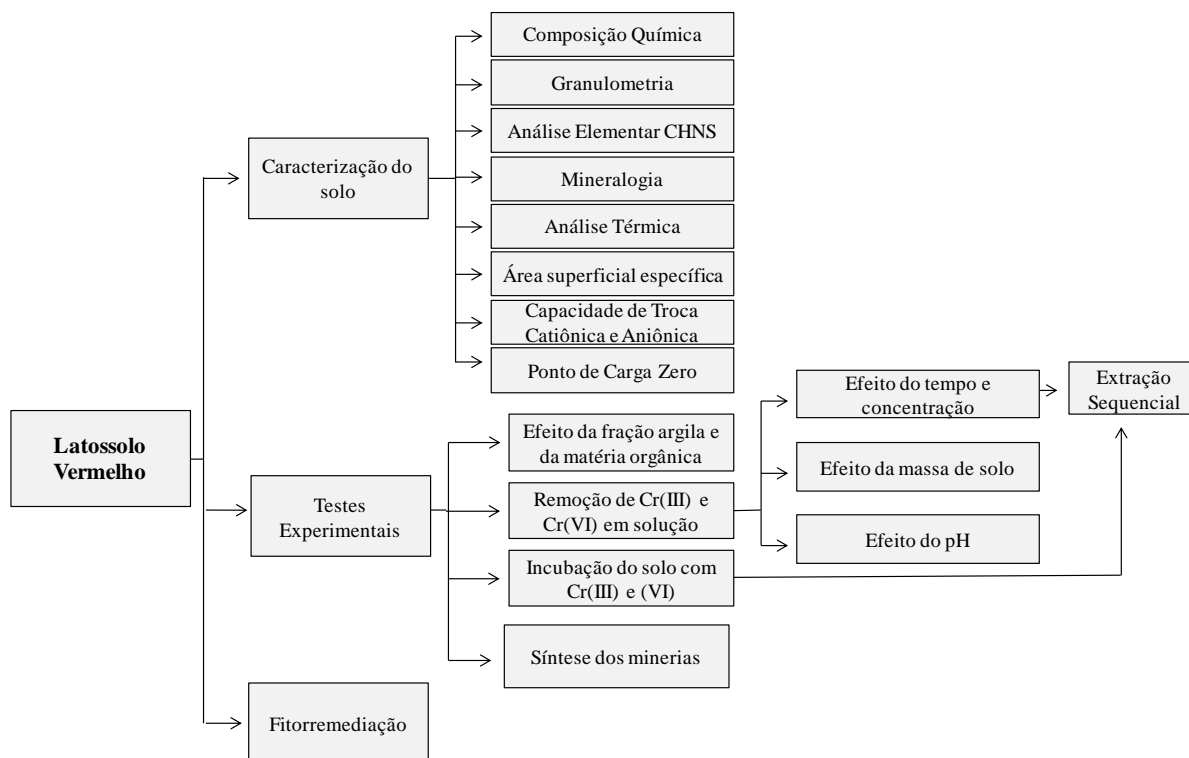


Figura 3: Fluxograma das atividades realizadas.

5.2.1. Caracterização do solo

Nessa etapa do trabalho, o solo (LV) foi caracterizado química, física e mineralogicamente. Foram analisadas algumas propriedades como: capacidade de troca catiônica e aniônica, ponto de carga zero, comportamento térmico, dentre outras que serão descritas a seguir.

- *Composição Química*

A análise química do solo foi realizada por meio de fluorescência de raios X (FRX), no equipamento Axios Advanced da PANalytical do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT/USP).

Os principais parâmetros físico-químicos e químicos de fertilidade do solo também foram analisados por diferentes técnicas e realizados pelo Laboratório de Análise de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico de Campinas (IAC). Foram determinados os seguintes parâmetros no solo (LV):

-Matéria Orgânica (MO), pelo método colorimétrico por extração com dicromato de sódio e determinação por colorimetria;

-Potencial hidrogeniônico (pH), em CaCl_2 e determinação por potenciometria;

-Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg), com extrator resina de troca iônica e determinação de P por colorimetria (método do azul de molibdênio), K por fotometria de chama e Ca e Mg por espectrofotometria de Absorção Atômica;

-Acidez potencial ou total (H+Al), com solução tampão SMP e determinação por potenciometria;

-Soma de base (SB), por cálculo: $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K}$;

-Capacidade de troca de cátions (CTC), por cálculo de $\text{SB} + (\text{H} + \text{Al})$;

-Saturação por bases a pH 7 (V%), calculada por: $V\% = (\text{SB} \times 100) / \text{CTC}$.

- *Granulometria*

A granulometria do solo estudado foi analisada pelo método da pipeta (Kiehl, 1979; USDA, 1996; EMBRAPA, 2011) no Laboratório de Física do Solo do Instituto Agronômico de Campinas (IAC). Nesse método são adicionados 10 mL de solução dispersante (hexametáfosfato e hidróxido de sódio) em 20 g de amostra e transferidos para um recipiente com 250 mL de água deionizada. A mistura permanece em agitação constante de 200 rpm durante 24 horas e, posteriormente, é transferida para uma proveta de 1000mL e agitada

durante 30 s. A solução sedimenta e, utilizando a Lei de Stokes, calcula-se o tempo necessário para pipetar as amostras, devendo-se pipetar 10 mL da fração argila e outros 10 mL para determinar a fração silte. Os béqueres (previamente pesados) contendo cada fração de solo são levados para a estufa a 110°C durante 24 horas e, em seguida, determinam-se as respectivas massas. A partir desses dados calcula-se o teor de argila, silte e areia do solo.

- Análise Elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio do solo estudado foram determinados no analisador elementar da Thermo Electron Corporation, modelo Flash EA 1112 do NATEP da Unifesp - Campus Diadema.

O teor de carbono obtido por essa análise pode ser usado para inferir a quantidade de matéria orgânica presente no solo, multiplicando-o pelo valor de 1,724. Esse valor é o resultado da divisão de 100/58, considerando 100 o total de carbono presente na matéria orgânica humificada e o 58 valor corresponde à média de carbono existente (Kiehl, 1979).

- Composição Mineralógica por Difratomia de Raios X (DRX)

A análise de DRX tem por objetivo determinar os minerais presentes na amostra do solo estudado. Esta análise foi realizada no Núcleo de Apoio Técnico ao Ensino, Pesquisa e Extensão (NATEP) da Universidade Federal de São Paulo (Unifesp), Campus Diadema, no equipamento D8-Advanced/Bruker com radiação $\text{CuK}\alpha$ e λ igual a 1,5405 Å. O intervalo angular 2θ escolhido foi de 2° a 65°, com passo de 0,020° e tempo de contagem de 28 s/ passo.

- Análise Térmica

Essa análise permitiu obter as curvas termogravimétricas (TG/DTG) e termodiferencial (ATD) do solo, e foi realizada no equipamento DTG 60-H (Shimadzu) do Núcleo de Apoio Técnico de Ensino e Pesquisa – Campus Diadema (NATEP). As condições de análise foram: razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ (25°C a 900°C), atmosfera de nitrogênio (N₂) e vazão do gás de arraste de 50 mL min⁻¹.

- Área Superficial Específica (S_{BET})

A área superficial específica do solo estudado foi determinada por meio de técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Os equipamentos utilizados para preparação e análise da amostra foram, respectivamente, o VacPrep 061 e o Gemini III 2375. No ensaio de adsorção utilizou-se o gás N₂ sob uma

temperatura de 77 K. A amostra foi submetida a vácuo (100 µm de Hg) e recebeu tratamento térmico por 15 horas (200 °C). Essa análise foi realizada no NATEP da Unifesp/Campus Diadema.

- *Capacidade de Troca Catiônica e Aniônica (CTC/CTA)*

As cargas positivas ou negativas, presentes nas partículas dos solos são responsáveis pela retenção de cátions ou ânions contidos no meio. Este fenômeno pode ser chamado de troca iônica (podendo ser catiônica ou aniônica) ou adsorção (Lopes *et al.*, 1991).

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada pelo método proposto por Hesse (1971). Esse parâmetro foi determinado colocando-se 1g de amostra seca de LV em contato com 50 mL de solução de $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_3$ (1mol L^{-1} a pH 8,2). A mistura foi agitada durante 2 horas à temperatura ambiente e, em seguida, centrifugada para a retirada do sobrenadante. Posteriormente, a amostra foi lavada com 20 mL de água destilada e com álcool etílico antes de adicionar 50 mL de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3$ (1mol L^{-1} a pH 7). Após agitação por mais 2 horas à temperatura ambiente, recolheu-se o sobrenadante para realizar a leitura do Na^+ deslocado utilizando-se em um fotômetro de chama (DM62/Digimed).

A determinação da Capacidade de Troca Aniônica (CTA) se baseou no método proposto por Wada & Okamura (1977 *apud* Pansu & Gautheyrou, 2006), porém algumas etapas e soluções foram alteradas a fim de se adaptar às condições desse estudo. Nessa análise, adicionou-se a 1 g de solo, 50 mL de solução de fosfato de potássio (1mol L^{-1}). Após agitação por 1 hora à temperatura ambiente, a mistura foi centrifugada/filtrada. Em seguida adicionou-se 50 mL de cloreto de amônio (1mol L^{-1}) e o fosfato deslocado na solução foi determinado pelo método espectrofotométrico (H183215/Hanna Instruments). A determinação da CTC e da CTA ocorreu no Laboratório de Geologia Ambiental da Unifesp - Campus Diadema.

- *Ponto de Carga Zero (PCZ)*

O PCZ corresponde ao valor de pH em que a carga elétrica da superfície de uma partícula é nula (Raij, 1973).

Quando pH do solo se encontra abaixo do PCZ, há predomínio de cargas positivas na superfície coloidal. No entanto, estando o pH do solo acima do PCZ, há predomínio de cargas negativas no sistema (Aleoni *et al.*, 2009).

Esse parâmetro foi determinado utilizando o método proposto por Camargo *et al.* (2009), onde as amostras de solo são tratadas inicialmente com HCl ($0,01\text{mol L}^{-1}$) e colocadas

em 13 béqueres: em sete deles adiciona-se HCl $0,1\text{mol L}^{-1}$, variando o volume de 0,5 mL em 0,5 mL, e nos seis béqueres restantes adiciona-se NaOH $0,1\text{mol L}^{-1}$, também aumentando o volume progressivamente. Em todos os béqueres adiciona-se CaCl_2 ($0,1\text{mol L}^{-1}$) e água destilada até completar 20 mL de volume e, enfim, são lidos os valores de pH de cada mistura, após 4 dias de reação ($\text{pH}_{0,002}$). Posteriormente, adiciona-se 0,5 mL de CaCl_2 (mol L^{-1}) e, após 3 horas de agitação, lê-se novamente o pH ($\text{pH}_{0,05}$). Quando se projeta os valores de $\text{pH}_{0,002}$ na abscissa e ΔpH ($\text{H}_{0,05}-\text{pH}_{0,002}$) na ordenada, o PCZ é obtido no ponto em que a reta resultante cruza a abscissa (Camargo *et al.*, 2009).

5.2.2. Trabalhos Experimentais

5.2.2.1. Remoção de Cr(III) e Cr(VI) em solução

Esse experimento teve a finalidade de estudar a eficiência do solo em remover o cromo da solução e analisar o efeito de algumas variáveis como tempo, concentração de cromo(III) e (VI) em solução, massa de solo e pH.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Geologia Ambiental e Ciência do Solo à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). As soluções de Cr(III) e (VI) foram preparadas a partir de sais de grau analítico de $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, respectivamente.

Esses testes consistiram basicamente em transferir 1g de solo em tubo de centrífuga de polipropileno (falcon) de 50 mL de capacidade, e adicionar 50 mL de solução de Cr(III) e (VI) separadamente. Em seguida as amostras foram agitadas no agitador tipo Wagner e, após os períodos estipulados, as soluções foram centrifugadas (Centrífuga Microprocessada da Quimis) e analisadas quimicamente.

- Efeito do tempo e da concentração

Para analisar o efeito da variação da concentração de Cr(III) na solução foram preparadas soluções com 5 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1} de Cr(III). As misturas dessas soluções com o solo foram mantidas sob agitação durante 24h, antes de serem analisadas quimicamente. Na análise do efeito do tempo utilizou-se somente uma solução com 10 mg L^{-1} de Cr(III) e o tempo de contato variou de 0,5 a 24 horas.

Quanto aos testes com Cr(VI), também foram utilizadas soluções de 5, 15 e 30 mg L^{-1} de Cr(VI). No entanto, o tempo de contato utilizado no teste teve que ser aumentado (1 a 30

dias). A escolha desses períodos se baseou em testes anteriores, que revelaram que em menos de 24h não ocorre a remoção de Cr(VI) em solução pelo solo estudado.

- Efeito da massa de solo

Para verificar a capacidade do solo em reduzir o Cr(VI) a (III), esse teste foi realizado apenas com Cr(VI). Foram preparadas misturas contendo de 1 a 4 g de LV e 50 mL de solução contendo 30 mg L⁻¹ de Cr(VI). As misturas foram mantidas sob agitação por 24 horas e, após sua centrifugação, procedeu-se à leitura do teor de Cr(VI) na solução. Os valores de pH e Eh de cada mistura foram monitorados durante o experimento no equipamento de bancada HI2221 da marca Hanna Instruments.

- Efeito do pH

Esse teste também foi realizado somente com Cr(VI), a fim de analisar o efeito do pH na capacidade do solo em reter e ou reduzir esse íon. Foram preparadas soluções com 30 mg L⁻¹ de Cr(VI) com o pH variando de 2 a 6, cujo ajuste foi realizado com adição de HCl ou NH₄OH. Misturas de 1 g de LV e 50 mL de cada solução foram mantidas sob agitação por 24 horas. Após centrifugação determinou-se a concentração de Cr(VI) no sobrenadante.

As amostras obtidas nesse teste foram analisadas por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para serem comparadas com a amostra de solo *in natura*. Essa análise foi realizada no NATEP (Unifesp – Campus Diadema) no equipamento IR-Prestige 21/Shimadzu, na faixa espectral 400 a 4000 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ e analisadas em pastilhas de KBr.

- Efeito da fração argila e matéria orgânica do solo

Uma vez que os minerais constituintes da fração argila do solo são considerados os principais agentes controladores das propriedades físicas e químicas do meio, essa fração (< 2µm) foi separada por centrifugação após a etapa de dispersão do solo com solução diluída de Na₂CO₃.

Para obter a fração de argila isenta de matéria orgânica, o solo foi tratado conforme metodologia adotada por Anderson (1963). Nesse método mistura-se quantidade requerida de solo com 60 mL da solução-tampão de acetato de sódio em banho-maria em média de 50°C e, em seguida, acrescenta-se de 5 a 10 mL de H₂O₂ na suspensão (por diversas vezes até não se observar mais a reação com a matéria orgânica). O solo tratado é, enfim, separado do

sobrenadante com auxílio de centrífuga. Essa amostra foi caracterizada por DRX e FTIR e foram comparadas com o solo *in natura* total.

Para verificar se os minerais ou a matéria orgânica presentes na fração argila do solo são os principais componentes responsáveis pela remoção de Cr(VI) pelo solo, amostras dessas frações foram utilizadas em testes de batelada. Nesses ensaios adicionou-se 40 mL de solução de 10 mg L⁻¹ de Cr(VI) a 0,5 g de cada amostra (solo total, fração argila com e sem matéria orgânica). As misturas foram agitadas e mantidas em contato durante 24 horas e, após filtragem, a concentração residual de Cr(VI) no filtrado foi determinada.

- *Extração sequencial do solo saturado com cromo*

Dentre os diversos métodos de extração sequencial testados na literatura, escolheu-se o da Comissão Européia, *Community Bureau of Reference* (BCR) (Quevauviller, 2002) por ser comumente empregado em estudos de solos e sedimentos contaminados com cromo. Nesse teste foram utilizados, os solos utilizados nos experimentos que removeram Cr(VI) e (III) em solução na etapa de análise de efeito da concentração (30 mg L⁻¹).

A extração pelo método BCR foi realizado no laboratório de Geologia Ambiental e Ciência do Solo (Unifesp) - Campus Diadema) e contempla 3 etapas:

Etapa 1 (associada às fases trocáveis e carbonatos): extração com 40 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹ por 16 h, à temperatura ambiente.

Etapa 2 (associada à fase redutível - óxidos e hidróxidos de ferro e manganês): extração com 40 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹, com ajuste de pH para 2, com solução de 2 mol L⁻¹ de HNO₃, sob agitação por 16 h, à temperatura ambiente.

Etapa 3 (associada à fase oxidável - matéria orgânica e sulfetos): tratamento com peróxido de hidrogênio 30%, à temperatura de 85 °C e solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹, com pH corrigido para 2 com solução de HNO₃ e agitado por 16 horas à temperatura ambiente.

A fase residual foi obtida pela diferença da concentração de cromo inserido inicialmente no sistema e a soma das três fases. As soluções obtidas em cada fase de extração foram centrifugadas e separadas para análise de cromo total.

5.2.2.2. Teste de incubação do solo com Cr(III) e (VI)

Esse teste permitiu simular a contaminação do cromo no solo através da disposição de solução contendo 300 mg L⁻¹ de Cr(III) e (VI) e em diferentes tempos de contato (5, 10 e 30

dias). Em recipientes plásticos foram adicionados 100 g de solo e, separadamente, sais de Cr(III) e (VI) diluídos em 40 mL de água destilada (volume correspondente à capacidade de campo determinado para a amostra de LV).

As condições de capacidade de campo, que corresponde à quantidade de água necessária para preencher todos os poros do solo, foram mantidas em todos os sistemas ao longo do teste (até 30 dias).

Um sistema contendo apenas solo, também mantido sob condições de capacidade de campo serviu como referência.

Em períodos pré-determinados de 5, 10 e 30 dias, alíquotas dos solos incubados foram retiradas para realizar a extração sequencial pelo método BCR.

Uma vez que o método BCR analisa apenas os teores de cromo total, utilizou-se também o método 3060 da USEPA (1992a) para determinar o cromo hexavalente das fases solúveis, adsorvidas e precipitadas no sistema.

As amostras de solo obtidas no final do teste de incubação também foram analisadas por DRX e FTIR, a fim de verificar, respectivamente, a formação de novas fases sólidas e as formas de ligações ocorridas entre o cromo e os componentes do solo.

5.2.2.3. Síntese de Minerais

Uma vez que o solo estudado se caracteriza por apresentar minerais de óxidos e oxihidróxidos de ferro e, segundo vários autores como Netto (2001), Oliveira *et al.* (2007), Kaur (2009), Mishra (2012) e Haféz (2012), eles são capazes de remover metais pesados como o Cr(VI), realizou-se a síntese de goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e hematita (Fe_2O_3) a fim de verificar o seu comportamento na remoção de Cr(VI).

Para a síntese de goethita utilizou-se o método proposto por Schertmann & Cornell (1996). Nesse método mistura-se 100 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}) à 180 mL de KOH (5 mol L^{-1}), avolumando-se para 2 L com água destilada. Essa solução é levada à estufa à 70°C por 60 horas. Após esse período, a solução é resfriada à temperatura ambiente e filtrada. Os sólidos retidos no filtro são lavados com água destilada até total remoção de NO_3^- (verificado através do teste com difenilamina dissolvida em ácido sulfúrico). O sólido é, em seguida, seco em estufa à 40°C por 48 horas. Essa metodologia permite a obtenção de cerca de 9 g de goethita.

A síntese da hematita foi obtida a partir do método apresentado por Pansu & Gautheyrou (2006). Preparou-se uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}), e precipitou-se os sólidos de ferro com NH_4OH à 60°C (48 horas). A solução foi filtrada e lavada com água destilada até ausência de cloreto (verificada pelo teste com AgNO_3). O sólido obtido foi aquecido à 500°C por 1 hora em forno mufla.

Os dois minerais sintéticos obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LCT/USP Stereoscan (S440 LEO) e, por difratometria de raios X (DRX) no NATEP (Unifesp - Campus Diadema) no equipamento D8–Advanced/Bruker sob condições de radiação $\text{CuK}\alpha$ e λ igual a $1,5405 \text{ \AA}$, intervalo angular 2θ de 2° a 65° , com passo de $0,020^\circ$ e tempo de contagem de 28 s/passos.

- Remoção de Cr(VI) pelos minerais sintetizados

Para verificar a capacidade dos minerais sintetizados em remover o cromo (VI) em solução, foi realizado o mesmo procedimento do teste em batelada (item 5.2.2.1). Foi pesado 1 g dos minerais sintetizados e transferidos para tubo falcon. Em seguida, adicionou-se 50 mL das soluções de 5, 15 e 30 mg L^{-1} de Cr(VI) e as misturas foram agitadas por 24 horas e centrifugadas para análise do teor de Cr(VI) no sobrenadante.

5.2.3. Métodos Analíticos

A concentração de Cr(VI) de todas as soluções foi determinada segundo o método 7196 da USEPA (1992b), que utiliza a técnica de espectrofotometria, após a reação da solução de 1,5-difenilcarbazida e ácido sulfúrico. Utilizou-se o espectrofotômetro da Genesys/Thermo Scientific sob o comprimento de onda de 543 nm, do laboratório de Geologia Ambiental e Ciência do Solo da Unifesp – Campus Diadema. Nessa análise, o valor obtido foi lido em absorbância e, posteriormente transformado em concentração, a partir da curva de calibração obtida pelo equipamento utilizado.

A análise de Cr total das soluções foi realizada por espectrometria de absorção atômica da Thermo Scientific, modelo ICE 3000 do laboratório da Saint Gobain em São Paulo (SP). Os valores de Cr(III) foram obtidos a partir da diferença dos valores entre Cr(total) e Cr(VI).

A quantidade de cromo adsorvida pelo LV foi determinada a partir da equação (3) e a eficiência de remoção (%) foi calculada pela equação (4).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

Sendo que Q_e corresponde ao total de Cr adsorvido (mg g^{-1}); C_0 e C_e são as concentrações inicial e final (mg L^{-1}); V é o volume (L) da solução, e m é a massa de LV (g).

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde E corresponde a eficiência (%) e C_0 e C_e são as concentrações inicial e em equilíbrio (mg L^{-1}).

A determinação de cromo total das soluções obtidas nas etapas de extração sequencial foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no aparelho Spectro/Arcos da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP).

O teor de cromo dos solos que passaram por extração sequencial também foi determinado por ICP-OES, após sua abertura por digestão ácida em microondas. Essa análise foi realizada na Central Analítica do IQ/USP.

5.3. Teste de fitorremediação

Esse ensaio de fitorremediação foi realizado em parceria com a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Campus de Sorocaba (Unesp) para verificar a possibilidade do uso de plantas na remediação de solos contaminados com Cr(VI).

Nesse teste selecionou-se uma espécie vegetal comum em ambiente antrópico e de fácil propagação popularmente conhecida como "maria sem vergonha" e, cientificamente denominada de *Impatiens walleriana* Hook. f. (eudicotiledônea) para avaliar o potencial fitorremediador de cromo (Figura 4).

Impatiens walleriana é uma das 1000 espécies da família Balsaminaceae, pertencendo ao maior gênero de plantas com flores (Janssens *et al.*, 2009). É uma herbácea ornamental (Maciel, 2011) originária de diversas regiões do mundo (Yuan *et al.*, 2011). Apresenta porte de 20 a 60 cm de altura e produz flores com cinco pétalas das mais variadas cores, sendo vermelha, rosa e branca as mais comuns (Armitage, 1994). Por ser pouco exigente, a espécie se reproduz em quase todos os locais onde caem suas sementes, produzidas em um fruto tipo cápsula. *Impatiens walleriana* é uma espécie muito utilizada em jardim, sendo que produtores dessas cultivares tem desenvolvido plantas compactas, bem ramificadas e com diferentes colorações de flores (Armitage, 1994).

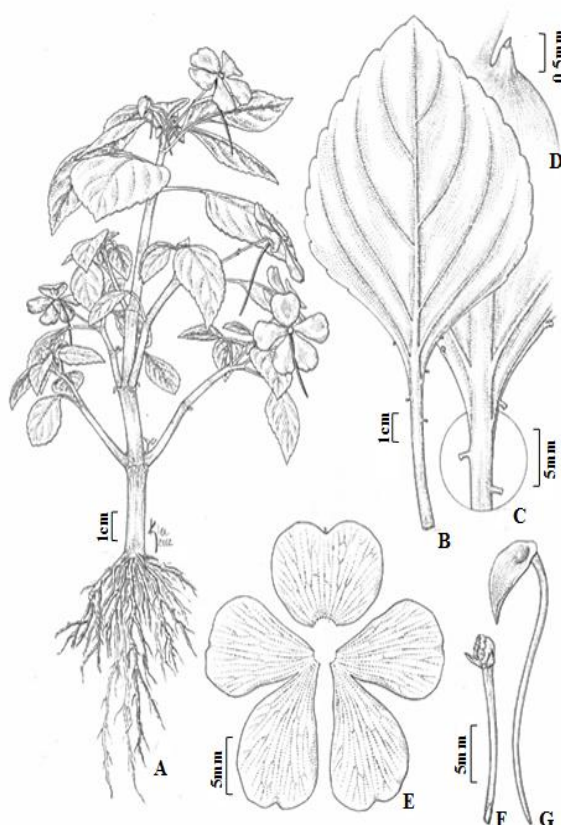


Figura 4 – *Impatiens walleriana* e suas estruturas. A - Hábito. B - Face abaxial da folha ovada-lanceolada com margem crenada-serreada e venação penínérvea. C - Pecíolo provido de esparsos nectários extraflorais. D - Esporão delgado. E - Pétalas anterior e lateral. F - Estame com antera evidente. G - Sépala posterior (Campos *et al.*, 2014).

A *I. walleriana* é eficaz na remoção de metais de solos contaminados por resíduos sólidos, apresentando bioacumulação de metais como cobre, zinco, cromo e níquel (Schenato *et al.*, 2008). Essa espécie também é capaz de acumular mercúrio, apresentando uma maior concentração nas folhas do que nas flores e caules (Pant *et al.*, 2011), zinco (Torrecilha *et al.*, 2013) e cádmio (Lin *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2012).

O experimento teve caráter qualitativo e foi conduzido em condições de casa de vegetação (estufa) com mudas de 25 dias. O delineamento experimental adotado foi o de bloco ao acaso, com três repetições. Nesse teste adicionou-se 1 mL de solução de cromo(VI) com concentrações que variaram de zero a 300 mg L⁻¹ (0; 15; 30; 60; 120; 180 e 300 mg L⁻¹) aplicadas diretamente no solo por 15 dias.

Ao final do teste, avaliou-se a massa da matéria seca obtida por meio de pesagem do material colhido da planta (folhas, caules e raízes), seco em estufa de circulação forçada (70 °C) por 72 horas. Para a determinação do cromo total, utilizou-se o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (Varian).

Os dados foram analisados quanto à homogeneidade da variância e normalidade. Para construção das curvas de dose-resposta foi utilizado Origin 9.0. A curva dose-resposta teve os

dados ajustados ao modelo de regressão não linear do tipo logístico. A equação matemática adotada que relaciona a resposta da planta com a curva dose-resposta para a substância contaminante foi estabelecida por Seefeldt *et al.* (1995).

Para ajuste da equação (5) e obtenção dos parâmetros estatísticos, os dados foram submetidos à análise de regressão não linear.

$$y = \frac{a}{[1 + (\frac{x}{b})^c]} \quad (5)$$

Onde: **y** = porcentagem controle; **x** = dose de cromo; **a**, **b** e **c** = parâmetros da curva, sendo **a** diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva. O parâmetro **b** descreve a declividade da curva em torno do C_{50} e **c** é a declividade da curva.

A partir da equação foi construído gráfico utilizando a escala logarítmica para a dose de cromo. Os sintomas de fitotoxicidade ou a ausência deles foram avaliados visualmente, atribuindo-se notas entre zero e 100%, sendo: zero, para ausência de sintomas, a 100%, para morte da planta. A escala percentual foi utilizada para satisfazer exigência do modelo log-logístico proposto por Seefeldt *et al.* (1995).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas etapas de caracterização do solo, testes experimentais de remoção de Cr(III) e (VI) pelo solo e minerais sintetizados (goethita e hematita) e, do teste de fitorremediação.

6.1. Caracterização do solo

- Composição Mineralógica

O difratograma de raios X de LV (Figura 5) revela a presença de quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em sua composição.

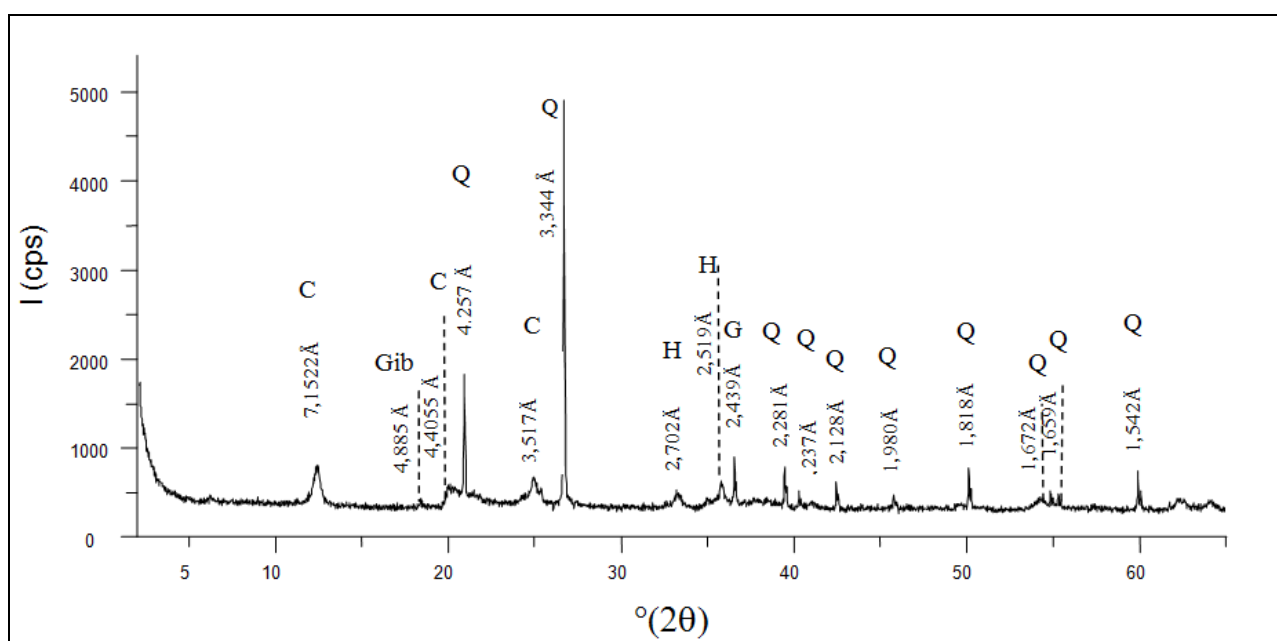


Figura 5: Difratograma de Raio X de Latossolo Vermelho (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita).

Esses minerais são comumente encontrados em solos intemperizados, como é o caso dos Latossolos, que são típicos de regiões de clima tropical úmido, onde predomina o intenso intemperismo químico, promovendo a lixiviação de parte ou de toda sílica dos minerais presentes nas rochas (Schwertmann & Kämpf 1985; Kämpf *et al.*, 1988; Aleva, 1992). Por isso, nesses solos, destacam-se os argilominerais do tipo 1:1, como a caulinita e outros minerais secundários como de hidróxido de alumínio (gibbsita), oxi-hidróxido de ferro (goethita) e óxido de ferro (hematita) (Brady & Weil, 2013).

Segundo Pinheiro-Dick & Schwertmann (1996) a caulinita, o quartzo e a gibbsita, juntamente com a hematita e goethita são capazes de formar microagregados nos Latossolos.

A presença do quartzo se destaca no difratograma de raios X, provavelmente pelo fato do solo LV resultar da decomposição de rochas sedimentares, e não de basalto ou diabásio, como alguns Latossolos Vermelhos encontrados na região sudeste e sul do país. Esse dado, por sua vez, pode ser corroborado pelas observações de campo e dados da geologia do local de coleta do solo, onde afloram os siltitos da Formação Corumbataí.

- Composição Química

Os parâmetros químicos e físico-químicos e químicos do solo estudado encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos e químicos de fertilidade do solo analisado (LV).

Amostra - LV														
MO	pH	P	K	Ca	Mg	H + Al	SB	CTC	V	B	Cu	Fe	Mn	Zn
g dm ⁻³	-	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³						%	mg dm ⁻³				
46	4,3	12	1,6	14	7	64	22,6	86,6	26	0,37	1,6	61	15,6	1,2

MO – Matéria Orgânica; P - Fósforo; K – Potássio; Ca – Cálcio; Mg – Magnésio; H + Al – Hidrogênio e Alumínio; SB – Soma de Bases (K + Ca + Mg); CTC – Capacidade de Troca Catiônica; V – Saturação por bases; B – Boro; Cu – Cobre; Fe – Ferro total; Mn – Manganês total; Zn – Zinco.

O teor de matéria orgânica encontrado no solo LV é de 46 g dm⁻³ e se deve ao fato de ter sido coletado no Horizonte A, onde há restos de material orgânico, como partes de plantas frescas e em decomposição. O teor de carbono encontrado na amostra de solo, segundo dados da análise elementar, foi de 2,61% (Tabela 2). Considerando o fator de conversão para matéria orgânica (MO) igual a 1,724 (Kiehl, 1979), o solo estudado apresenta teor de 4,5% de MO. Esse valor ficou muito próximo daquele encontrado na análise de MO realizada por oxidação com dicromato de potássio no Laboratório de solo do IAC, e que corresponde a 4,6% (Tabela 1).

Tabela 2: Teores (% em massa) de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) do solo (LV).

Amostra LV	C	H	N	S
% em massa	2,61	1,15	0	0

Ainda analisando os dados da Tabela 1, verificou-se que o solo em estudo apresentou pH igual a 4,3, que é considerado fortemente ácido (Embrapa, 2014), e é típico de Latossolo

Vermelho, cujo pH varia entre 4,0 e 5,5 (Embrapa, 2014). Essa característica se deve ao fato desse solo ser altamente intemperizado e apresentar, conseqüentemente, elevado teor de alumínio (principal responsável pela diminuição do pH no solo) (Brady & Weil, 2013).

Em trabalhos realizados com Latossolos Vermelhos, Benites *et al.* (1999), Silva (2008) e Niero (2009) também obtiveram pHs fortemente ácidos, ou seja, respectivamente iguais a 4,0; 4,8 e 4,9.

Cabe ressaltar que a disponibilidade de nutrientes no solo para as plantas é extremamente influenciada pelo pH do meio. Normalmente, nos solos alcalinos, o crescimento dos vegetais é limitado, pois o calcário disponível interfere diretamente na absorção de ferro (Instituto Potassa & Fosfato, 1998). Por outro lado, em solos ácidos observa-se maior disponibilidade de micronutrientes como, Fe, Zn, Cu e Mg (Brady & Weil, 2013).

O boro é um micronutriente responsável pela formação da parede da planta, o cobre e o manganês são essenciais para a fotossíntese, o ferro para a formação do cloroplastos e, o zinco para o transporte de enzimas (Oliveira *et al.*, 2001). No caso do LV estudado, verifica-se a presença de pequenas quantidades desses micronutrientes (Tabela 3).

Quanto ao fósforo, o teor encontrado no LV (12 mg dm^{-3}) é considerado baixo e a sua presença depende da quantidade de argila presente no solo (Sousa & Lobato, 1996). Esse composto químico é considerado essencial para o crescimento das plantas, que podem assimilá-lo na forma de íons H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} , ou seja, na forma aniônica, portanto nesses solos esse nutriente é altamente solúvel (Instituto Potassa & Fosfato, 1998).

No presente estudo, foi encontrado $1,6 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de potássio (K^+) no LV e esse valor depende diretamente dos tipos de minerais presentes na rocha que geraram esse solo, como biotitas e feldspatos alcalinos. Costa *et al.* (2014) encontraram um valor de $2,6 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de K^+ para um Latossolo Vermelho eutroférico; Reis *et al.* (2014), no entanto, obtiveram um valor de $0,6 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ em um Latossolo Vermelho amarelo de mata nativa da região de Itirapina (SP). O potássio (K) é um macronutriente primário essencial para a fotossíntese das plantas, logo a sua falta acarreta na maior taxa de respiração das plantas contribuindo para a diminuição no fornecimento de carboidrato (Instituto Potassa & Fosfato, 1998).

O elevado valor de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) encontrado para o LV ($86,6 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) pode ser devido à presença de matéria orgânica, uma vez que os minerais presentes nesse solo não contribuem para o aumento desse parâmetro. O valor de CTC, nesse

caso, está diretamente relacionado às superfícies de adsorção das partículas coloidais do solo, e essa propriedade é importante para o fornecimento de nutrientes para a planta, cuja raiz cede H^+ e adsorve os cátions presentes no solo (Kiehl, 1979). No entanto, cabe ressaltar que o valor de CTC total medida para a amostra LV foi maior ($109,80 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) que aquele obtido a partir da soma das bases (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) mais a acidez trocável (Al^{3+}) e não trocável (H^+).

Estudo realizado por Reis *et al* (2014) encontrou valor de CTC de $42 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no horizonte B de um Latossolo Vermelho. O trabalho de Silva (2007) apontou a CTC de um Latossolo Vermelho de $16,2 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Nos dois casos, os baixos valores de CTC se devem à ausência de minerais (zeólitas e argilominerais 2:1) e substâncias orgânicas que conferem o aumento dessa propriedade no solo.

Ao contrário da CTC, são poucos os trabalhos que determinam a capacidade de troca aniônica (CTA) dos solos. O LV apresentou valor de CTA igual a $8,97 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, e esse dado está muito próximo daquele encontrado por Alcântara *et al.* (2010) que verificaram um valor de $7,8 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para um Latossolo Vermelho coletado no horizonte B. Esse valor de CTA menor que de CTC indica que o solo estudado tem preferência pela troca dos cátions do que pela troca dos ânions.

O resultado da análise química total do solo (Tabela 3) reflete a composição dos principais minerais que o compõe; ou seja, o material apresenta considerável teor de sílica e alumina, além de óxidos de ferro. O valor da perda ao fogo (PF) corresponde ao teor de componentes voláteis presentes na matéria orgânica e minerais, como água e hidroxilas.

Tabela 3: Composição química do Latossolo Vermelho (valores expressos em % em massa).

Óxidos	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
% massa	0,02	0,11	26,0	41,3	0,18	0,13	0,17	0,10	2,96	0,06	0,03
Óxidos	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	PF
% massa	0,09	15,2	0,01	0,01	<<	<<	0,01	<<	0,13	0,01	13,5

Além dos elementos principais, verifica-se a presença de cromo trivalente (0,03%) na composição original desse solo. Uma vez que o Cr(III) pode substituir parcialmente o ferro na estrutura da goethita, acredita-se que a sua presença esteja relacionada à formação de uma solução sólida com o ferro desse mineral. Essa associação é relativamente comum e também foi observada por vários autores como Blowes *et al.* (1997), Evanko & Dzombak(1998), Singh *et al* (2002), Haféz (2012) e Mishra (2012). A presença de Cr(III) associada a goethita

também foi encontrada no horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo em Mogi-Guaçu (SP) por Vasconcelos (2002).

- *Granulometria*

Os dados obtidos na análise granulométrica confirmam que a textura da amostra LV é argilosa (Tabela 4). Essa é uma característica comum em Latossolos Vermelhos e vários autores também encontraram essa textura nesse tipo de solo (Ker, 1998; Junior Genro *et al.*, 2004; Nicoloso *et al.*, 2008; Silva, 2014; Girardello *et al.* 2014).

Tabela 4: Análise granulométrica do Horizonte A do Latossolo Vermelho.

Identificação	Argila% < 0,002 mm	Silte% 0,053-0,002 mm	Areia Total % 2,00 - 0,053 mm	Classificação textural
LV	49,5	16,6	33,9	Argilosa

A fração argila auxilia no processo de atração/retenção de cátions no solo, por possuir carga negativa em sua superfície (Anda, 2004). A textura argilosa intensifica ainda mais a adsorção da água e cátions no solo, por aumentar a sua área superficial específica, sendo muito importante para a nutrição das plantas (Brady & Weil, 2013).

- *Análise Térmica*

As curvas termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG), observadas na amostra LV, evidenciam uma perda de massa total de 11,5% entre as temperaturas de 25 °C e 650 °C (Figura 6) e, equivale ao valor de perda ao fogo (PF) da análise química obtida nesse solo (Tabela 3).

É possível observar uma perda inicial de massa de 1,5% entre 25 °C e 150 °C, correspondente à perda de água livre (desidratação). A segunda perda de massa (3%) ocorreu entre 150 °C e 350 °C, devido à volatilização das hidroxilas presentes na gibbsita e goethita e, num terceiro intervalo de temperatura (350 °C a 700 °C) ocorreu uma diminuição de 7% de massa, devido à desidroxilação da caulinita.

A curva de DTA revela ainda que houve três grandes eventos endotérmicos e um outro menor: o primeiro à 80°C relacionado à saída de água livre do sistema, o segundo à 270 °C representa a perda de hidroxilas da gibbisita e goethita, o terceiro pico (470 °C) corresponde à desidroxilação da caulinita e, um quarto (menor) à 580 °C, provavelmente, relacionada à oxidação da matéria orgânica (Miyazawa *et al.*, 2000).

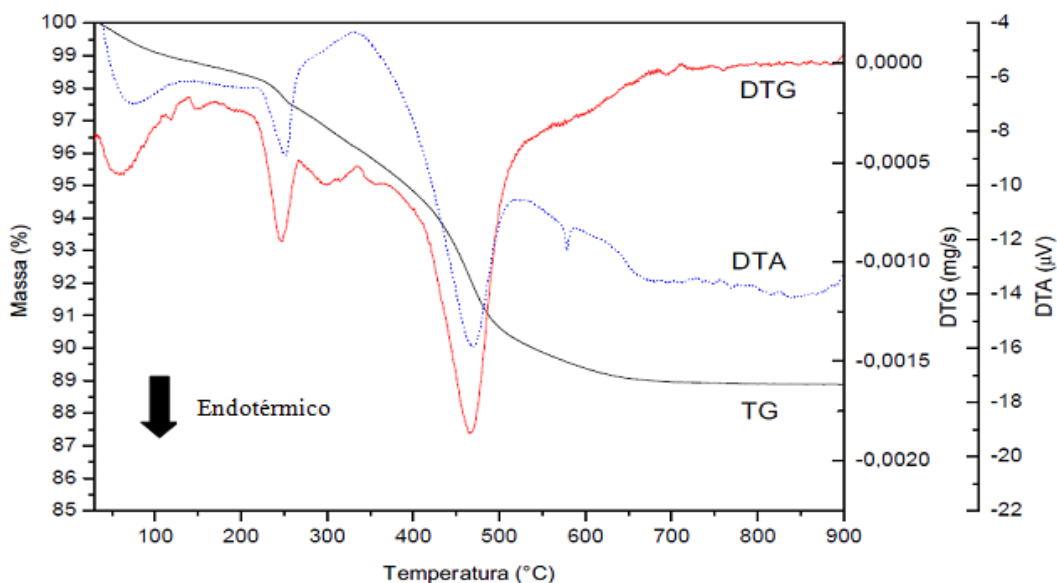


Figura 6: Resultado análise térmica LV: curvas termogravimétrica (TG), da derivada (DTG) e análise térmica diferencial (TDA).

- Área Superficial Específica (S_{BET})

O valor da área superficial específica determinado para o solo estudado foi igual a $30,31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em estudo realizado por Cessa (2009) em Latossolo Vermelho distroférico, a área superficial específica encontrada foi de $35,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, já em amostras de Latossolo Vermelho distrófico o valor encontrado foi de $39,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Comparativamente, percebe-se que o LV estudado apresenta uma área superficial específica um pouco abaixo dos apresentados pelos respectivos autores. Esse dado, no entanto pode diferir, uma vez que essa característica está diretamente relacionada à granulometria do solo; e no caso do LV verificou-se que apenas 50% de seus grãos encontra-se na fração argila.

- Ponto de Carga Zero (PCZ)

O valor encontrado para o PCZ da amostra LV foi de 3,6, bem próximo daquele determinado por Silva *et al.* (1996), que encontraram um valor de PCZ igual 3,8 no horizonte B de um Latossolo Vermelho.

Uma vez que o PCZ está abaixo do pH do solo (4,3), as cargas predominantes nas partículas do solo estão negativamente carregadas, favorecendo a troca de cátions no meio.

Segundo Sakurai *et al.* (1989), quanto maior a participação dos óxidos na composição química do solo, maior será o valor do PCZ (entre 7,5 e 9,0). Considerando que o PCZ do solo estudado foi de 3,6 pode-se inferir que os óxidos presentes não são tão influentes nessa situação, e sim a presença de alumínio que leva à diminuição do pH do solo.

6.2. Testes Experimentais

6.2.1. Teste de remoção de Cr(III) e Cr(VI) em solução pelo solo

- Efeito do tempo de contato e concentração de Cr(III)

Neste teste verificou-se que a remoção de Cr(III) pelo solo em relação ao tempo de contato foi elevada e rápida. Em apenas 30 minutos a eficiência de remoção foi de cerca de 85%, onde cada grama de solo reteve 0,42 mg de Cr(III) (Figura 7). Com o tempo, essa eficiência aumentou, atingindo quase 100% em 12 e 24h, com remoção de 0,48 mg de Cr(III) por grama de solo.

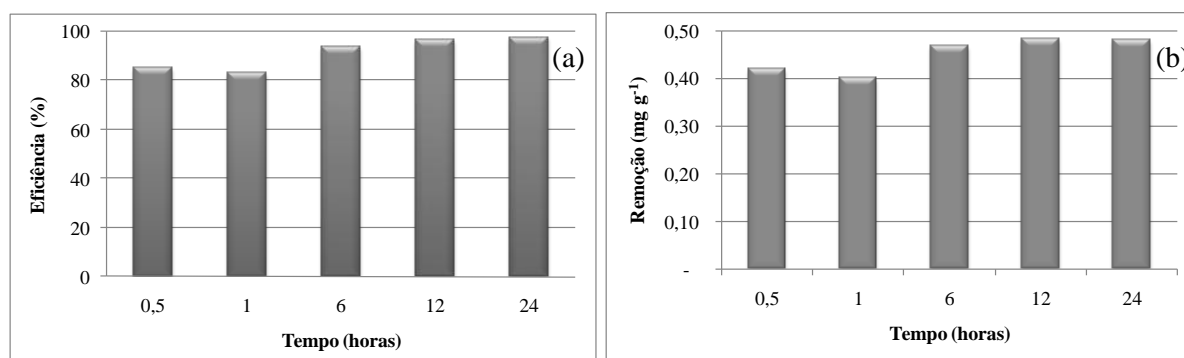


Figura 7: Gráficos de (a) eficiência (%) e (b) valores de remoção de Cr(III) pelo solo (mg g^{-1}), em função do tempo de contato.

Quanto à concentração, observou-se um aumento na remoção de Cr(III) conforme à maior disponibilidade desse íon em solução (Figura 8). Obteve-se, assim, valores de remoção de, respectivamente, $0,24 \text{ mg g}^{-1}$, $0,27 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,51 \text{ mg g}^{-1}$ nos sistemas com soluções de 5, 15 e 30 mg L^{-1} de Cr(III).

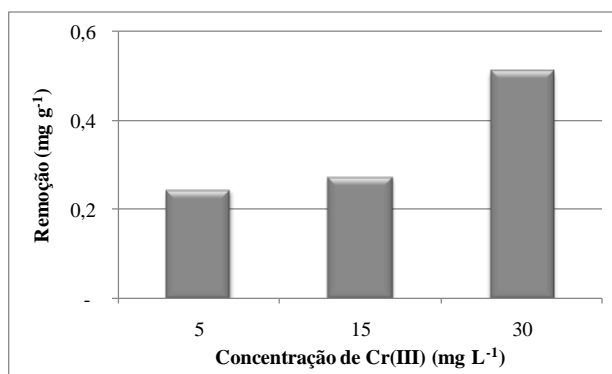


Figura 8: Gráfico de remoção de Cr(III) pelo solo em função da concentração.

A análise desses dados revela que o cromo trivalente é facilmente retido pelo solo (LV), e essa propriedade pode estar relacionada à capacidade de adsorção de seus componentes

(óxidos e matéria orgânica), que depende do pH. Uma vez que os valores de pH do solo LV (4,3) e das misturas preparadas nesse teste (5 a 6,5) são maiores que o PCZ (3,6), há um predomínio de cargas negativas ao redor das partículas do solo que, por sua vez, deve ter favorecido a adsorção de Cr^{3+} .

Ainda em relação ao efeito do pH do meio, Bartlett & Kimble (1976) verificaram que a partir de pH 4,5 o Cr(III) pode vir a precipitar completamente e formar $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ou mesmo uma solução sólida de $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$. Trabalhos de Rai *et al.* (1989) constataram ainda que no solo, o $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ precipita antes mesmo do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, por possuir menor energia livre de formação. Assim sendo, o Cr^{3+} só apresentará efeitos tóxicos para as plantas em meios ácidos, uma vez que a sua biodisponibilidade fica muito reduzida a pH maiores que 5,0 (Mcgrath & Smith, 1990).

Apesar de não correlacionarem diretamente às cargas superficiais dos componentes do solo, vários autores como Dubbin & Goh (1995) e Kazakis *et al.* (2015) também observaram que a presença de certos minerais, como argilominerais e óxidos de ferro, promove a adsorção de Cr(III). No caso dos argilominerais, Dubbin & Goh (1995) acreditam que o Cr^{3+} forma um complexo com o grupo siloxana, deixando-o fortemente ligado à sua estrutura.

Além de ser adsorvido pelas superfícies dos minerais, o Cr(III) pode ainda formar quelatos com as moléculas orgânicas (James & Barlett, 1983). Segundo Richard & Bourg (1991) os compostos orgânicos, como simples aminas e ácidos húmicos e fúlvicos são capazes de reduzir o Cr(VI) a Cr(III) em poucos dias, a partir da forma intermediária de Cr(V).

Quanto à possibilidade do Cr(III) se oxidar a Cr(VI) depende da presença de óxidos de manganês no solo (Huang *et al.*, 1995). Uma vez que na composição de LV esse óxido (MnO) se encontra em baixo teor, acredita-se que a oxidação de Cr(III) não tenha ocorrido, pois vários trabalhos como de Barlett & James (1979), Trebien (1994) e Aquino & Camargo (2000) descrevem que esse processo só ocorre em solos com teores muito elevados desse óxido. No caso do trabalho de Aquino & Camargo (2000), por exemplo, a quantidade de Mn total encontrado no solo capaz de oxidar o Cr(III) foi de 717 mg kg^{-1} . Na amostra estudada (LV) a quantidade de Mn total analisado foi de apenas $15,6 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 3). E mesmo que tenha formado um pouco de Cr(VI) e, por ser um agente oxidante muito forte, a simples presença de matéria orgânica no solo, levaria à sua redução para forma trivalente (Aquino & Camargo, 2000).

Verificou-se, portanto, que os componentes do solo analisado possuem propriedades de troca catiônica, mesmo em pH ácido, que favorecem a adsorção do Cr(III).

- Efeito do tempo de contato e concentração de Cr(VI)

Ao contrário do Cr(III), verificou-se que em 24 horas a eficiência de remoção do Cr(VI) pelo solo é muito baixa (Figura 9). E, somente com o aumento do tempo de contato e também da concentração desse íon em solução, é que houve uma melhora na taxa de remoção de Cr(VI) pelos componentes do solo.

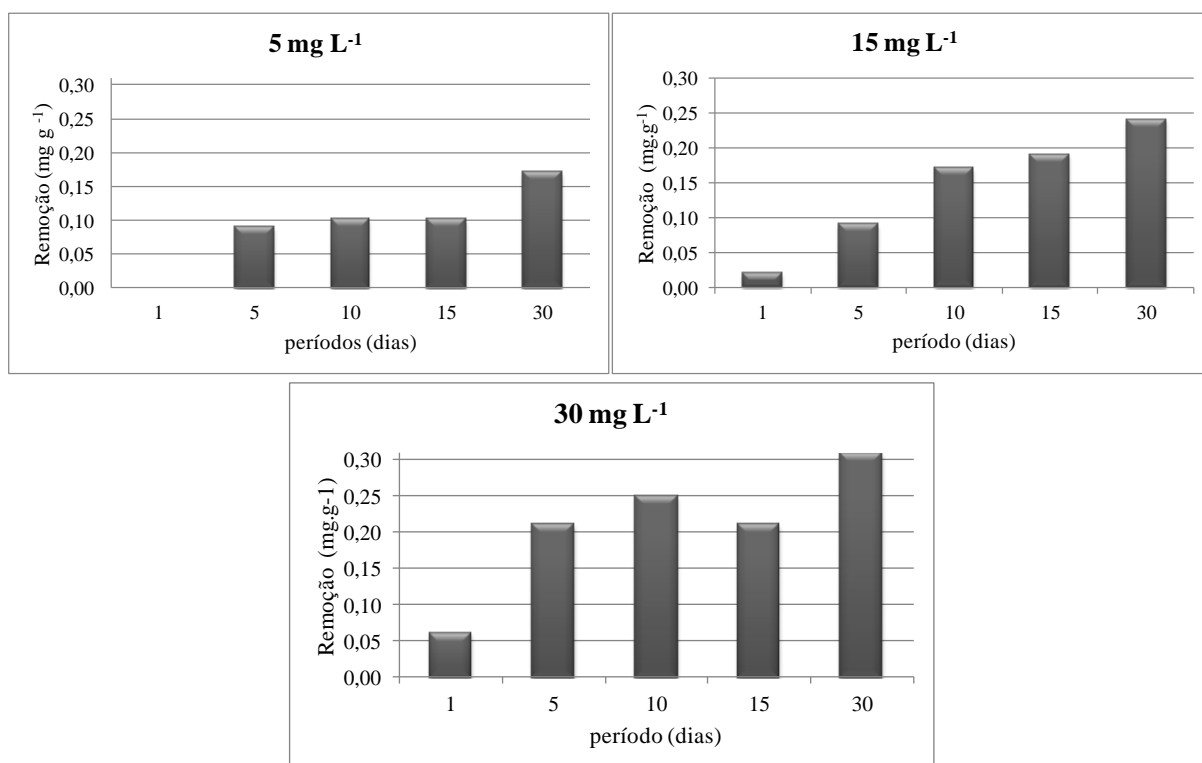
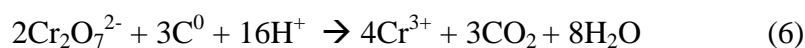


Figura 9: Gráficos de valores de remoção de Cr(VI) pelo solo em função do tempo de contato nos sistemas com 5 mg L⁻¹ de Cr(VI), 15 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹ de Cr(VI) em solução.

A quantidade máxima de Cr(VI) removida pelo solo (0,31 mg g⁻¹ em sistemas com 30 mg L⁻¹ e de 30 dias de contato) no entanto, foi inferior à do teste com Cr(III) - tanto em relação ao efeito do tempo quanto da concentração. Como já foi visto, esse comportamento se deve às cargas negativas predominantes na superfície das partículas do solo, que não favorece a adsorção de ânions de Cr(VI). E, por se tratar de um agente fortemente oxidante, o Cr(VI) na forma de dicromato (como foi introduzido nesse teste) pode ter oxidado a matéria orgânica e, conseqüentemente, se reduzido à forma trivalente, segundo a reação química (6):



Na equação acima, a matéria orgânica é representada por C^0 e o Cr(VI) se encontra na forma de $Cr_2O_7^{2-}$.

Uma vez na forma trivalente, a adsorção do cromo pelos componentes do solo pode ter sido facilitada pelo pH do meio, ou mesmo, ter sido removido por precipitação.

O fato da maior taxa de remoção de Cr(VI) ter ocorrido nos sistemas preparados com soluções de maior concentração, também se deve ao aumento do poder oxidante do dicromato sobre a matéria orgânica. De acordo com Schulte & Hoskins (2012) o Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III) pela matéria orgânica e pelo ferro ferroso e, vários autores como, James & Bartlett (1983), Wittbrodt & Palmer (1996) e Aquino Neto & Camargo (2000), constataram que a presença desses doadores de elétron no solo realmente provoca a redução do Cr(VI) à forma trivalente.

Matos & Nóbrega (2008) também observaram que, apesar do solo ter sido contaminado por uma solução sulfocrômica no município de Dourados (MTS), a concentração de Cr(VI) detectado no meio foi menor que $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; podendo-se concluir que o Cr(VI) se transformou na sua forma trivalente pela presença de agentes redutores no solo, como a matéria orgânica.

Segundo Kozuh *et al.* (2000) as substâncias orgânicas, como as húmicas presentes no solo, são as principais responsáveis pela redução do Cr(VI) a (III). No entanto, segundo Wittbrodt & Palmer (1996) o processo de redução do Cr(VI) pode diminuir com o tempo, devido ao próprio Cr(III) formar complexos com a matéria orgânica, dificultando a sua oxidação.

No período máximo (30 dias) analisado no presente trabalho, não se observou a diminuição na taxa de remoção de Cr(VI), indicando portanto, que o processo de redução do Cr(VI) ainda não fora afetado por esse fenômeno.

Os valores de pH e Eh projetados no gráfico da Figura Xa indicam que, ao longo do tempo, houve mudanças nas condições redox das soluções obtidas nesse teste.

A Figura 10b representa o diagrama de Eh e pH do cromo (25°C e 1 atm) que mostra a distribuição das principais espécies desse íon em meio aquoso.

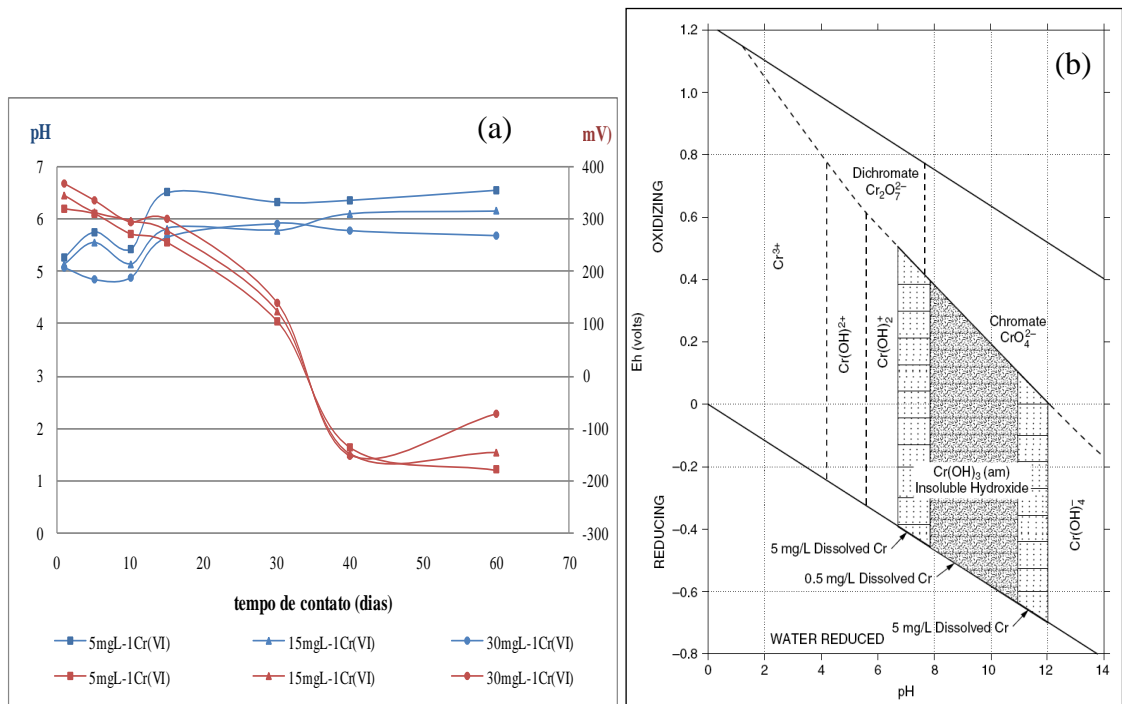


Figura 10: Gráfico de variação de pH (linhas azuis) e Eh em Mv (linhas vermelhas) (a) nos sistemas contendo solo e soluções de Cr(VI) em função do tempo. Diagrama de Eh-pH (b) do sistema cromo-oxigênio-água a 25°C e 1 atm (modificado de Hem, 1989 apud Motzerm 2005).

De forma geral, ao longo do tempo, os valores de pH aumentaram de 5 para 6 - 6,5 em todas as concentrações, enquanto que as medidas de Eh diminuíram de +350 mV até se estabilizarem em torno de -150 mV, a partir de 40 dias. Esse padrão revela que o processo de redução pela matéria orgânica consome H^+ , conforme a equação 1, elevando o pH do meio. E, em pH em torno de 7, o potencial redox do Cr(VI) tende a diminuir consideravelmente (Gu & Chen, 2003). Uma vez que a partir dos 40 dias, os valores de Eh atingiram o valor mínimo, (com tendência a estabilizar), acredita-se que a taxa de redução do Cr(VI) também deva se estabilizar.

Segundo o Diagrama de Eh-pH do cromo (Figura 10b), em ambientes de baixo Eh e pH ácido, a hidrólise do Cr(III) gera as seguintes espécies iônicas: $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3^0$ e $Cr(OH)_4^-$ (Reeder & Schoonen, 2006). E, de acordo com a média dos valores iniciais e finais de pH (inicial de 5 e final de 6) e Eh (inicial de 300mV e final de -150 mV), observou-se que em todas as concentrações (5, 15 e 30 $m L^{-1}$) a forma de Cr(III) predominante foi de $Cr(OH)^{2+}$. Assim sendo, acredita-se que o principal processo de remoção do Cr(III) formado nessas soluções, tenha sido por adsorção.

Assim sendo, verificou-se que as reações de oxidação-redução (redox) controlam os processos de adsorção/precipitação de cromo(VI) no solo, conforme também foi observado por Choppala *et al.* (2010) em solos tropicais da Austrália.

- Efeito da massa do solo

Observou-se que o aumento da massa de LV nos sistemas com solução de 30 mg L⁻¹ de Cr(VI), aumentou proporcionalmente a remoção de Cr(VI) (Figura 11a). A taxa de remoção, por sua vez se manteve constante, em torno de 0,05 mg de Cr(VI) por grama de solo (Figura 11b).

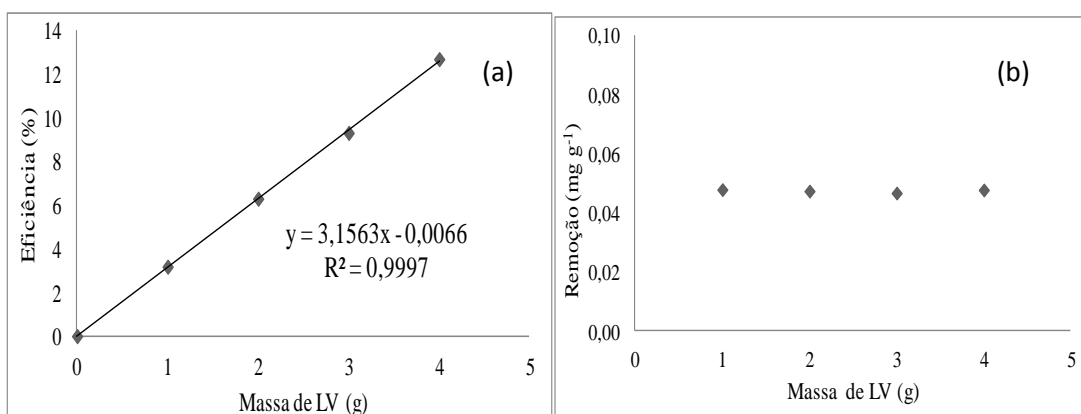


Figura 11: Gráficos de (a) eficiência de remoção de Cr(VI) (%) e de (b) remoção (mg g⁻¹) em função da variação da massa de solo (LV).

Isso se deve ao fato do aumento da quantidade de solo num sistema, aumentar também a disponibilidade de novos e mais sítios ativos (matéria orgânica) para promover a redução do Cr(VI) (Huang *et al.*, 1995).

A equação da reta obtida a partir dos dados da figura 11a, permite calcular a quantidade de solo necessária para remover 100% de Cr(VI) num sistema com 30 mg L⁻¹ desse íon. Nesse caso, seriam necessários 31,65 g de LV, ou seja, cerca de 1g de LV é capaz de remover um pouco mais de 1 mg L⁻¹ de Cr(VI) em solução.

- Efeito do pH

No teste em que se variou o pH das soluções contendo 30 mg L⁻¹ de Cr(VI), nota-se a maior eficiência de remoção (50%) em soluções com pH inicial de 2 (Figura 12a). A taxa de remoção de Cr(VI) em pH 2 foi de 0,7 mg g⁻¹, enquanto que no pH 4 (encontrado originalmente no solo) a taxa de remoção foi somente de 0,05mg g⁻¹ (Figura 12b). Com o

aumento do pH, por sua vez, verifica-se uma diminuição significativa na eficiência de remoção de Cr(VI) pelo solo, chegando a zero em pH 6 (Figura 12b).

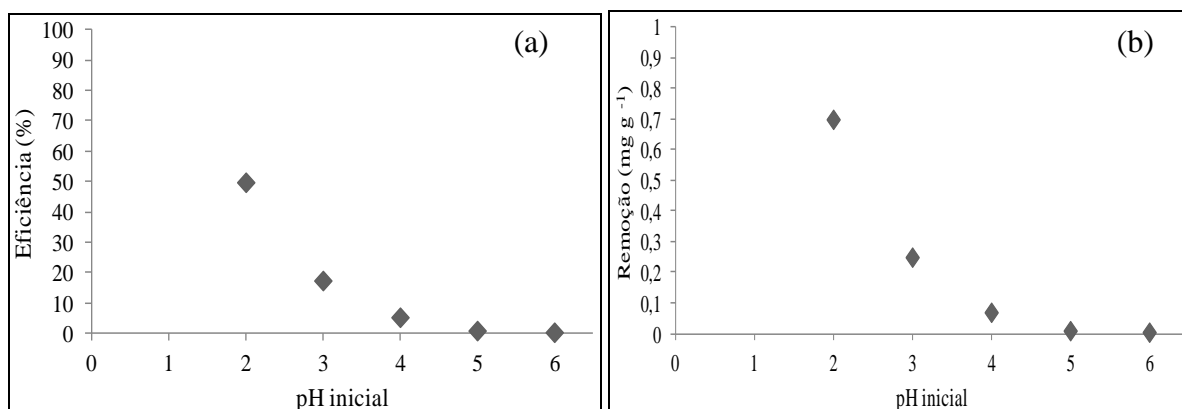


Figura 12: Gráfico de (a) eficiência de remoção (%) e de (b) quantidade removida de Cr(VI) pelo solo (mg g⁻¹), em soluções com diferentes pHs.

Esses dados revelam que em pH acima de 6 o Cr(VI) não é adsorvido pelos componentes do solo e nem mesmo precipitado. De acordo com o Motzer (2005), em meios com pH entre 6 a 14 e Eh de aproximadamente -0,1 a +0,9V, o Cr(VI) permanece solúvel na forma de ânions cromato (CrO₄²⁻).

No entanto, em condições ácidas, o pH da solução fica abaixo do PCZ do solo e, conseqüentemente, condiciona a formação de cargas positivas ao redor das superfícies dos componentes do solo, favorecendo a troca aniônica. Portanto, em pH ácido, dois processos podem ocorrer simultaneamente: a adsorção do Cr(VI) pelos componentes do solo e a sua redução à forma trivalente. Nesse caso, o Cr(III) sendo um cátion permaneceu em solução junto com o excesso de Cr(VI) não adsorvido. Os dados obtidos na análise de cromo total realizada por ICP na solução com pH inicial de 2, após o teste corrobora com essa hipótese (Figura 13).

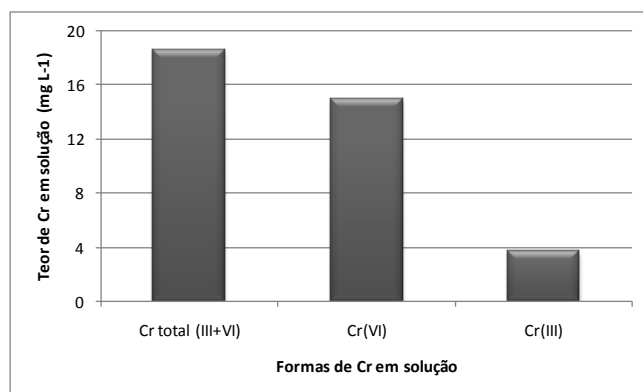


Figura 13: Teores de cromo em solução de pH 2.

Esses dados revelam que permaneceram em solução 18,6 mg L⁻¹ de Cr total, sendo 14,9 mg L⁻¹ na forma de Cr(VI) (excesso que não foi adsorvido) e 3,7 mg L⁻¹ na forma reduzida como Cr(III).

Vários trabalhos como de Kozuh *et al.* (2000), Fiol *et al.* (2008), Bansal *et al.* (2009) também constataram que o pH ácido aumenta a redução do Cr(VI) a (III).

A análise dos espectros de infravermelho (FTIR) das amostras de solos obtidos após o teste de pH (Figura 14) apresentam feições muito similares, com poucas variações nas frequências de absorbância e picos característicos de seus principais componentes.

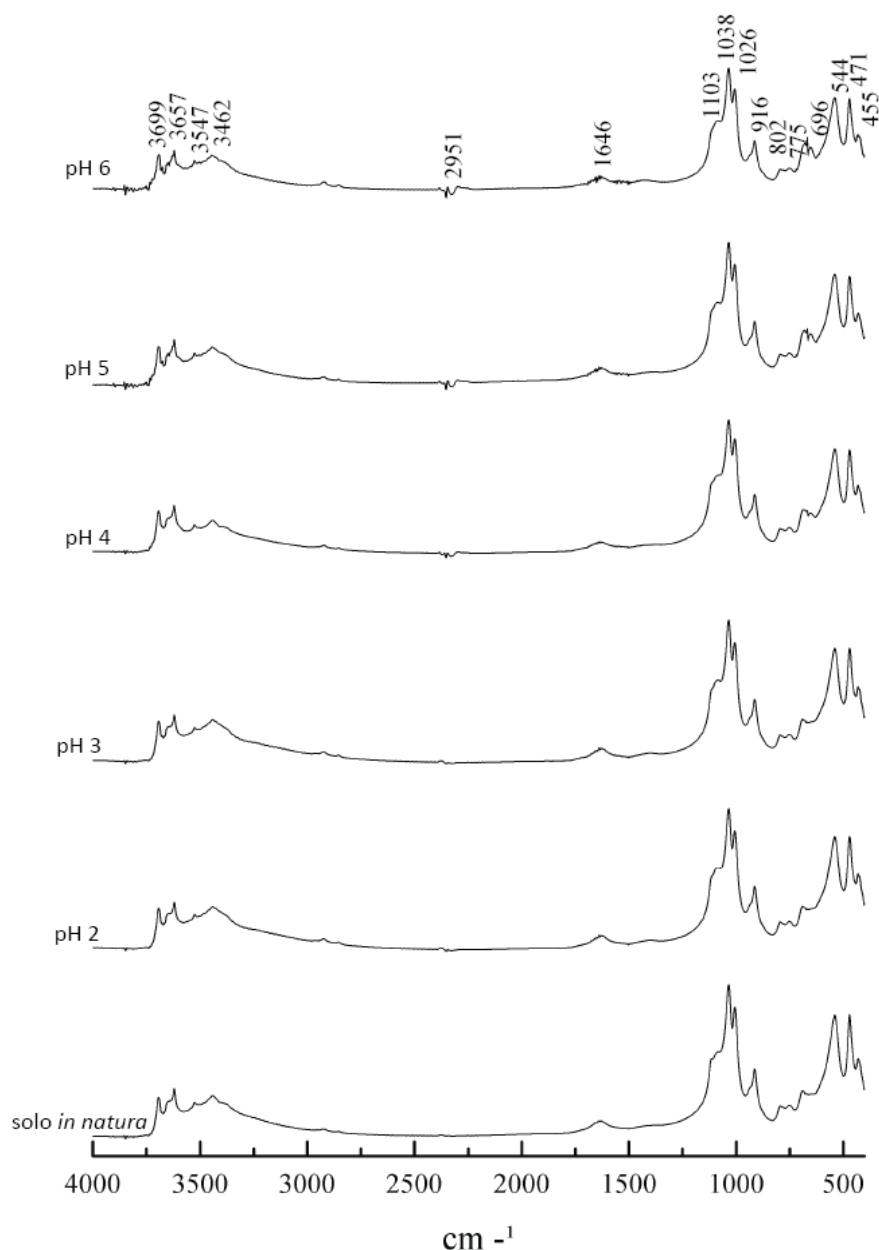


Figura 14: Espectros de infravermelho das amostras de solo e das amostras obtidas após contato com soluções de diferentes pHs (2 a 6).

Essa análise revelou a presença de vários sítios disponíveis para a adsorção do cromo, cuja acessibilidade depende do estado químico e afinidade entre o sítio e o metal (Wase & Foster, 1997). Esses sítios estão apresentados na forma de grupos funcionais pertencentes às estruturas dos minerais e da matéria orgânica que compõem o solo (Tabela 5).

Tabela 5: Principais grupos funcionais presentes no solo natural e tratados com ácidos, e os correspondentes picos de absorção no infravermelho. Dados retirados de Russel (1987), Wang & Johnston (2000) e Chukanov (2014).

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência bibliográfica
3699		Russel (1987), Chucanov (2014)
3657		Russel (1987), Chucanov (2014)
3624		Russel (1987)
3547	O-H (caulinita e gibbsita)	Wang & Johnston (2000)
3462		Wang & Johnston (2000)
3406		Russel (1987), Chucanov (2014)
2951	C-H (cadeia alifática)	Wang & Johnston (2000)
1646	C=C (aromática)	Wang & Johnston (2000)
1103	O-H (gibbsita)	Russel (1987)
1038	Estiramento de Si-O (caulinita)	Russel (1987)
1026	Si-O (caulinita) ou O-H (gibbsita e goethita)	Russel (1987), Chucanov (2014)
916	O-Al-H (caulinita)	Russel (1987)
802	Si-O (quartzo)	Russel (1987), Chucanov (2014)
775	Si-O (quartzo)	Russel (1987), Chucanov (2014)
696		Russel (1987)
544	O-H (caulinita, gibbsita)	Russel (1987)
471	O-H (gibbsita, caulinita e goethita)	Russel (1987), Chucanov (2014)
455	Fe ³⁺ (hematita)	Russel (1987), Chucanov (2014)

Verificou-se, portanto, que não houve mudanças nas estruturas dos componentes do solo após o contato com soluções de diferentes pH (2 a 6), uma vez que os grupos funcionais de todas as amostras de solos (natural e após tratamento ácido/base) não mudaram.

- Efeito da fração argila e da matéria orgânica do solo

No difratograma de raios X da fração argila do solo observa-se presença de mais picos de difração referentes à estrutura de minerais ricos em ferro, como hematita e goethita, em relação ao difratograma do solo total (Figura 15). Além disso, destacam-se ainda os picos da halita, proveniente do tratamento realizado na separação da fração argila do solo. Os picos, por sua vez, não estão destacados no difratograma do solo total, provavelmente pelo fato de predominar quartzo na composição das frações mais grosseiras (silte e argila) desse solo.

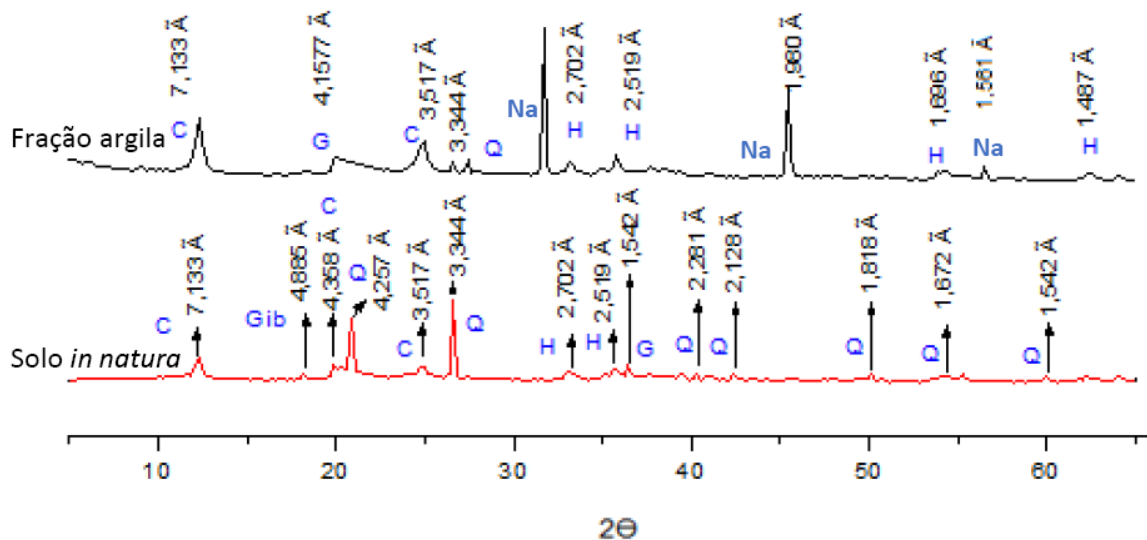


Figura 15: Difratomogramas de raios X da amostra de solo total e da fração argila (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita; Na= halita).

De acordo com Silva Neto, devido ao estágio avançado de intemperização dos solos tropicais, a hematita e goethita são predominantemente cristalinas, enquanto a ferrihidrita possui baixa cristalinidade, por ter sido produto de uma recristalização durante a pedogênese.

Assim fica evidente que os minerais secundários de ferro se concentraram mais na fração argila do solo. E essa é uma característica comum de Latossolo Vermelho também observada por Vieira & Muzilli, (1984).

Verificou-se um aumento na taxa de remoção de Cr(VI) pela fração argila do solo/sem matéria orgânica de quase 3 vezes a eficiência observada no solo total. E essa taxa aumentou mais (cerca de 5 vezes) na presença de matéria orgânica na fração argila (Figura 16).

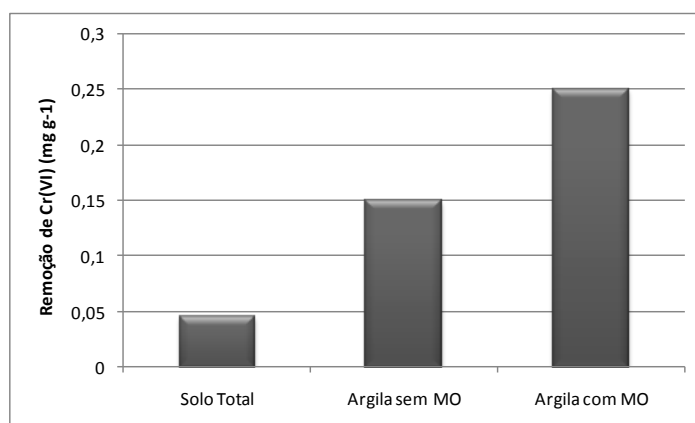


Figura 16: Remoção de Cr(VI) pelo solo (total) e sua fração argila sem e com matéria orgânica (MO).

Esses dados revelam, portanto, que o aumento da área superficial específica das partículas do solo favoreceu a remoção do Cr(VI). No caso da amostra de argila com matéria orgânica, ocorreu primeiro a redução do Cr(VI) por esse composto e, em seguida, a adsorção ou complexação do cromo trivalente com os componentes do solo.

Por outro lado, no caso da amostra de argila sem matéria orgânica e, portanto, sem doadores de elétrons, a remoção poderia ter ocorrido por adsorção do cromo na forma hexavalente, uma vez que os óxidos e oxi-hidróxidos apresentam PCZ elevado, favorecendo a troca aniônica. No entanto, dados de extração de Cr(VI) (método 3060A da USEPA, 1992) realizados nessas amostras revelaram ausência desse íon na forma hexavalente. Portanto, de alguma forma, também deve ter ocorrido a redução e adsorção do cromo na forma trivalente, talvez pela presença de algum resquício de matéria orgânica que não tenha sido totalmente removido da amostra. Para verificar essa possibilidade foram realizadas análises dos espectros por FTIR das duas amostras de argila que foram comparadas com a do solo *in natura* (Figura 17).

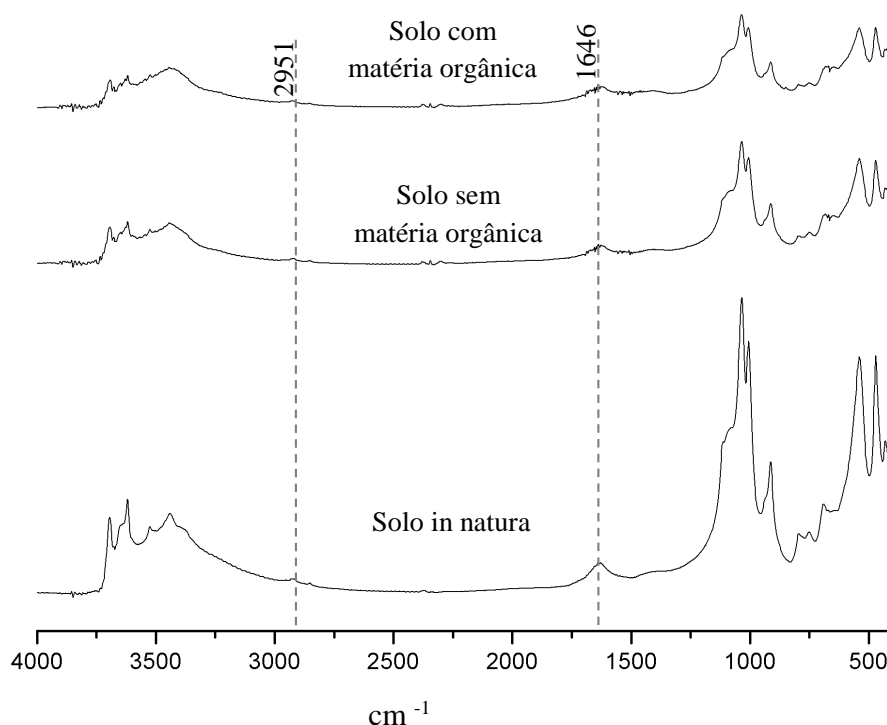


Figura 17: Espectros de infravermelho das amostras de argila com e sem matéria orgânica.

Os espectros relativos a presença de radicais ativos da matéria orgânica (picos em 2951 e 1646 cm^{-1}) estão presentes nas três amostras. Nesse caso, verificou-se que o tratamento para a retirada de matéria orgânica da fração argila não foi muito eficiente.

Portanto, a elevada taxa de remoção realizada pela amostra de argila com matéria orgânica, evidencia o importante papel da matéria orgânica e da fração argila, respectivamente, na redução do Cr(VI) e complexação do Cr(III) com os componentes orgânicos e inorgânicos do solo estudado.

- Extração sequencial do solo saturado com cromo no teste de batelada

A extração sequencial é uma técnica muito conhecida e útil para determinar as diferentes fases do solo em que os metais se associam quando adicionados no meio, além de determinar a sua mobilidade.

Nessa análise observou-se que, apesar de originalmente o solo apresentar Cr(III) em sua composição, esse íon não foi lixiviado em nenhuma das etapas de extração. No geral, observou-se um comportamento semelhante nos dois solos saturados, respectivamente, com soluções de Cr(III) e Cr(VI) (Figura 18). Ambos se associaram em maior porcentagem com a fase oxidável (relacionada à matéria orgânica), seguida da residual (estrutura dos minerais), da fase redutível (óxidos e hidróxidos) e, por último, da fase trocável (mais móvel, incluindo as fases solúveis e adsorvidas).

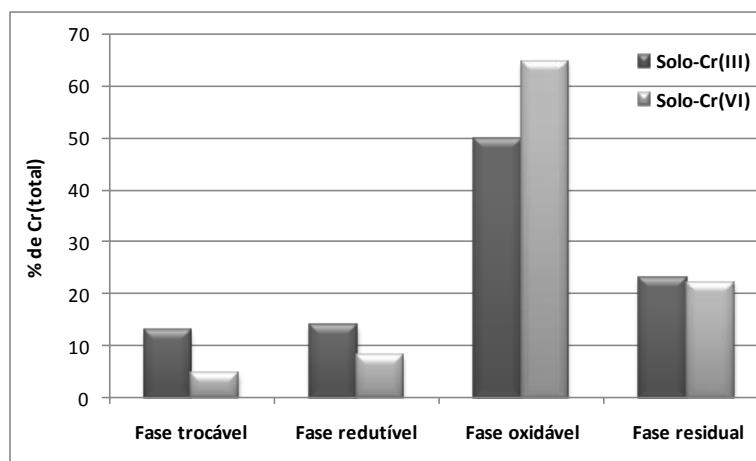


Figura 18: Porcentagem de Cr(total) associada a cada fase analisada por extração sequencial dos solos saturados com Cr(III) e Cr(VI).

A maior associação do cromo com a matéria orgânica comprova que esse componente consegue complexar os cátions metálicos, como Cr^{3+} , no solo. Na presença de Cr(VI) a matéria orgânica sofre oxidação e, conseqüentemente, reduz o cromo à forma trivalente complexando-o à sua estrutura. Dessa forma, o cromo associado em cada fase do solo deve ser

o trivalente, que é mais estável. Os dados de extração de Cr(VI) realizados nessas amostras pelo método 3060A da USEPA (1992a) também revelaram a ausência do cromo hexavalente, que dificilmente seria adsorvido ou estaria precipitado nas condições de pH a que fora submetido neste teste.

O cromo retido na fase residual pode representar a parcela mais estável e difícil de ser extraído, uma vez que o Cr(III) forma complexos fortes com os hidróxidos presente no solo (Rai *et al.*, 1989). Da mesma forma acredita-se que o Cr(III) também possa formar um complexo com os ácidos orgânicos do solo, tornando-o relativamente estável (Cao *et al.*, 2011).

6.2.2. Teste de incubação do solo com Cr(III) e Cr(VI)

As amostras de solos incubados com Cr(III) e (VI) foram analisadas por extração sequencial em diferentes períodos (5, 10 e 30 dias). A análise dos dados obtidos nesse teste permitiu observar uma diferença na sequência de associação com as fases analisadas nos solos incubados com Cr(III) e (VI) (Figura 19).

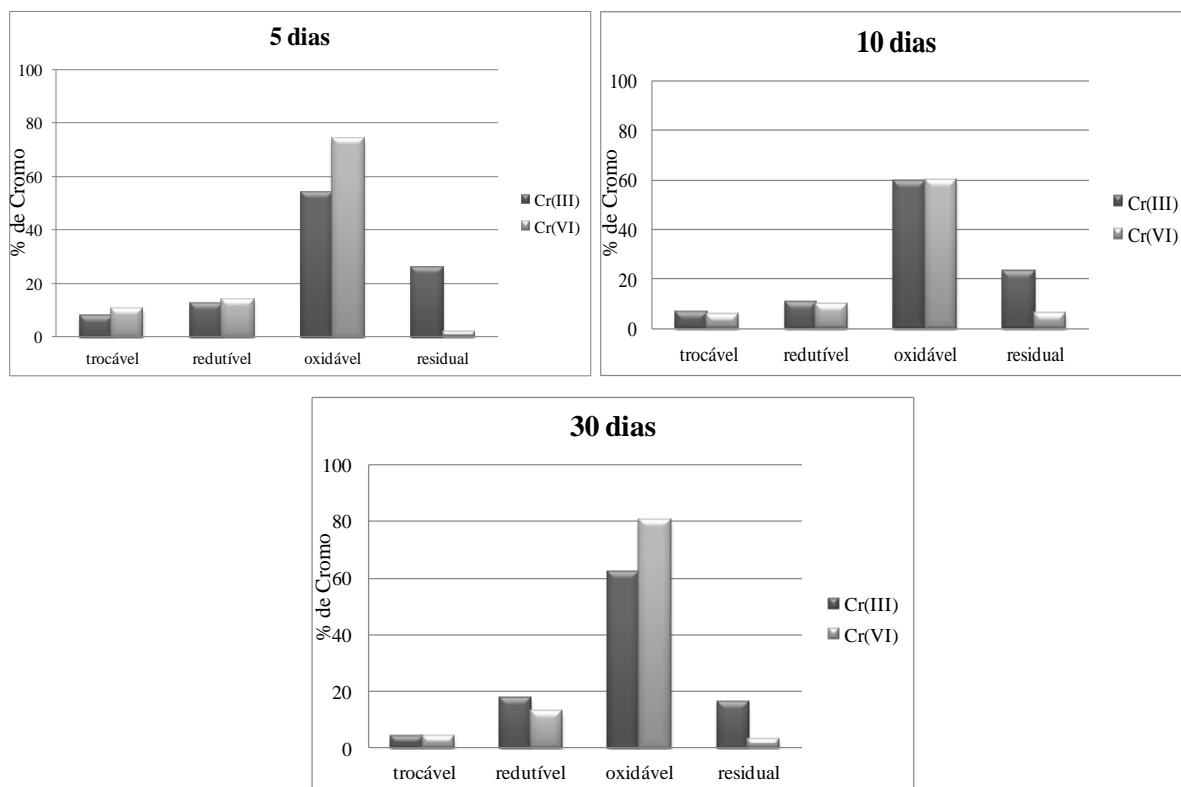


Figura 19: Porcentagem de Cr(total) associada a cada fase dos solos incubados e amostrados em diferentes períodos (5, 10 e 30 dias). A cor cinza refere-se aos solos incubados com Cr(III) e a cor preta aos solos incubados com Cr(VI).

De forma geral, a sequência de preferência de associação do cromo pelas fases do solo incubado com Cr(III) assemelha-se ao observado anteriormente nas amostras saturadas com Cr(III) e (VI). Ou seja, verificou-se maior porcentagem de cromo associado à fase relacionada à matéria orgânica (oxidável), seguida da residual, e redutível. No caso dos solos incubados com Cr(VI), a fase em que o metal mais se associou também foi a oxidável, porém seguiu-se a redutível, trocável e, somente por último, a residual.

Os resultados de extração de Cr(VI) realizados nas amostras de solos incubados com 300 mg kg⁻¹ de Cr(VI) em diferentes períodos pelo método 3060 da USEPA (1996) indicaram que em 2 dias o teor desse íon diminuiu drasticamente (Tabela 6), revelando, portanto, que todo Cr(VI) adicionado no solo foi logo reduzido e que todas as associações de cromo com as fases do solo ocorreu na forma de Cr(III).

Tabela 6: Porcentagens de Cr(VI) extraídos dos solos incubados com 300 mg kg⁻¹ de Cr(VI) em diferentes períodos.

Tempo (dias)	2	5	10	30
Cr(VI) (% massa)	0,01	0,01	0	0

O fato do Cr(III) se associar mais com a matéria orgânica se deve à presença de sítios negativos que promovem a troca catiônica (Rieuwerts, 2007). A preferência de muitos íons metálicos em se associar a compostos orgânicos é bem conhecida e foi constatada em vários trabalhos (Catrouillet *et al.*, 2014).

Devido à elevada quantidade de cromo introduzido no solo (300 mg kg⁻¹), após a saturação dos sítios de troca dos compostos orgânicos, esses íons metálicos passariam a ser adsorvidos pelos óxidos e hidróxidos da fase redutível. Esse comportamento também foi verificado por Bavaresco (2012) ao estudar um solo onde se adicionou cromo a partir de proteína hidrolisada de couro.

O fato do cromo trivalente ser pouco móvel e se precipitar prontamente como Cr(OH)₃ ou Fe_xCr_{1-x}(OH)₃ nas condições do solo (Wittbrodt & Palmer, 1995), essa fração de cromo pode representar a fase residual encontrada no solo. No entanto, invariavelmente esses precipitados são amorfos e por isso não são identificados no DRX do solo (Figura 20).

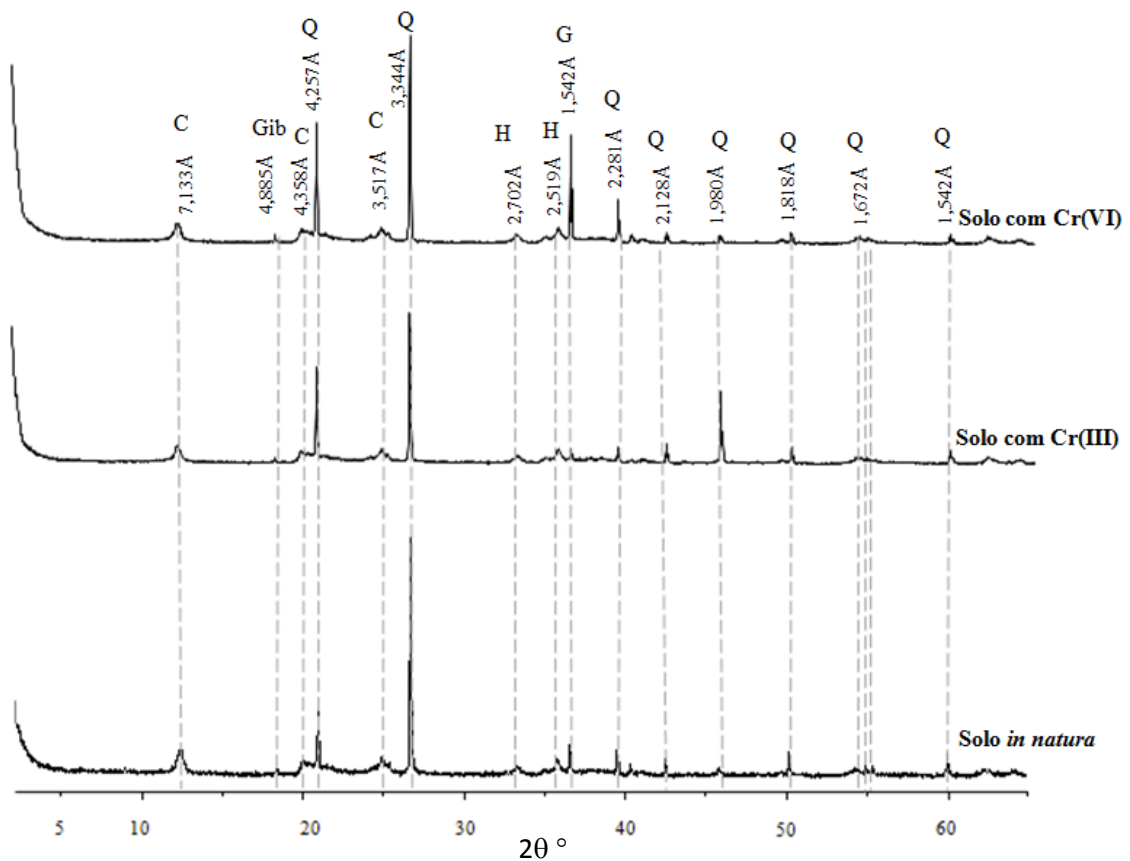


Figura 20: Difratoograma de raios X do solo e de amostras de solos incubados (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita).

A comparação dos difratogramas de raios X das amostras de solos incubados com Cr(III) e (VI) revelou que não houve a formação de novas fases sólidas. No entanto, pode-se notar que o pico referente à goethita aumentou ($d= 1,542 \text{ \AA}$) na amostra de solo incubado com Cr(VI), podendo revelar a associação do cromo com esse mineral. Para aqueles incubados com Cr(III), verificou-se um aumento no pico do quartzo apenas ($d= 1,980 \text{ \AA}$).

Para verificar se houve ou não a formação desses precipitados, realizou-se a queima dessas amostra de solos incubados com Cr(III) e (VI) a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ em forno mufla por 2h. Segundo Músic *et al.* (1999) esse procedimento permite que os hidróxidos de cromo amorfos produzam cristalitos de óxidos de cromo (Cr_2O_3).

Os difratogramas de raios X das amostras de solos natural e incubados após a queima (Figura 21) revelam a presença de alguns pequenos picos de difração presentes somente nas amostras de solo com Cr(III) e (VI).

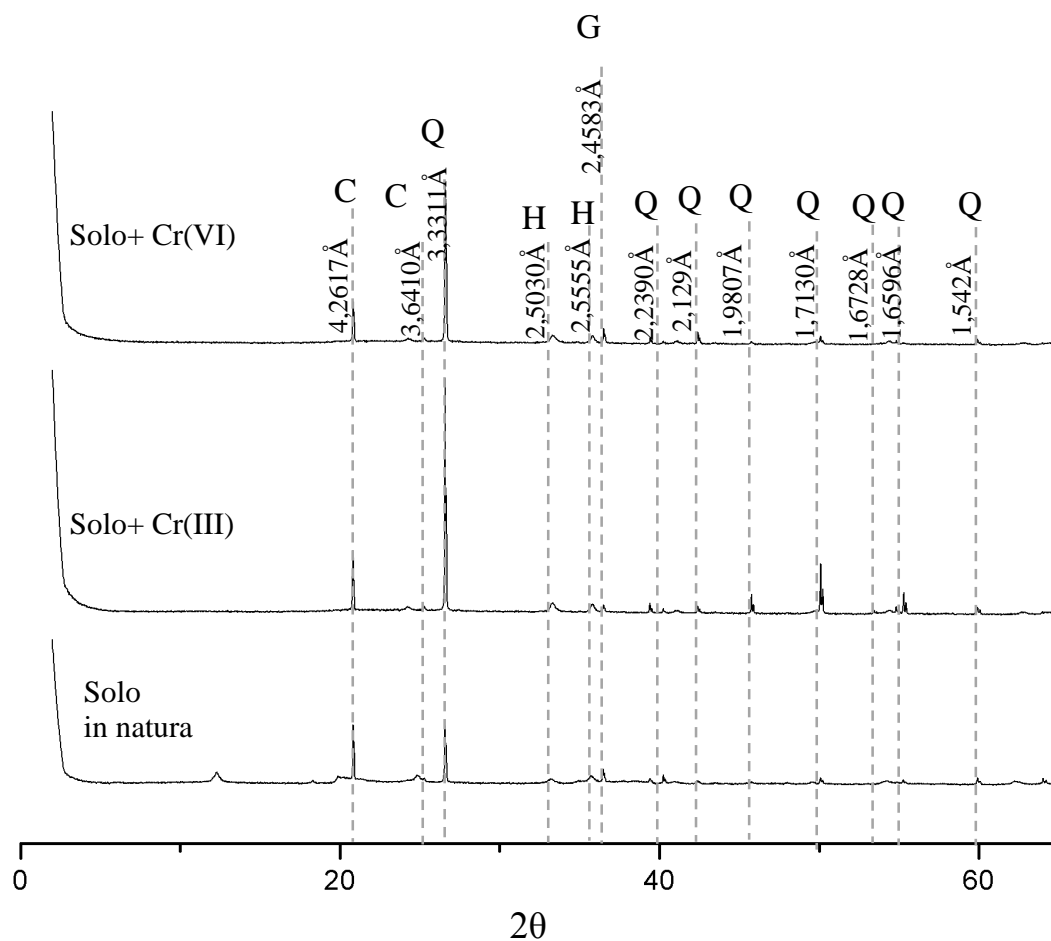


Figura 21: Difratogramas de raios X de amostras queimadas a 800 °C de solo *in natura* (referência) e solos incubados com Cr(III) e Cr(VI) (C= caulinita; Gib= gibbsita; G= goethita; Q= quartzo; H= hematita).

A parcela de cromo associado à fase residual observado nos solos incubados com Cr(VI) pode ser devido ao Cr(VI) não ser prontamente transformado em (III) nas condições encontradas no solo. E ao ser reduzido pela matéria orgânica, ele pode ter sido preferencialmente complexado com esse composto e, em seguida, com os óxidos e hidróxidos do solo, não sobrando muito para a fase residual.

Cabe ressaltar que as condições do experimento em manter os solos incubados sob a capacidade de campo e de remexer periodicamente, pode induzir à solubilidade da matéria orgânica e, conseqüentemente, aumentar sua capacidade em reduzir o Cr(VI) a (III) no solo (Barlett, 1991).

Zemberyová *et al.* (2006) também utilizaram o método de extração sequencial BCR em solos da eslovênia (cambissolos) contaminados com cromo e perceberam maior associação do

metal na fração residual, seguido da fase oxidável, redutível e trocável. Os autores concluíram que nessa configuração, dificilmente o cromo estaria biodisponível para plantas e animais.

Gil-Cardeza *et al.* (2014) acrescentaram Cr(VI) e (III) no solo e perceberam que grande parte do cromo ficou associada à matéria orgânica. Matos & Nóbrega (2008) também observaram que solo contaminado com cerca de 10.000 mg L⁻¹ de Cr(VI) no município de Dourados (MT) apresentou quantidade de Cr(VI) inferior a 0,01 mg kg⁻¹. Os autores também concluíram que o Cr(VI) se transformou em (III) devido à presença de matéria orgânica.

Estudo realizado por Kozuh (2000) testou a redução do Cr(VI) em diversos solos. Seus resultados também apontaram que a presença e o aumento na quantidade de MO no solo acelera a redução do Cr(VI). Outro fator responsável pela redução do Cr(VI) à (III) é o baixo valor de pH, como já foi explicado no item sobre efeito do pH.

Para observar se houve alguma mudança nas bandas vibracionais, devido adição do cromo no solo, realizou-se também a análise dos espectros de infravermelho (Figura 22). De acordo com Bansal *et al.* (2009) a técnica por FTIR também pode ser usada para esse tipo de análise.

Os espectros dos solos incubados com Cr(III) e Cr(VI) em comparação com o solo *in natura* apresentam muitas similaridades e, de maneira geral, não houve mudanças no comportamento dos espectros.

Por se tratar de Latossolo Vermelho, as principais vibrações que aparecem nos espectros de FTIR são aqueles referentes a caulinita, gibbsita e quartzo, além de matéria orgânica, como já foi descrito no teste do efeito do pH.

Analisando os espectros de FTIR dos solos incubados (Figura 22), observa-se bandas de absorção em 3610 e 3682 cm⁻¹ referentes às vibrações OH das ligações OH-Al. Na região espectral próxima a 3400 cm⁻¹ é onde se encontram os grupos hidroxílicos (Hauberhauer *et al.* 2000), Dick *et al.* (2008) encontraram grupo OH na banda 3417 cm⁻¹.

A presença de caulinita pode ser confirmada pela ligação O-Al-OH presente nas vibrações 1034 e 912cm⁻¹ e pela vibração 1008 cm⁻¹ por Si-O.

A vibração 1004 cm⁻¹ é devido a presença do quartzo referente a ligação Si-O. Hauberhauer *et al.* (2000) encontrou a ligação esse mineral (Si-O/Si-O-H) em diversas bandas, e, uma delas foi à 910 cm⁻¹. A água estrutural encontrada na amostra é indicada pela banda 1640cm⁻¹, enquanto que Silva *et al.* (2008) localizaram na banda 1635cm⁻¹. Percebe-se um pico bastante nítido na banda 1354 cm⁻¹ no sistema com 300 mg kg⁻¹ de Cr(III),

provavelmente relacionado com a matéria orgânica. A matéria orgânica existente no LV é também observada nas bandas 1640 cm^{-1} pela ligação $\text{C}=\text{O}$ de COO^- . As bandas 2926 e 2850 cm^{-1} são referentes aos estiramentos C-H de grupos alifáticos.

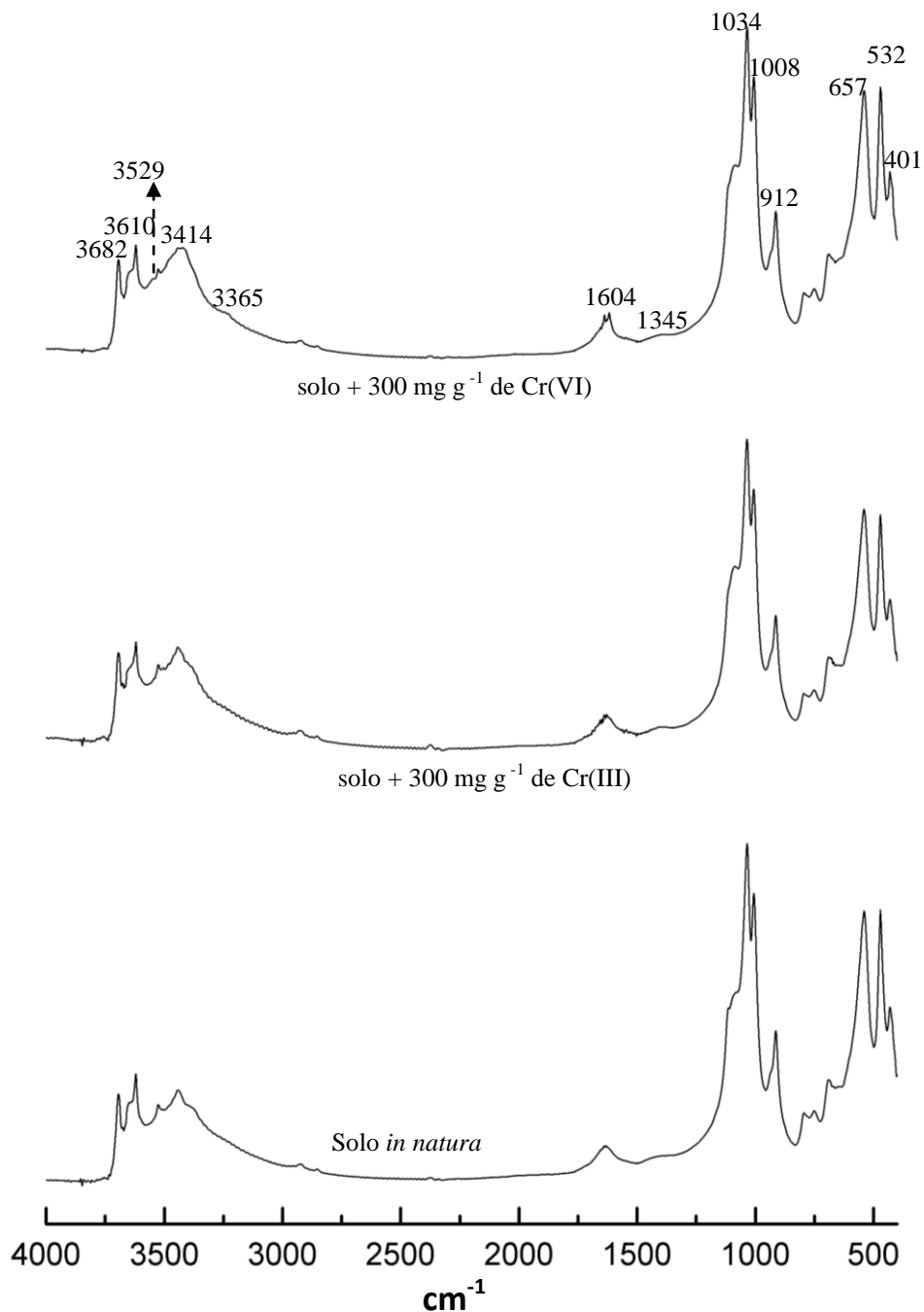


Figura 22: Espectro de infravermelho dos solos incubados.

A presença do triplete entre 3600 e 3400 cm^{-1} (3529 ; 3414 e 3365 cm^{-1}) é característico da vibração O-Al-OH da gibbsita (Martinelli *et al*, 2013). Nota-se também bandas que são

atribuídas aos minerais de argila e quartzo (Si-O) nas vibrações 1115 cm^{-1} e, entre 900 e 400 cm^{-1} . A hematita está presente na região espectral de 401 ; 532 e 647 cm^{-1} relacionado ao estiramento do grupo OH e H. A goethita, por sua vez, pode ser relacionada à banda 1640 cm^{-1} , correspondente às ligações de hidroxilas.

Apesar de quase todo o Cr(VI) ser reduzido, deve-se atentar à quantidade de Cr(III) que permaneceu biodisponível no solo, ou seja, aquele associado à fase trocável, uma vez que em determinados teores, essa substância pode ser tóxica para as plantas. Estudo realizado por Castilhos *et al.* (2001) verificou que em cultivo de soja mantido em contato por 16 dias com soluções de Cr(III) nas concentrações de 20 a 160 mg L^{-1} houve uma diminuição da parte aérea das plantas e atenuação na fixação biológica de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio. Nos cultivos que foram submetidos entre 80 e 160 mg L^{-1} foi observado clorose e, até mesmo, a sua putrefação (Castilhos *et al.*, 2001). Quando os cultivos foram submetidos a concentrações abaixo de 10 mg L^{-1} de Cr(III), a planta conseguiu sobreviver, como foi o caso do tomate e alface (Moral *et al.*, 1995; Figliolia *et al.*, 1992).

No presente estudo verificou-se que os valores de Cr total associados às fases trocáveis diminuíram com o tempo, provavelmente passando para as outras fases (Figura 19). Os seus valores estiveram sempre em concentrações que variaram de $23,4$ a 12 mg kg^{-1} em solos incubados com Cr(III) e de $23,4$ a 9 mg kg^{-1} em solos com Cr(VI). Esses valores indicam, portanto que, mesmo na forma trivalente, a quantidade disponível para as plantas pode afetar o seu metabolismo.

A contaminação por Cr(III) nas plantas é incomum (Gauglhofer, 1985), em razão principalmente da baixa mobilidade do Cr(III) no solo. No entanto, grandes quantidades de Cr(III) no meio afetam a clorose, diminuem o crescimento das folhas e, podem resultar no estiolamento das plantas (Mertz, 1969).

Conclui-se, portanto, que a análise do comportamento do cromo no solo é bastante importante, pois dependendo da fase em que fica associado, ele pode ou não se tornar disponível às plantas em maior ou menor concentração.

6.2.3. Remoção de Cr(VI) em solução por goethita e hematita sintetizadas

Devido à importância dos minerais de ferro - goethita (FeO(OH)) e hematita (Fe_2O_3) - na composição do Latossolo Vermelho e para verificar a sua capacidade em reter Cr(VI) em solução, esses minerais foram sintetizados com sucesso nesse estudo.

Os métodos utilizados na obtenção de goethita e hematita sintéticas geraram respectivamente 10,41 g e 18,848 g de cada mineral. O primeiro possui coloração ocre (figura 23a) e o segundo se destaca pela cor típica de vermelho escuro (Figura 23b) e, ambos foram analisados por DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

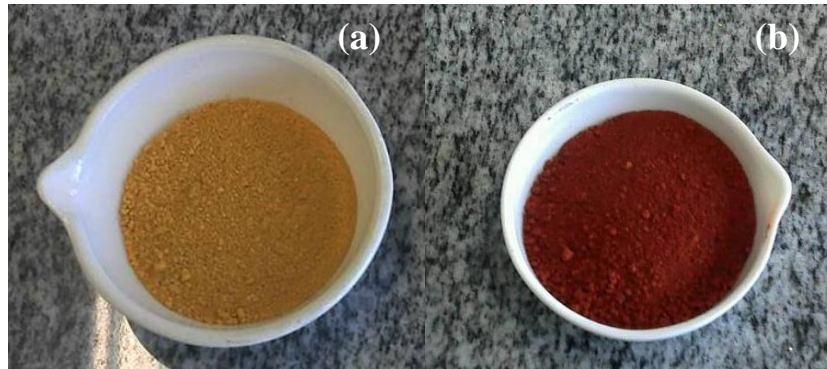


Figura 23: Aspecto da goethita (a) e hematita (b) sintetizadas.

Os difratogramas de raios X da goethita e hematita sintetizadas confirmaram a formação desses minerais (Figura 24).

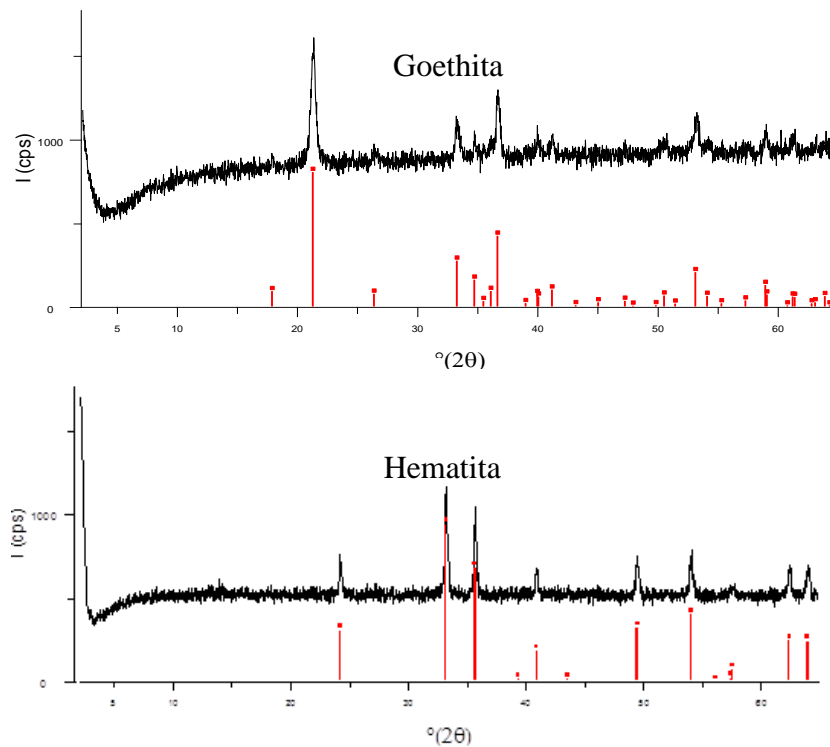


Figura 24: Difratogramas de raios-X da goethita e hematita sintetizadas.

A imagem da goethita sintética obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou formato acicular, o que confere com a morfologia típica da goethita (figura 25).

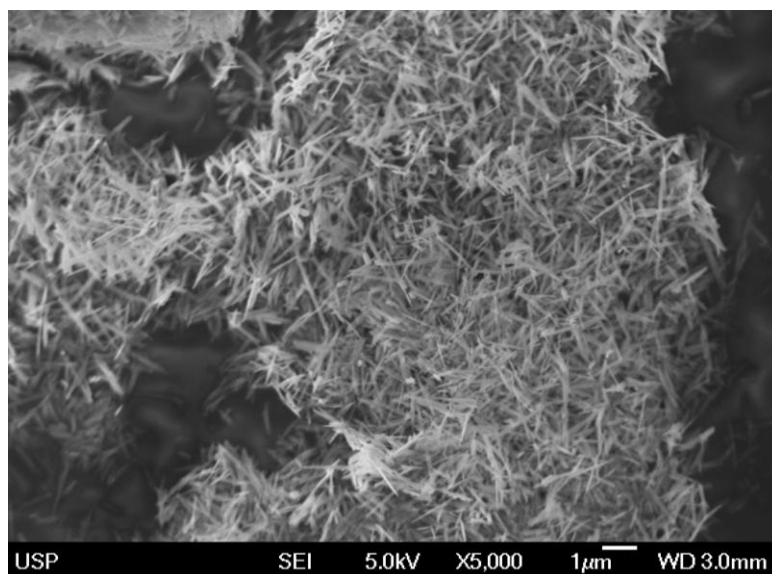


Figura 25: Imagem de MEV da goethita sintetizada.

Por outro lado, a micromorfologia da hematita sintetizada e observada na imagem de MEV consiste em cristais de placas hexagonais (Figura 26). De acordo com Cornell & Schwertman (1996), dependendo das condições de síntese da hematita, esse mineral também pode adquirir hábitos na forma de cubo, disco, fusos e esferas.

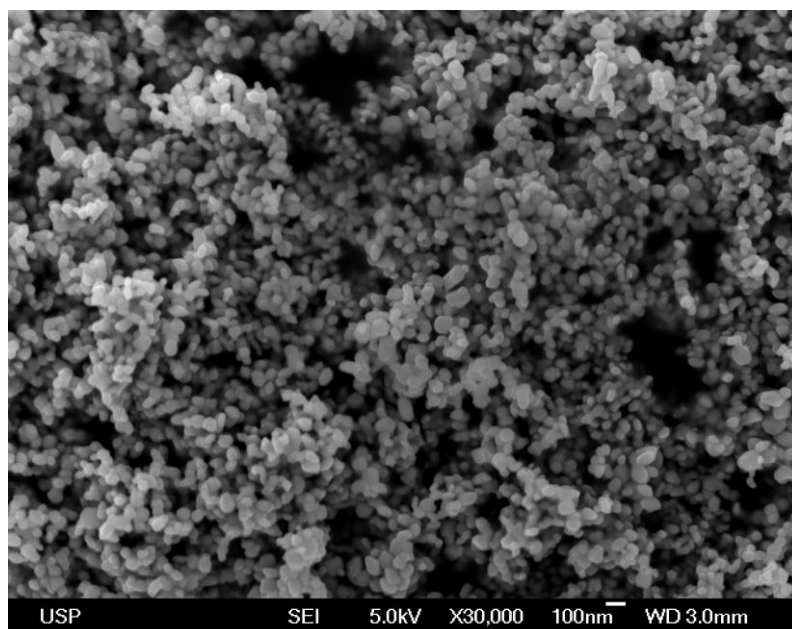


Figura 26: Imagem de MEV da hematita sintetizada.

Esses minerais foram, em seguida, utilizados em testes de remoção de Cr(VI) em batelada.

Observou-se que a goethita sintetizada possui grande eficiência em remover Cr(VI) da solução (Figura 27).

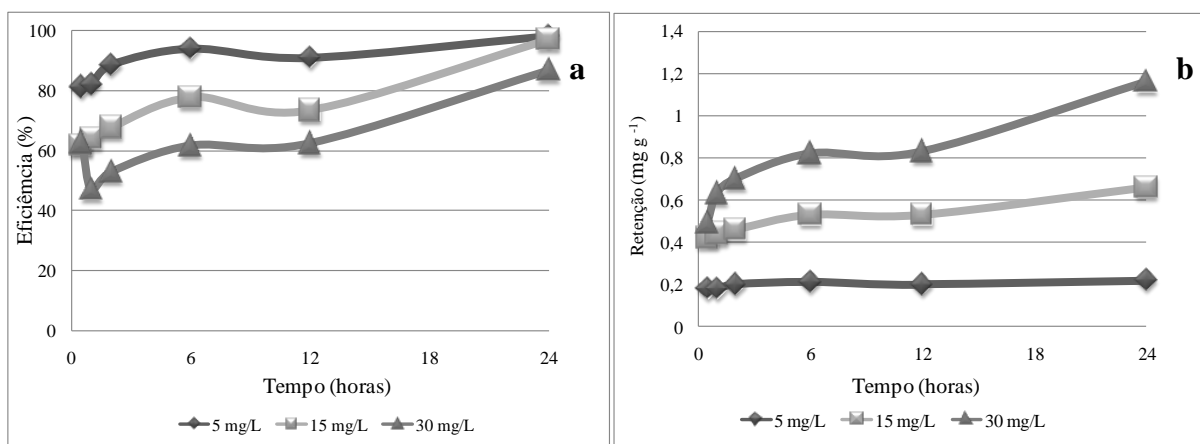


Figura 27: Gráfico de eficiência (a) e de remoção de Cr(VI) (b) pela goethita sintetizada.

Percebe-se que a eficiência de remoção também aumenta com a concentração, uma vez que em solução com 30 mg L⁻¹ de Cr(VI) verificou-se eficiência de 100 % após 24 horas de contato. Os dados de remoção de cromo revelam que que cada grama de goethita retêm cerca de 1,2 mg de Cr(VI). Comparando esse valor de remoção com o do solo estudado (LV) que foi bem inferior (cerca de 0,05 mg de Cr(VI) por grama de solo), é possível afirmar que a goethita do solo seria capaz de remover o cromo hexavalente, provavelmente na forma hexavalente, se não fosse pelo valor de PCZ do meio.

No caso do mineral sintetizado, a eficiência de retenção foi elevada, pelo fato do PCZ da goethita (entre 7,3 e 9,5) ser maior que o pH da solução (em torno de 5). Portanto, quando o valor de pH é menor do que esse valor, a tendência em adsorver os ânions (como o cromato) também é favorecida (Raymahashay, 1998). Porém, a presença de matéria orgânica no solo, possivelmente fez com que o valor do PCZ diminuísse e, essa interação ficasse comprometida (Canellas *et al.*, 2008).

O comportamento da capacidade de retenção de Cr(VI) pela goethita sintetizada também foi confirmado em diversos estudos, como de Alvarez *et al.* (2007), Kaur *et al.* (2009) e Mishra (2012).

A análise dos dados de remoção de Cr(VI) pela hematita sintetizada também revelou sua grande eficiência, chegando a 100%, em apenas 3 horas de contato, em soluções com concentração de 30 mg L⁻¹ (Figura 28a).

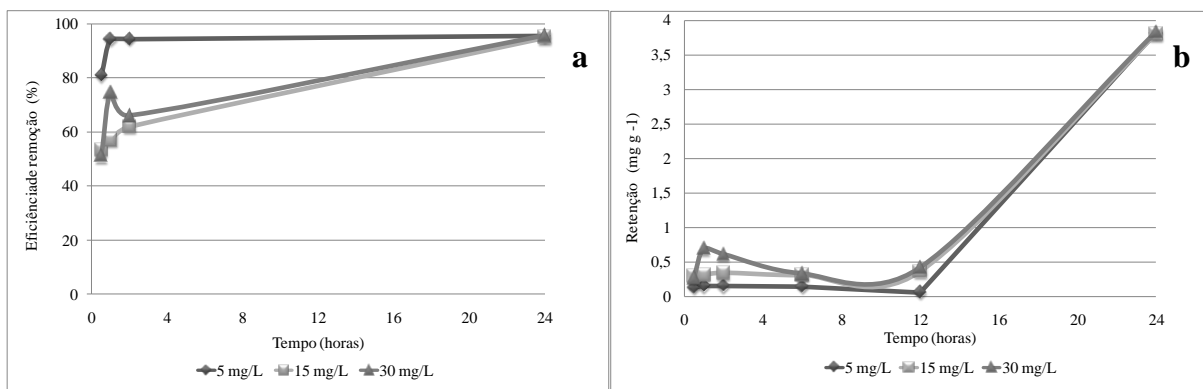


Figura 28: Gráfico de eficiência de remoção de Cr(VI) (a) e de retenção (b) pela hematita sintetizada.

Nesse caso, percebe-se que em todas as concentrações a hematita conseguiu remover 100% de Cr(VI) da solução, após 24 horas. Com relação aos valores de remoção (Figura Xb), cada grama de hematita foi capaz de reter 3,7 mg de solução de Cr(VI), quase o triplo da capacidade da goethita. Nesse caso, essa maior eficiência se deve ao menor tamanho adquirido pelos cristais de hematita, que aumentou consideravelmente sua área de adsorção superficial.

Wang *et al.* (2015) também notaram essa propriedade na hematita e acabaram empregando-a na descontaminação de arsênico, enquanto que Shuibo *et al.* (2009) a utilizaram na remoção de urânio. Trolard *et al.* (1995) realizaram estudo comparando a eficiência de adsorção de diversos minerais presentes no solo e, concluíram que a hematita pode ser utilizada na remoção de cromo em solução.

6.2.4. Teste de fitorremediação

Em função de sua maior toxicidade a variável de crescimento foi estudada, neste caso, para biomassa seca total. A figura 29 representa valores médios para três repetições. A partir da análise da curva dose-resposta, observou-se retardo significativo no crescimento das plantas, com o aumento da concentração de cromo.

Em geral, observou-se a diminuição do crescimento da raiz e, para altas concentrações, colapso e conseqüente incapacidade da raiz em absorver água. As concentrações de 15 e 30 mg L⁻¹ não afetaram o crescimento em altura das plantas. Apenas a concentração máxima promoveu necrose nas folhas e redução da biomassa seca da raiz.

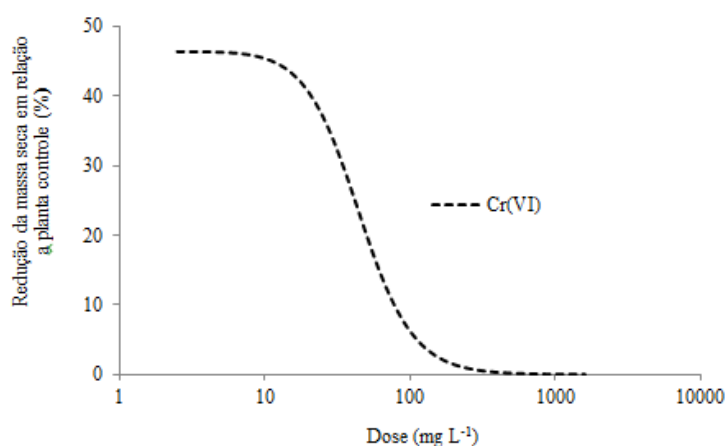


Figura 29: Curva dose-resposta da *Impatiens walleriana* quando em contato com o cromo hexavalente, avaliada através da redução de massa da matéria seca aos 15 dias de contato com o contaminante.

Segundo Panda *et al.* (2005) o cromo pode induzir a planta ao estresse oxidativo, ocasionando peroxidação de lipídeos e, conseqüentemente, promovendo danos severos às membranas celulares, iniciado com a degradação de pigmentos fotossintéticos, levando à diminuição do crescimento. Para Vazquez *et al.* (1986), injúrias causadas à membrana plasmática podem ser consideradas como mecanismo primário de toxicidade de cromo, onde altas concentrações podem causar distúrbios à ultraestrutura de cloroplastos e, conseqüentemente, afetar os processos fotossintéticos. Já para Mei *et al.* (2002) por ser um forte agente oxidante e apresentar relativa mobilidade, o cromo hexavalente pode causar maior dano à membrana plasmática, quando comparado ao cromo trivalente.

Os resultados obtidos do sistema radicular em detrimento a parte aérea (caule e folha), revelaram aumento nos teores de cromo nas raízes, avaliados na dosagem de 15 mg L⁻¹. O valor máximo de Cr(VI) acumulado nas raízes foi de 164,23mg kg⁻¹ e na parte aérea 39,72 mg kg⁻¹, mostrando que o cromo ficou acumulado, principalmente nas raízes, cerca de quatro vezes mais e relativamente, pouco transportado para parte aérea da *I. walleriana*. Autores como Shanker *et al.* (2005) também relatam que houve maior acúmulo de cromo no sistema radicular, quando comparado a parte aérea das plantas estudadas. Os autores destacam que a ausência de mecanismos específicos de transporte para o cromo das raízes para a parte aérea, deve-se ao fato do Cr(VI) agir como forte oxidante e reduzir o cromo a sua forma trivalente

Cervantes *et al.* (2001) também confirmam que o Cr se acumula muito mais nas raízes (cerca de 10 a 100 vezes) que em outras partes das plantas. Os autores sugerem ainda que o

Cr(VI) é transformado a Cr(III) principalmente dentro das células das raízes. Isso se deve pelo fato de ocorrer em muitos sistemas biológicos, agentes redutores como NAD(P)H, FADH₂, várias pentoses, glutathione capazes de reduzir o Cr(VI) a (III), gerando radicais livres (Kadiiska *et al.*, 1994).

No entanto, mesmo na forma de trivalente, o cromo pode ser tóxico para as plantas. Castilhos *et al.* (2001) realizaram um estudo adicionando Cr(III) em plantas de soja, deixando em contato por 16 dias. Os autores também notaram que, em concentrações baixas entre 20 e 40 mg L⁻¹, não há mudanças na anatomia das plantas, mas em altas concentrações (80 e 160 mg L⁻¹) ocorre clorose. Os mesmos autores (2001) também analisaram a soja diante da adição de cromo hexavalente e, perceberam que uma concentração acima de 5 mg L⁻¹ já era suficiente para ocorrer clorose e até mesmo a morte da planta.

Ao final, tem-se que a *I. walleriana* apresentou potencial rizofiltrador, uma vez que absorveu e concentrou o cromo no sistema radicular, apresentando injúrias somente quando exposta a máxima concentração de cromo hexavalente.

7. CONCLUSÃO

O Latossolo Vermelho estudado é formado principalmente por goethita, hematita, caulinita e quartzo, em cuja fração argila (que corresponde à cerca de 50% de sua textura) predominam minerais de ferro. Possui, ainda, teor relativamente elevado de matéria orgânica (4,6%), por ter sido coletado no horizonte A.

O pH desse solo é ácido (4,3) e se encontra acima do ponto de carga zero (3,6), proporcionando o predomínio de cargas negativas na superfície das partículas do solo, favorecendo a adsorção de cátions no meio.

Assim sendo, nas condições naturais encontradas nesse solo, a remoção de cromo na forma trivalente é mais favorecida que a da hexavalente, que se encontra na forma de ânions.

A remoção do Cr(VI) em solução pelo solo só ocorre após a sua redução a Cr(III) pela matéria orgânica, porém nas condições de $\text{pH} > 4$, essa reação é muito lenta.

Somente em meio ácido ($\text{pH} 2$) o processo de redução do Cr(VI) pela matéria orgânica torna-se mais rápido e eficiente, porém, devido à predominância de cargas positivas ao redor das partículas, parte do Cr^{3+} formado permanece em solução.

Quando o Cr(VI) é adicionado diretamente no solo (incubação) o processo de redução é mais eficiente, devido à quantidade de massa de solo disponível e, todo cromo se associa aos seus constituintes na forma trivalente.

Com relação a síntese da goethita e hematita, notou-se que ambos minerais são eficientes na remoção do cromo hexavalente, porém, essa remoção depende da disponibilidade do mineral no Latossolo Vermelho.

A formação de Cr(III), por sua vez, diminui a mobilidade do cromo no solo e, conseqüentemente, o seu grau de contaminação. No entanto, esse metal pode estar precipitado, adsorvido ou complexado com os constituintes do solo.

A extração sequencial foi de suma importância para compreender os mecanismos de interação do solo com o metal estudado. Assim verificou-se que o cromo adicionado no solo se associa principalmente à matéria orgânica, formando complexos e, também, às frações de oxí-hidróxidos de ferro (goethita) e, em menor quantidade às fases trocáveis do solo.

Apesar de ser possível a formação de precipitados de cromo, não foi possível identificá-los nesse estudo, provavelmente por se encontrarem na forma amorfa, mesmo após aquecimento a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por outro lado, a parcela de Cr(III) trocável, que corresponde à fração biodisponível, pode interferir no crescimento das plantas, dependendo de sua concentração e também da espécie vegetal. Assim sendo, o uso de técnicas alternativas para descontaminação do solo, como a fitorremediação, pode ser comprometida já que o maior acúmulo de cromo ocorre nas raízes (que sofre oxidação pelo Cr(VI) e, conseqüentemente, o reduz à forma trivalente).

Conclui-se que o Latossolo Vermelho é capaz de reduzir naturalmente o cromo hexavalente devido à presença da matéria orgânica, principal responsável pela sua redução e complexação, além de minerais de ferro (goethita e hematita) capazes de adsorver o cromo na forma trivalente.

Embora esse trabalho tenha se dedicado a entender o comportamento do solo diante da presença do cromo, ainda são necessários outros estudos para analisar como essa contaminação pode influenciar a estrutura física das plantas utilizadas na fitorremediação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Accioly, A. M. A.; Siqueira, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. *in*: Novais, R. F.; Alvarez V.; V. H.; Schaefer, C. E. G. R. *Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 1:299-352, 2000.
- Addiscott, T. M. Entropy and sustainability. *Europeans Journal of Soil Science*, 46:161-168, 1995.
- Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda). *Acidez do solo e calagem*. Boletim Técnico 1, 22, 1990.
- Agency For Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR). *Case Studies in Environmental Medicine (CSEM)*. December, 2008.
- Alcântara, M. A. K de; Camargo, O. A. Manipulação de carga e movimento de nitrato em horizontes B de um Latossolo Vermelho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 5(2):204-212, 2010. Disponível em:<<http://www.scielo.br/pdf/pab/v45n2/v45n2a12.pdf>>. Acesso em 14 de ago. de 2014.
- Aleva, G.J.J. *The corlat Handbook.Brussels, International Soil Reference and Information Center*, 91p.,1992.
- Alleoni, L. R. F.; Mello, J. W. V.; Rocha, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. *In*: Melo, V. F.; Alleoni, L.R.F. (Eds). *Química e Mineralogia do solo – parte II – Aplicações*. SBCS, Viçosa (MG), 685p., 2009.
- Alvarez, M.; Rueda, E. H.; Sileo, E. E. Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:1009 -1020, 2007.
- Anderson, J. V. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 10:380-388, 1963.
- Aquino Neto, V.; Camargo, O. A. Crescimento e acúmulo de crômio em alface cultivada em dois latossolos tratados com CrCl₃ e resíduos de curtume. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, 21 (1):225-235, 2000.
- Armitage, A. M. *Ornamental bedding plants*. Wallingford: CAB International, 1994.
- Asikainen, J. M.; Nikolaidis, N. P. *Sequential extraction of chromium from contaminated aquifer sediments*. Spring GWMR, 1994.
- Baird, C. *Química ambiental*. Bookman: Porto Alegre, 2002.
- Baker, A. J. M.; Brooks, R. R. Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements – A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*,

- 1:81–12, 1989.
- Banks, M. K.; Schwab, A.P.; Henderson, C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62:255–264, 2006.
- Bansal, M.; Singh, D.; Garg, V. K. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171:83-92, 2009.
- Baron, D.; Carl, D. P.; Stanley, J. T. Identification of Two Iron-Chromate Precipitates in a Cr(VI)-Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, 30 (3), 1996.
- Bartlett, R. J.; James, B. R. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8:31-35, 1979.
- Bartlett, R. J.; Kimble, J. M. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *Journal of Environmental Quality*, 5:379-382, 1976.
- Bavaresco, J. Dinâmica do cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de cromo. *Dissertação de mestrado*. Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2012.
- Benites, V. M.; Mendonça, E. S.; Schaefer, C. E. R.; Martin Neto, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, 23:543-551, 1999.
- Berkowitz, B.; Dror, I; Yaron, B. *Contaminant Geochemistry- Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J.L. *In-situ* remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls. *Environmental Science & Technology*, 31:3348-3357, 1997.
- Bonet, A., Poschenrieder, C.; Barcelo, J. Chromium 111-iron interaction in Fe-deficient and Fe-sufficient bean plants. I. Growth and nutrient content. *Journal of Plant Nutrition*, 14:403-414, 1991.
- Bradl, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277:1-18, 2004.
- Brady, N. C.; Weil, R. R. *Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos, 3ª brasileira*, 31(9):663-671, 2013.

- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S. Métodos de análises química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Boletim Técnico n.106. *Instituto Agronômico de Campinas (IAC)*, Campinas (SP), 2009.
- Campos, V.; Souto, L. S.; Medeiros, T. A. M.; Toledo, S. P.; Sayeg, I. J.; Ramos, R. L.; Shinzato, M. C. Assessment of the Removal Capacity, Tolerance, and Anatomical Adaptation of Different Plant Species to Benzene Contamination. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225:2033, July, 2014.
- Canellas, L. P., Mendonça, E. Dobbss, L. B., Baldotto, M. A.; Velloso, A. C. X.; Sobrinho, N. M. B. A. Cap 05 Reações da Matéria Orgânica. *In Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – Ecossistemas Tropicais e Subtropicais*. 2ª ed, Porto Alegre, 2008.
- Cao, X.; Guo, J.; Mao, J.; Lan, Y. Adsorption and mobility of Cr(III) – organic acid complexes in soil. *Journal of Harzardous Materials*, 192:1533– 1538, 2011.
- Castilhos, D. D.; Costa, C. N.; Passianoto, C. C.; Lima, A. C. R.; Lima.C. L. R.; Muller, V. Efeitos da adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes em soja. *Ciência Rural*, Santa Maria, 31(6), 2001.
- Catrouillet, C.; Davranche, M.; Dia, A.; Coz, M. B. L.; Marsac, R.; Pourret, O.; Gruau, G. Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids. *Chemical Geology*, 372:109-118, 2014.
- Cervantes, C.; Campos-Garcia, J.; Devars, S.; Gutiérrez-Corona, F.; Loza-Tavera, H.; Torres-Guzmán, J. C.; Moreno-Sánchez, R. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *Microbiology Reviews*, May 25(3):335-47, 2001.
- Cessa, R.M.A.; Celi, L.; Vitorino, A.C.T; Novelino, J.O; Barberis, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:1153-1162, 2009.
- Chen, J.; Gu, B.; Royer, R.A.; Burgos, W.D. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron. *The Science of the Total Environment*, 307:167– 178, 2003.
- Choppala, G.; Bolan, N.; Mallavarapu, M.; Chen, Z. Sorption and mobility of chromium species in a range of soil types. *In: 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*. 1 – 6 August, 2010.
- Chucanov, N.V. *Infraredspectra of minerals species*. Springer, New York, 2014.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb). *Valores orientadores 2014*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-2014.pdf>>. Acesso em 15 de ago. de 2014.

_____. Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. *Texto explicativo relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo*. Dezembro de 2013, Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areascontaminadas/2013/textoexplicativo.pdf>>. Acesso em 06 de dezembro de 2013.

_____. Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. *Texto explicativo relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo*. Dezembro de 2012, Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areascontaminadas/2012/textoexplicativo.pdf>>. Acesso em 12 de dezembro de 2014.

Colombo, P.; Zank, C.; Schmidt, L. E. C.; Gonçalves, G.; Marinho, Jr. Amphibia, Anura, Bufonidae, *Melanophryniscus simplex*: Distribution extension, 3(4):305-307, 2007.

Cornell, R. M.; Schwertmann, U. The iron oxides. VCH, New York, 1996.

Costa, V. L.; Maria, I. C. de; Camargo, O. A.; Grego, C. R.; Melo, L. C. A. Distribuição espacial de fósforo em Latossolo tratado com lodo de esgoto e adubação mineral. *R. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 18(3):287–293, 2014.

Davies, F. T.; Puryear, J. D.; Newton, R. J.; Egilla, J. N.; Grossi, J. A. S. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. *Journal of Plant Nutrition*, 25:2389– 407, 2002.

Dick, D. P.; Silva, L. B. da; Inda, A. V.; Knicker, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:2289-2296, 2008.

Dubbin, W. E. & Goh, T. B. Sorptive capacity of montmorillonite for hidroxy-Cr polymers and the mode of Cr complexation. *Clay Minerals*, 30:175-185, 1995.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 2.ed.306 p. Rio de Janeiro, 2006.

_____. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em:<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/104933/1/Manual-de-Mtdos-de-Anilise-de-Solo.pdf>> Acesso em 12 jan. de 2015.

_____. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Cap 12, p. 43- 48. 2ª ed. Rio de

Janeiro, 2011.

- _____. *Solos para todos - Perguntas e Respostas*. Org: Batista, M. A.; Paiva, D. W. de; Marcolino, A. Rio de Janeiro, 2014.
- Essington, M. E. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, 553p., 2004.
- Evanko, C. R.; Dzombak, D. A. Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analog Organic Acids to Goethite. *Environmental Science and Technology*, 32(19):2846-2855, 1998.
- Fendorf, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67:55-71, 1995.
- Figliolia, A.; Benedetti, A.; Dell'Abate, M. T.; Izza, C. & Indiatì, R. Potential chromium bio-availability by *Lactuca sativa* grown on two soils amended with tannery leather residues. *Fresenius Environmental Bulletin*, 1:406-410, 1992.
- Fiol, N.; Escudero, C.; Villaescusa, I. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology* 99:5030–5036, 2008.
- Fontes, M. P. F.; Camargo, O. A.; Sposito, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 58 (3):627-646, 2001.
- Garland, T. R.; Cataido, D. A.; McFadden, K. M.; and Wildung, R. E. Factors affecting absorption, transport, and form of plutonium in plants. p. 83-96. In: J. E. Pinder (ed.). *Environmental Research on Actinide Elements*. Office of Scientific and Tech Information, DOE., 1983.
- Gauglhofer, J. Environmental aspects of tanning with chromium. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Cincinnati*, 70:11, 1985.
- Gerth, J., R.; Wienberg; U. Förstner. Chromium in contaminated soil: Bound forms and chromium immobilization by ferrous iron. In: Farmer, J.G. (Ed.), *Heavy metals in the environment*. International Conference on Heavy Metals in the Environment, Edinburgh, Scotland, 1991.
- Gil-Cardesa, M. L.; Ferri, A.; Cornejo, P.; Gomez, E. Distribution of chromium species in a Cr-polluted soil: presence of Cr (III) in glomalin related protein fraction. *Sci. Total Environ.* 493:828–833, 2014.
- Girardello, V. Comportamento de ensaios de arrancamento de placas embutidas em camadas de solo-simento fibra. *Tese Doutorado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

- Goes, M. A. C.; Luz, A. B.; Possa, M. V. Amostragem. *In*: Luz, A.B.; Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M. (Eds.) Tratamento de Minérios. 4^a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.
- Gu, B.; Chen, J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19):3575-3582, 2003.
- Habashi, F. *Handbook of extractive metallurgy*. Weinheim. Wiley-VCH, 1997.
- Haberhauer, G.; Pfeiffer, L.; Gerzabek, M. H. Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48:3722–3727, 2000.
- Haféz, H. A study on the use of nano/micro structured goethite and hematite as adsorbents for the removal of Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) metal ions from aqueous solutions. *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*; 4 (06), June 2012.
- Hawley, L. E.; Deeb, R. A.; Kavanaugh, M. C.; Jacobs, J. A. Treatment technologies for chromium (VI). *In*: Guertin, J.; Jacobs, J.A.; Avakian, C. P. (eds). *Chromium(VI) Handbook*. Florida, CRC Press, 2004.
- Hesse, P. R. A textbook of soil. Chemical Analysis. *Chemical Publishing Co Inc.*, New York, 1971.
- Hossner, L. R.; Loeppert, R. H.; Newton, R. J. *Literature Review: Phytoaccumulation of chromium, uranium, and plutonium in plant systems*. Amarillo National Resource Center for Plutonium. Texas, 1998.
- Huang, C. P.; Shin, H. M.; Allen, H. E.; Cheng, A.H.D. *Chromium in the soil-water system*. Final Report. New Jersey Department of Environmental Protection and Energy, Division of Science & Research. New Jersey, 1995.
- Inda Jr, A.V. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. *Tese de Doutorado*, Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 126p., 2002.
- Instituto da Potassa & Fosfato. *Manual internacional de fertilidade do solo*. Tradução e adaptação: Alfredo Scheid Lopes. 2^a. ed. rev. ampl. Piracicaba: POTAFOS, 177 p; 1998.
- Jacobs, J. A.; Testa, M. S. Overview of Chromium(VI) *in* the Environment: Background and History in Chromium(VI) Handbook. ed: Jacques Guertin James A. Jacobs Cynthia P. Avakian, New York, 2005.

- James, B. R. The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 30(6):248-251, 1996.
- James, B. R.; Bartlett, R. J. J. Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. *Journal of Environmental Quality*. 12: 177-181, 1983.
- Janssens, S. B.; Knox, E. B.; Huysmans, S.; Smets, E. F. Merckx, V. F. T. Rapid radiation of Impatiens (Balsaminaceae) during Pliocene and Pleistocene: Result of a global climate change. *Molecular Phylogenetics and Evolution* 52:806–824, 2009.
- Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants. Florida: CRC Press, p.315, 2000.
- Junior Genro, S. A.; Reinert, D. J.; Reichert, J. M. Variabilidade temporal da resistência à penetração de um Latossolo argiloso sob semeadura direta com rotação de culturas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:477- 484, 2004.
- Kadiiska, M. B., Xiang, Q. H. Mason, R.P. In vivo free radical generation by chromium (VI): an electron resonance spintrapping investigation. *Chemical Research in Toxicology*, 7:800-805, 1994.
- Kämpf, N.; Klamt, E.; Schneider, P. Óxidos de ferro em latossolos do Brasil sul e sudeste. In: Reunião de classificação, correlação de solos e interpretação de aptidão agrícola, 3, Rio de Janeiro, 1988.
- Katz, S. A.; Salem, H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology*, 13(3):217–224, 1993.
- Kaur, N.; Gräfe, M.; Singh, B.; Kennedy, B. Simultaneous Incorporation of Cr, Zn, Cd, and Pb in the goethite structure. *Clays and Clay Minerals*, 57 (2): 234-250, 2009.
- Kazakis, N.; Kantiranis, N.; Voudouris, K. S.; Mitrakas, M.; Kaprara, E.; Pavlou, A. Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater. *Science of the Total Environment*, 514:224–238, 2015.
- Ker, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Genomos*, 5:17-40, 1998.
- Kiehl, E. J. *Manual de Edafologia – relações solo-planta*. Editora Agronômica Ceres. 262p. São Paulo, 1979.
- Kosmulski, M.; Durand-Vidal, S.; Maczka, E.; Rosenholm, J. B. Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271:261–269, 2004.
- Kozuh, N.; Stupar, J. Gorenc, B. Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils. *Environ. Sci. Technol*, 34: 112-119, 2000.

- Kumar, P. B.A. N.; Dushenkov, V.; Mottott, R. I. Phyto-extraction: the use of plants to remove heavy metal from soils. *Environmental Science & Technology*, 29:1232–1238, 1995.
- Lin, C. C.; Lai, H. Y.; Chen, Z. S. Bioavailability assessment and accumulation by five garden flower species grown in artificially cadmium-contaminated soils. *International Journal of Phytoremediation*, 12(5):454-467; 2010.
- Lopes, A. S; Silva, M. C.; Guilherme, L. R. G. *Acidez do solo e calagem*. ANDA (Agência Nacional para Difusão de Adubos). Boletim técnico nº 1. São Paulo, 1991.
- Maciel, L. A. Controle mecânico da herbácea exótica invasora lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium* Koenig) no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, SP- *Dissertação de mestrado* - São Paulo: Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2011.
- Martinelli, G.; Moraes, M. A. *Livro vermelho da flora do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2013.
- Matos, W. O.; Nóbrega, J. de A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, 31 (6):1450-1454, 2008.
- Manzatto, H. R. H. Dinâmica da matéria orgânica em solo Glei pouco húmico cultivado com arroz inundado no vale do São João. Itaguaí: UFRRJ, 143p. *Tese de Mestrado*, 1990.
- Mcgrath, S.P.; Smith, S. Chromium and nickel. In: Alloway, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, JohnWiley & Sons.125-150, 1990.
- Mei Z, Grummer-Strawn LM, Pietrobelli A, Goulding A, Goran MI, Dietz WH. Validity of body mass index compared with other body-composition screening indexes for the assessment of body fatness in children and adolescents. *American Journal of Clinical Nutrition*. 75:978-985, 2002.
- Mertz, W. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, 49:163-239, 1969.
- Mishra, B. *Adsorption of Hexavalent Chromium Onto Goethite*. Department of Mining Engineering National Institute of Technology, Rourkela, 2012.
- Moral, R.; Pedreno, N.; Gomez, I. Effects of chromium on the nutrient element content and morphology of tomato. *Journal of Plant Nutrition*, 18(4):815-822, 1995.
- Mortvedt, J. J.; Giordano, P. M. Crop response to zinc oxide applied in liquid and granular fertilizers. *J. Agric. Food Chem*, 15:118-122, 1975.

- Motzer, W.E. Chemistry, geochemistry, and geology of chromium and chromium compounds. In: Guertin, J.; Jacobs, J.A.; Avakian, C.P. (Eds). *Chromium(VI) handbook*. CRC Press, Washington DC, 2005. 72
- Mukherji, S.; Roy, B. K. Characterization of Chromium toxicity in different plant materials. *Indian Journal of Experimental Biology*, 16:1017-1019, 1978.
- Music, S.; Maljkovi, M.; Popovi, S.; Trojko, R. Formation of Chromia from Amorphous Chromium Hydroxide. *Croatica chemica Acta* 789-802, 1999.
- Miyazawa, M.; Pavan, A. M.; Oliveira, L. E.; Ionashiro, M.; Silva, K. A. *Gravimetric Determination of Soil Organic Matter*. Brazilian Archives of Biology and Technology, 43(5):475-478, 2000.
- National Research Council. *Chromium*. National Academy of Science. Publishing: Washington, DC, 1974.
- Netto, S. M. Caracterização cristaloquímica da incorporação de íons cobre(II) em goethita (α -FeOOH) sintética. *Tese Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- Nicoloso, R.S.; Lovato, T.; Amado, T.J.C.; Bayer, C. & Lanza Nova, M.E. Balanço de carbono orgânico no solo sob integração lavoura-pecuária no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:2425-2433, 2008.
- Niero, L. A. C. Avaliações visuais do solo como índice de qualidade de um latossolo vermelho em oito usos e manejos e sua validação por análises físicas e químicas. *Tese doutado*. Instituto Agronômico de Campinas, 2009.
- Nyamangara, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 69:135-141, 1998.
- Olazabal, M. A.; Nikolaidis, N. P.; Suib, S. A.; Madariaga, J. M. Precipitation Equilibria of the Chromium (VI)/Iron(III) system and spectroscopic characterizations of the precipitates. *Environmental Science Technology*, 31:2898-2902, 1997.
- Oliveira, E. A.; Montanher, S. F.; Andrade, A. D. Nóbrega, J. A.; Rollemberg, M. C. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry*, 40:3485 - 3490, 2005.
- Oliveira, J.B. *Solos do Estado de São Paulo: Descrição das classes registradas no mapa pedológico*. Campinas, Instituto Agronômico, 1999. 108p.

- Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Quimica Nova*, 30(4):925-929, 2007.
- Palmer, D. Wittbrodt, P. R. Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. *Environmental Health Perspectives*, 92:25-40, 1991.
- Panda, S.; Nayak, S. K.; Campo, B.; Walker, J. R.; Hogenesch, J. B.; Jegla, T. Illumination of the melanopsin signaling pathway. *Science*, 307:600–604, 2005.
- Pandey, S. K. Germination and Seedling growth of Field Pea *Pisum sativum* Malviya Matar-15 (HUDP-15) and Pusa Prabhat (DDR-23) under varying level of Copper and Chromium. *The Journal of American Science*, 4(3):28-40, 2008.
- Pansu, M.; Gautheyrou, J., *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer, Berlin, 2006.
- Pant, K.; Wang, W. X. Mercury accumulation in marine bivalves: influences of biodynamics and feeding niche. *Environmental Pollution*, 159:2500–2506, 2011.
- Perkovich, B. S. et al. Enhanced mineralization of [¹⁴C] atrazine in K. scoparia rhizospheric soil from a pesticidecontaminated site. *Journal of Pesticide Science*, 46:391-396, 1996.
- Pinheiro-Dick, D.; Schwertmann, U. Microagregates from Oxisols and Inceptisols: Dispersion through selective dissolution's and physicochemical treatments. *Geoderma*, 74:49-63, 1996.
- Pires, F. R., Souza, C. M., Silva, A. A., Procópio, S. O.; Ferreira, L. R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, 21(2): 335-341, 2003.
- Pueyo, M.; Mateu, J.; Rigol, A.; Vidal, M.; López-Sanchez, J.F.; Rauret, G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152:330-341, 2008.
- Pugas, M. S. Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo - SP. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências, São Paulo, 2007.
- Quevauviller, P. H. *Methodologies in Soil and Sediment Fractionation Studies - Single and Sequential Extraction Procedures*. The Royal Society of Chemistry, Brussels, Belgium, 2002.
- Quevauviller, P.; Rauret, G.; López-Sanchez, J. F.; Rubio, R.; Ure, A.; Muntau, H. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM

- 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205:223-234, 1997.
- Rai, D.; Eary, L. E.; Zachara, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, 86:15 - 23, 1989.
- Raij, B. Determinação do Ponto de Carga Zero nos solos. *Revista Bragantia*. 1973. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/brag/v32nunico/18.pdf> >. Acesso em 10 de dez de 2013.
- Rattan, R. K.; Datta, S. P.; Chhonkar, P. K.; Suribabu, K.; Singh, A. K. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal contents in soils, crops and ground water – A case study. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 109:210–322, 2005.
- Raymahashay, B. C.; Praharaj, T. Chromate uptake by lateritic soils: Similarly with phosphate, *Indian journal of Environmental protection*, 18:933-936, 1998.
- Reeder, R. J.; Schoonen, M. A.; Lanzirrotti, A. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64, 2006.
- Reis, I. M. S.; Melo, W. J.; Marques Júnior, J.; Ferraudo, A. S.; Melo, G. M. P. de. Adsorção de cádmio em latossolos sob vegetação de mata nativa e cultivados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 38:1960-1969, 2014.
- Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S. B.; Corrêa, G. F. *Pedologia: base para distinção de ambientes*. 2ªed. Viçosa, MG: Neput, 1997.
- Richard, F. C.; Bourg, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Water Resources*, 25(7):807-816, 1991.
- Rieuwerts, J. S. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19(2):75-85, 2007.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Furlan, M. An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substances from Organic Soils. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1):51-56, 1998.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Substâncias Húmicas Aquáticas – Interações com Espécies Metálicas, 1ª ed., UNESP: São Paulo, 2003.
- Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Furlan, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*, 23(4):472- 476, 2000.
- Ross, D. S.; Ketterings, Q. *Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity*, 2011.

- Russell, O. P.; Fraser A. R. Infrared methods. *In: Wilson, M.J. (Ed). Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. Springer-Science Business Media, B.V., 1996.*
- Sahuquillo, A.; Rigol, A.; Rauret, G. Overview of the use leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22:152-159, 2003.
- Sakurai, K.; Ohdate, Y. Kyuma, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Science na Plant Nutrition*, 35(1):21-31, 1989.
- Sanchés, L. H. Avaliação de impacto ambiental – conceitos e métodos. São Paulo: Oficina de textos, 2008.
- Sánchez-Martín, M. J.; García-Delgado, M.; Lorenzo, L. F.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Arienzo, M. Heavy metals in sew-age sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils. *Geoderma*, 142:262–273, 2007.
- Santos, R. D.; Lemos, R. C.; Sos, H. G.; Ker, J. C.; Anjos, L. H. C. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 5ª ed. revisada e ampliada. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência de Solo, 2005.
- Schaefer, C. E. G. R; Fabris, J. D.; Ker, J. C. *Minerals in the Clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review Clay Mineralys*, 43:137- 154, 2008.
- Schenato F, Schröder NT, Martins FB. Assessment of contaminated soils by heavy metals in municipal solid waste landfills in southern Brazil. *WSEAS. Transactions on Environment and Development*; 4(9):745-755; 2008.
- Schroeder, D. C. & Lee, G. F. Potential transformations of chromium in natural Waters *Institute for Environmental Sciences, University of Texas-Dallas, Richardson, U.S.A. 1974.*
- Schulte, E. E.; Hoskins, B. Recommended Soil Organic Matter Tests. Chapter 8, 2012. Disponível em <<http://extension.udel.edu/lawngarden/files/2012/10/CHAP8.pdf>. > Acesso em 20 jun. de 2013.
- Schulten, H. R.; Schnitzer, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Science*, 162: 115–130, 1997.
- Schwertmann, U.; Cornell, R. M. *Iron Oxides in the laboratory: Preparation an Characterization*. Cheniical Sciences in the 20th Century, 1996.
- Schwertmann, U.; Kämpf, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Science*, 139:344-350, 1985.

- Schwertmann, U.; Lentze, W. Bodenfarbe and eisenoxidform. *Z. Pflanzenernahr. Bodenkd.*, 115: 209-214, 1966.
- Scoccianti V., Crinelli R., Tirillini B., Mancinelli V., Speranza A. Uptake and toxicity of Cr(III) in celery seedlings. *Chemosphere*, 64:1695-1703, 2006.
- Seefeldt, S. S.; Jensen, S. E.; Fuerst, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationship. *Weed Technology*, 9:128-277, 1995.
- Shanker, A. K.; Cervantes, C.; Loza-Tavera, H. Avudainayagam S. Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5):739-53, 2005.
- Sharma, D. C; Chatterjee, C. Sharma, C. P. Chromium accumulation by barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Journal of Experimental Botany*, 25:241-251, 1995.
- Shigematsu, T.; Gohda, S. Yamazaki, H.; Nishikawa, Y. Spectrophotometric Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Sea Water. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, 55(5), 1977.
- Shuibo, X.; Chun, Z.; Xinghuo, Z.; Jing, Y.; Xiaojian, Z.; Jingsong, W. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100:162-166, 2009.
- Silva, L. B. da; Dick, D. P.; Inda Junior, A. V. Solos subtropicais de altitude: atributos químicos, teor de matéria orgânica e resistência à oxidação química. *Ciência Rural*, Santa Maria, 38(4):1167-1171, 2008.
- Silva e Silva, M. Santana, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. *Scientia Amazonia*, 2 (3): 54-70, 2013.
- Silva, B. M. Disponibilidade de água no solo: métodos de estimativa e implicações de manejo em cafeeiros na região do cerrado. Tese Doutorado. Universidade Federal de Lavras, 2014.
- Silva, F. M.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B; Silva, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa* sp) *Cadernos de Pesquisa*, São Luís, 17 (3):71-77, 2010.
- Silva, L. B. da; Dick, D. P.; Inda Jr., V. A. Solos subtropicais de altitude: atributos químicos, teor de matéria orgânica e resistência à oxidação química. *Ciência Rural*, 38(4): jul, 2008.
- Silva, M. L. N; Curi, N.; Marques, J. J. G. S. E. M.; Guilherme, L. R. G; Lima, J. M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de

- Latossolos Brasileiros. *Revista de pesquisa agropecuária brasileira*, 31(9):663-671, 1996.
- Singh, B.; Gilkes, R. J. concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin, *Clay Minerals*, 463-472, 1991.
- Singh, R.; Misra, V.; Singh R. P. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(6):3643-51, 2012.
- Sinha, P.; Dube, B. K.; Chatterjee, C. Amelioration of chromium phytotoxicity in spinach by withdrawal of chromium or iron application through different modes. *Plant Science*, 169:641-646, 2005.
- Skeffington, R.A., P.R. Shewry and P.J. Peterson. 1976. Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Planta*, 132:209-214.
- Sousa, D. M. G. de; Lobato, E. Correção do solo e adubação da cultura da soja. Planaltina, Embrapa - CPA, 30 p, 1996. soybeans. *Soil Science*, 35:755-758. 77
- Stevenson, F. J. *Humus Chemistry*. Genesis, Composition, Reaction, 2nd ed. John Wiley: New York, 1994.
- Straus, E. L.; Silva, M. L de A. *Resíduos de Curtume*. CETESB, São Paulo, 86p., 1980.
- Tessier, A.; Campbell P.G.C., Bisson. M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844-851, 1979
- Testa, S. M. Sources of Chromium Contamination in Soil and Groundwater. In: ed: Jacques Guertin James A. Jacobs Cynthia P. Avakian the Environment: Background and History in Chromium(VI) Handbook., New York, 2005.
- Torrecilha, J. K.; Mariano, G. P.; Silva, P. S. C. Study of the “*Impatiens walleriana*” for phytoremediation of chromium, thorium, uranium and zinc soil contamination. In: International Nuclear Atlantic Conference, Recife. p. 24-29, 2013.
- Torrent, J.; Schwertmann, U.; Barron, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Minerals*, 22:329-337, 1987.
- Trebien, D. O. P. Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente redutíveis e umidade na oxidação de cromo no solo. *Tese de Doutorado*, Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 81 p., 1994.
- Tremocoldi, W. A. mineralogia dos silicatos e dos óxidos de ferro da fração argila de solos desenvolvidos de rochas básicas no estado de São Paulo. *Revista. Biociências*, Taubaté, 9(1):15-22, jan-mar 2003.

- Turner, M. A.; Rust, R. H. Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Science Society of America*, 35:755-8, 1971.
- Trolard, F.; Bourrie, G.; Jeanroy, E.; Herbillon, A. J.; Martin, H. Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:1285–1297, 1995.
- Uehara, G.; Gillman, G. P. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. *Boulder: Westview Press*, 170p., 1981.
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). *Method 3060A, chromium, hexavalent (colorimetric)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 1992. (a)
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). *Method 7196A, chromium, hexavalent (colorimetric)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 1992. (b)
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). *Determination of hexavalent chromium by ion chromatography. Method 1636*. EPA 821-R-96-003, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 1996.
- United State Department of Agriculture - USDA. *Soil Survey Laboratory Methods Manual*. 63p.; 1996.
- Vasconcelos, I. Jr. A. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. Tese - doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2002.
- Vazquez, A.; Gérard, J. P.; Olive, D.; Auffredou, M.T.; Dugas, B.; Karray, S.; Delfraissy, J. F.; Galanaud, P. Different human B cell subsets respond to interleukin 2 and to a high molecular weight B cell growth factor (BCGF). *The Journal of Immunology*, 16(12):1503-7, 1986.
- Vieira, M. J.; Muzilli, O. Características de um Latossolo Vermelho - Escuro sob diferentes sistemas de manejo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 19(7):873-882, jul. 1984.
- Wada, K.; Okamura, Y. (1977) Measurements of exchange capacities and hydrolysis as means of characterizing cation and anion retention by soils. Proceedings of the International Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture. Soc. Sci. Soil Manure, 811–815. *apud* Pansu, M.; Gautheyrou, J. *Handbook of Soil Analysis – Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer, Berlim. 2006.
- Wang, S.; Gao, B.; Zimmerman, A. R.; Li, Y.; Ma, L.; Harris, W. G.; Migliaccio, K. W. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*, 175:391–395, 2015.

- Wang, S. L.; Johnston, C. T. Assignment of the structural OH stretching bands of gibbsite. *American Mineralogist*, 85:739-744, 2000.
- Wase, D. A. J.; Foster, C. *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor & Francis, London; 1997.
- Wei, J. L.; Lai, H. Y.; Chen, Z. S. Chelator effects on bioconcentration and translocation of cadmium by hyperaccumulators, *Tagetes patula* and *Impatiens walleriana*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84:173-178; 2012.
- Wittbrodt, P. R.; Palmer, C. D. Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environmental Science & Technology*, 30:2470–2477, 1996.
- Wittbrodt, P. R.; Palmer, C. D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environmental Science & Technology*, 29:255-263, 1995.
- World Health Organizations (WHO). *Diet Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, 2003.
- Yuan, Y. M.; Song, Y.; Ge, X. J. *Impatiens qingchengshanica* (Balsaminaceae), a unique new species from China and its phylogenetic position. *Botanical Studies*, 52:225-230, 2011.
- Zemberyová, M.; Barteková, J.; Hagarová, I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70:973–978, 2006.