

RENDIMENTOS DE CULTURAS E ALTERAÇÕES QUÍMICAS DO SOLO TRATADO COM RESÍDUOS DE CURTUME E CRÔMIO HEXAVALENTE⁽¹⁾

D. D. CASTILHOS⁽²⁾, M. J. TEDESCO⁽³⁾ & C. VIDOR⁽³⁾

RESUMO

O presente trabalho foi elaborado com o objetivo de avaliar o rendimento das culturas do trigo, alface e rabanete e as alterações químicas de um Latossolo resultantes da adição de resíduos de curtume e de crômio hexavalente. Microparcelas, constituídas por recipientes com 60 L de solo e mantidas em casa de vegetação, receberam os seguintes tratamentos: testemunha; calcário + NPK; lodo do decantador primário + PK; resíduo de rebaixadeira de couro + calcário + NPK; aparas de couro + calcário + NPK; Cr⁶⁺ + calcário + NPK ; Cr⁶⁺ + calcário + esterco bovino; calcário + esterco bovino. O lodo continha 8,5 g kg⁻¹ de Cr e foi aplicado em dose correspondente a 8,8 t ha⁻¹. O resíduo de rebaixadeira possuía 17,1 g kg⁻¹ Cr e as aparas de couro, 19,4 g kg⁻¹ Cr. Esses resíduos foram aplicados nas doses correspondentes a 4,4 e 3,8 t ha⁻¹. As doses de Cr⁶⁺ (K₂Cr₂O₇) e esterco bovino foram de 100 mg kg⁻¹ e 20 t ha⁻¹, respectivamente. A aplicação de lodo elevou o pH do solo de 5,1 para 5,8; os teores de N, de 1,26 para 1,51 g kg⁻¹, e os teores de Ca, de 4,1 para 5,9 cmol_c dm⁻³, proporcionando rendimentos das três culturas equivalentes aos obtidos com a aplicação de calcário + NPK. Os teores de crômio no solo e nas partes vegetativas das culturas nos tratamentos com aplicação dos resíduos de curtume variaram, respectivamente, de 40,7 a 71,2 e de 0,08 a 2,71 mg kg⁻¹, sendo considerados normais. A adição de resíduo de rebaixadeira de couro ou das aparas de couro não reduziu os rendimentos das culturas e não alterou os teores de Cr do solo e das plantas. A adição de Cr⁶⁺ provocou um efeito tóxico nas plantas, sendo responsável pela diminuição do rendimento da cultura do trigo em 91 % e da cultura da alface em 86 %, quando comparadas ao tratamento Calcário + NPK. Este efeito foi diminuído com a adição de agentes redutores como o esterco bovino.

Termos de indexação: trigo, alface, rabanete, lodo de curtume, aparas de couro, esterco bovino.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada à Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Recebido para publicação em dezembro de 2001 e aprovado em setembro de 2002.

⁽²⁾ Professor Adjunto do Departamento de Solos da FAEM, Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CEP 96010-900 Pelotas (RS). E-mail: danilodc@ufpel.tche.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da FA, UFRGS. E-mail: labsolos@bol.com.br

SUMMARY: *CROP YIELDS AND CHEMICAL ALTERATIONS IN SOIL TREATED WITH TANNERY WASTE AND HEXAVALENT CHROMIUM*

This study was carried out in order to evaluate yields of wheat, lettuce and radish, as well as chemical changes in an Oxisoil due to the addition of tannery waste and hexavalent chromium. Microplots in a greenhouse, which consisted of 60 L plastic pots, received the following treatments: control; lime + NPK; primary tannery sludge + PK; chrome-tanned leather shavings + lime + NPK; finished leather shreds + lime + NPK; Cr⁶⁺ + lime + NPK; Cr⁶⁺ + lime + cattle manure; lime + cattle manure. The sludge contained 8.5 g kg⁻¹ Cr and was applied at rates of 8.8 t ha⁻¹. The leather shavings contained 17.1 g kg⁻¹ and the shreds, 19.4 g kg⁻¹ Cr. These wastes were applied at rates of 4.4 and 3.8 t ha⁻¹, respectively. The Cr⁶⁺ (K₂Cr₂O₇) and the cattle manure rates were 100 mg kg⁻¹ and 20 t ha⁻¹, respectively. Tannery sludge plus PK increased the soil pH (5.1 to 5.8), the soil N (1.26 to 1.51 g kg⁻¹), and the soil Ca (4.1 to 5.9 cmol_c dm⁻³). Wheat, lettuce and radish yields in this treatment were similar to the ones obtained with lime plus NPK. Chromium concentrations in the soil and crops cultivated with tannery sludge varied from 40.7 to 71.2 and from 0.08 to 2.71 mg kg⁻¹, respectively. These values were considered normal. Additions of chrome-tanned leather shavings and finished leather shreds did not decrease the crop yields or change Cr concentrations in soil or plants. Cr⁶⁺ applications caused an intoxication of the plants which provoked a yield drop in wheat and lettuce of 91 and 86 %, respectively, in comparison to lime plus NPK. The toxic effect of Cr⁶⁺ decreased when cattle manure was added.

Index terms: wheat, lettuce, radish, tannery sludge, leather shreds, cattle manure.

INTRODUÇÃO

O processo de curtimento de peles no Rio Grande do Sul é de grande importância econômica, mas apresenta elevado potencial poluidor em virtude das grandes quantidades de resíduos produzidos. O processamento do couro cru até o acabamento utiliza sais de cromo ou tanino como materiais curtentes, gerando, em média, 15 kg de resíduos sólidos por pele. Destacam-se o resíduo de rebaixadeira de couro, também denominado “serragem cromada”, com produção estimada de 56.160 t ano⁻¹ (Guterres, 1996), e as aparas de couro curtido e tingido, produzidas ao redor de 16.800 t ano⁻¹ (Class & Maia, 1994). A Lei estadual (RS) nº 6437, artigo 19, de 20/08/87, determina a obrigatoriedade do tratamento primário das águas residuárias dos curtumes, gerando, de acordo com a planta de processamento, aproximadamente 7,5 kg de lodo por pele. No estado do Rio Grande do Sul, é produzido um volume de até 4.000 m³ dia⁻¹ de lodo, que contém, em média, de 0,8 a 4 % de cromo (Hoinacki et al., 1994).

O cromo não apresenta essencialidade comprovada para as plantas, porém é considerado elemento essencial à nutrição humana (Mertz, 1969). A absorção pelas raízes é dependente da solubilidade do Cr no solo e diversos estudos demonstram a baixa translocação desse elemento para a parte aérea das plantas (Lahouti & Peterson, 1979; Barcelo et al., 1985).

Na natureza, o cromo pode existir em vários estados de oxidação, apresentando valência de 2⁻ a 6⁺. Contudo, somente duas formas de valência 3⁺ (o cátion Cr³⁺ e CrOH²⁺) e duas de valência 6⁺ (os ânions Cr₂O₇²⁻ e CrO₄²⁻) são normalmente encontradas dentro dos intervalos de pH e potencial redox da maioria dos solos aráveis (Rai et al., 1989). Destas, o Cr³⁺ é considerada a forma predominante e mais estável, de menor toxicidade, que apresenta alta capacidade de formação de complexos, tanto com ligantes orgânicos quanto inorgânicos (James & Bartlett, 1983). A oxidação do Cr³⁺ a Cr⁶⁺ não é uma reação comum no solo, ocorrendo, entretanto, em condições de boa umidade e com a presença de elevados teores de Mn facilmente redutíveis (Trebien, 1994; Milacic & Stupar, 1995; Aquino Neto & Camargo, 2000). O Cr⁶⁺ é um oxidante forte, predominando em formas oxidadas de alta solubilidade e com características tóxicas. As reações de adsorção em conjunto com a redução à forma Cr³⁺ são os mecanismos principais de controle e remediação dos teores de Cr⁶⁺ no solo e na água.

No lodo produzido pelo decantador primário dos curtumes, o Cr³⁺ é encontrado predominantemente em forma quelatada com moléculas orgânicas ou como compostos inorgânicos precipitados (carbonatos e hidróxidos), em razão de seu elevado pH (Grove & Elis, 1980). Alguns elementos nesse resíduo são nutrientes para as plantas, tais como: nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e enxofre. Dada

a natureza protéica dos constituintes do lodo, elementos, tais como: o nitrogênio, o fósforo e o enxofre, devem ser mineralizados para se tornarem disponíveis às plantas. Experimentos realizados na Itália, em culturas de milho, trigo e arroz, demonstraram a ausência de diferenças de rendimento entre os tratamentos com fertilizante mineral e a aplicação de 40 t ha⁻¹ de lodo de curtume, que continha 2,23 % de cromo (Jost, 1989). Outros estudos efetuados com culturas ornamentais, olerícolas e graníferas demonstram efeitos benéficos da aplicação do lodo, principalmente em relação ao suprimento de N e à correção da acidez do solo (Stomberg et al., 1984; Selbach et al., 1991; Figliolia et al., 1992; Grubinger et al., 1993; Ferreira, 1998; Konrad, 2000). Entretanto, a aplicação de altas dosagens do resíduo pode ocasionar efeito inibitório nas plantas e organismos vivos, provocado pelo aumento não só dos teores de Cr, Cd, Pb, Ni, Zn e Cu, mas também dos teores de sódio (Aquino Neto & Camargo, 2000).

O estudo da utilização agrícola dos resíduos da indústria curtumeira é necessário, visando à determinação de alternativas viáveis para a disposição desses materiais, evitando com isto os riscos de poluição ambiental.

Assim sendo, elaborou-se o presente trabalho com o objetivo de avaliar o potencial corretivo e fertilizante de alguns resíduos de curtume nos cultivos de três culturas em sucessão, as alterações químicas do solo e os efeitos tóxicos provenientes da aplicação desses resíduos e de Cr⁶⁺.

MATERIAL E MÉTODOS

Solo

Foi utilizada a camada superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho distroférico Nítico (EMBRAPA, 1999), referente à unidade de mapeamento "Estação", coletada no município de Teutônia (RS), Br 386, Km 104 (barranco de estrada). As principais características físicas e químicas do solo, determinadas conforme método descrito por Tedesco et al. (1995), são: material de origem = basalto; argila (g kg⁻¹) = 580; C orgânico (g kg⁻¹) = 12,8; pH H₂O (1:1) = 5,4; P disponível (mg dm⁻³) = 8,0; K disponível (cmol_c dm⁻³) = 0,35; Na disponível (mg dm⁻³) = 16,3; Ca trocável (cmol_c dm⁻³) = 3,8; Mg trocável (cmol_c dm⁻³) = 1,0; CTC (cmol_c dm⁻³) = 6,6; Mn trocável (mg dm⁻³) = 126; Zinco extraível (mg dm⁻³) = 3,4; Cobre extraível (mg dm⁻³) = 10,6; Crômio total (mg kg⁻¹) = 39,1.

Resíduos

Utilizaram-se os seguintes resíduos: lodo proveniente do tratamento primário das águas residuárias do curtimento a cromo; resíduo de rebaixadeira de couro; aparas de couro curtido e esterco de gado

bovino estabulado. Os resíduos de curtume foram provenientes da Indústria de Curtimento Schuck (Estância Velha-RS) e o esterco da Estação Experimental Agronômica, UFRGS (Guaíba-RS). A caracterização física e química dos materiais, conforme Tedesco et al. (1995), encontra-se no quadro 1.

Tratamentos

No experimento, foram utilizados recipientes cilíndricos de plástico polietileno que continham 36 cm de diâmetro e 60 cm de altura com capacidade para 60 L solo, dispostos em um delineamento em blocos completos casualizados, com três repetições.

Após a coleta, o solo foi peneirado (< 10 mm), sem secagem prévia, e colocado nos recipientes plásticos primeiramente até à altura de 40 cm. Sobre essa camada colocou-se uma tela de nylon com malha de 2 mm e, posteriormente, solo até o enchimento do recipiente. O solo foi acondicionado obedecendo a uma densidade igual a 1,5 g cm⁻³, perfazendo um total (base seca) em cada recipiente de 90,0 kg. Os tratamentos foram aplicados na camada de solo acima da tela de nylon (0-20 cm) com base no peso do material seco.

Foram utilizados os seguintes tratamentos: (a) testemunha (solo sem tratamento); (b) calcário + NPK; (c) lodo + PK; (d) resíduo de rebaixadeira de couro + calcário + NPK; (e) aparas de couro + calcário + NPK; (f) Cr⁶⁺ + NPK + calcário; (g) Cr⁶⁺ + calcário + esterco bovino; (h) calcário + esterco bovino.

As doses de calcário (dolomítico) e de lodo foram determinadas pelo método da incubação do solo, aplicando-se as quantidades suficientes para atingir pH 6,0, que foram de 2,0 e 8,8 t ha⁻¹, respectivamente. Calcularam-se as doses do resíduo de rebaixadeira (4,4 t ha⁻¹) e das aparas de couro (3,8 t ha⁻¹) com base no teor de cromo desses materiais, de modo a ser aplicada a mesma quantidade deste metal que foi incorporada pelo lodo (37,3 mg kg⁻¹ de Cr). A dose de esterco bovino adicionada foi de 20 t ha⁻¹ em base seca e a de Cr⁶⁺ (K₂Cr₂O₇) foi de 100 mg kg⁻¹. Nos tratamentos com fertilizante NPK e PK, foram utilizadas duas vezes as quantidades de nutrientes recomendadas para a primeira cultura a ser semeada (trigo), segundo a CFSRS/SC (1995). Deste modo, foram adicionados 50 mg kg⁻¹ de N (uréia), 20 mg kg⁻¹ de P (superfosfato triplo) e 17 mg kg⁻¹ de K (cloreto de potássio). O calcário dolomítico foi aplicado 14 dias antes da adição de N, P, K, resíduos de curtume, esterco e de Cr⁶⁺.

Imediatamente, foram cultivadas sete plantas de trigo por vaso (*Triticum aestivum* L. cv. Embrapa 16), que foram colhidas após 138 dias. As plantas foram secas em estufa a 65 °C, determinando-se a massa seca total do tecido foliar e dos grãos. Após o trigo, três plantas de alface (*Lactuca sativa* cv. lisa), com 20 dias de idade, foram transplantadas para cada vaso. Estas foram colhidas após 40 dias de cultivo e secas em estufa (65 °C) para determinação da massa

Quadro 1. Características físicas e químicas dos resíduos

Característica ⁽¹⁾	Lodo	Resíduo de rebaixadeira	Apara de couro	Esterco bovino ⁽²⁾
pH em água	7,5	3,8	5,4	7,9
Umidade (g kg ⁻¹)	750	490	120	70
Carbono Orgânico (g kg ⁻¹)	430	370	480	210
Nitrogênio total (g kg ⁻¹)	64,0	140	89	11,0
Fósforo total (g kg ⁻¹)	2,4	0,3	1,8	5,0
Potássio total (g kg ⁻¹)	0,4	0,4	0,7	6,4
Cálcio total (g kg ⁻¹)	68,0	1,6	0,7	12,0
Magnésio total (g kg ⁻¹)	6,0	0,4	0,2	3,5
Enxofre total (g kg ⁻¹)	14,0	19,0	16,0	2,2
Cobre total (mg kg ⁻¹)	16,0	5,0	15,0	24,0
Zinco total (mg kg ⁻¹)	65,0	1,0	4,0	92,0
Ferro total (g kg ⁻¹)	1,4	0,2	0,2	3,3
Manganês total (mg kg ⁻¹)	52,0	3,0	3,0	552
Sódio total (g kg ⁻¹)	8,4	7,0	0,6	0,9
Crômio total (g kg ⁻¹)	8,5	17,1	19,4	0,38
Cr ⁶⁺ extraível (mg kg ⁻¹) ⁽³⁾	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Poder de Neutralização (%)	16,0	-	-	-

⁽¹⁾ Resultados expressos no material seco a 75 °C. ⁽²⁾ Período de curtimento de 45 dias. ⁽³⁾ Extraído com KH₂PO₄ 0,06 mol L⁻¹.

seca. Em prosseguimento, cultivaram-se seis plantas de rabanete (*Raphanus sativus* cv. meio comprido) por vaso, por um período de 30 dias, sendo, após, colhidas as raízes e a parte aérea. O material foi seco em estufa (65 °C) para determinação da massa seca, moagem e análise.

Aos setenta dias após a aplicação dos tratamentos, antes do plantio da alface (140 dias) e imediatamente após a colheita do rabanete (210 dias), foram coletadas amostras de solo, com trado calador, compostas de seis subamostras da camada superficial (0-20 cm). Para determinação do Cr⁶⁺, retirou-se uma alíquota de cada subamostra úmida, sendo o restante seco a 65 °C e tamizado (< 2,0 mm) para análise.

Determinações

Nas amostras de solo, foram determinados as seguintes propriedades de acordo com o método descrito por Tedesco et al. (1995): pH em água (relação 1:1); nitrogênio total por digestão em H₂O₂ + H₂SO₄ concentrado + mistura de digestão (método micro-kjeldahl); fósforo e potássio disponíveis e sódio trocável extraído com HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹; cálcio e magnésio trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; crômio total extraído por digestão do solo com 6 ml de HNO₃ concentrado (Missio, 1996); Cr⁶⁺ extraído com KH₂PO₄ 0,06 mol L⁻¹ na relação solo:solução 1:10, seguido de quantificação colorimétrica por difenilcarbazida a 546 nm, e condutividade elétrica na relação solo/água de 1:5 (Pereira et al., 1981).

Nas amostras de plantas (tecido foliar, grãos e raízes do rabanete), foi determinado o teor de crômio, extraído com HNO₃ concentrado, conforme método proposto por Missio (1996) e quantificado em espectrofotômetro de absorção atômica em forno de grafite.

O estudo estatístico dos dados obtidos foi feito pela análise da variância, comparação de médias pelo teste Tukey (5 %) e análise de correlação, com a utilização do programa "Sistema para Análises Estatísticas e Genéticas" (SAEG 6.0), da Universidade Federal de Viçosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimento das culturas

O lodo suplementado com P e K proporcionou rendimentos de trigo e alface semelhantes aos do tratamento calcário + NPK e cerca de oito e sete vezes superior aos rendimentos da testemunha, respectivamente (Quadro 2). Os rendimentos obtidos estão relacionados com a elevação do pH do solo e aporte de N, Ca e Mg, que possibilitaram a absorção desses nutrientes em quantidades semelhantes às absorvidas com a aplicação de calcário + NPK.

A aplicação do resíduo de rebaixadeira de couro ou de aparas de couro com calcário + NPK não influenciou no rendimento do trigo, cujos valores foram

Quadro 2. Rendimentos de matéria seca de trigo (grãos + parte aérea), alface (parte aérea) e rabanete (raízes + parte aérea)

Tratamento	Trigo	Alface	Rabanete
Testemunha	12,1 c	2,3 d	6,6 a
Calcário + NPK	118,7 a	12,6 b	7,7 a
Lodo + PK	102,5 a	14,3 ab	7,2 a
Resíduo de rebaixadeira + calcário + NPK	117,2 a	11,5 bc	6,6 a
Aparas de couro + calcário + NPK	112,1 a	11,6 bc	9,5 a
Cr ⁶⁺ + calcário + NPK	10,8 c	1,8 d	7,0 a
Cr ⁶⁺ + calcário + esterco bovino	28,6 bc	7,7 c	10,3 a
Calcário + esterco bovino	86,7 ab	17,5 a	9,2 a
C.V. (%)	30,1	14,6	17,4

Medias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5 %.

estatisticamente semelhantes aos obtidos no tratamento com calcário + NPK. A ausência de diferenças pode ser atribuída à baixa mineralização dos nutrientes nesses resíduos, consequência da baixa biodegradação desses materiais, conforme avaliado por Castilhos (2000). Constatou-se, também, que o baixo teor de Cr³⁺ adicionado ao solo (37,3 mg kg⁻¹) com esses resíduos e com o lodo foi insuficiente para causar toxidez às culturas.

A aplicação de Cr⁶⁺ juntamente com calcário + NPK e calcário+esterco bovino provocou uma respectiva diminuição de 91 e 67 % no rendimento de trigo em relação aos tratamentos calcário + NPK e calcário + esterco bovino. Apesar da redução do Cr⁶⁺ à forma trivalente, de menor toxidez às plantas, as suas concentrações no solo ainda permaneceram elevadas no início do crescimento do trigo, causando efeitos nocivos maiores ao crescimento desta cultura em relação a alface e rabanete.

Segundo Misra & Kumar (1994), a incorporação de matéria orgânica na forma de esterco bovino contribuiu para o aumento das reações de redução do Cr⁶⁺ à forma Cr³⁺, diminuindo seus efeitos tóxicos, como pode ser verificado pelo menor decréscimo no rendimento. Sharma et al. (1995) também obtiveram uma diminuição significativa no rendimento de grãos de trigo, cultivado em areia que continha doses de 13 e 26 mg kg⁻¹ de Cr⁶⁺, bem como a não-formação de grãos em dosagem de 52 mg kg⁻¹ de Cr⁶⁺. A lenta redução do Cr⁶⁺ verificada pelos autores, nas condições de cultivo, comprova que a sua redução à forma trivalente é a reação principal para diminuir seus efeitos tóxicos. Efeitos positivos na redução do Cr⁶⁺ após a aplicação de esterco também foram verificados por Losi et al. (1994), James (1994) e Cifuentes et al. (1996).

Os rendimentos obtidos para a cultura da alface mostraram a manutenção do efeito fertilizante e corretivo da aplicação do lodo, bem como a ausência de efeitos depressivos pela presença do Cr³⁺ nos

resíduos. Considerando os baixos teores de fósforo e potássio nos resíduos (Quadro 1), é necessária a suplementação do lodo com esses nutrientes. Figliolia et al. (1992) obtiveram rendimentos de matéria seca de alface, com adubação mineral (calcário + NPK), 30 % superiores à aplicação única de 4,0 t ha⁻¹ de lodo de curtume. A exemplo do verificado com o trigo, a presença do crômio, ainda na forma oxidada, nos tratamentos Cr⁶⁺ + calcário + NPK e Cr⁶⁺ + calcário + esterco bovino, provocou uma redução significativa do rendimento, de 86 e 56 %, quando comparado aos dos tratamentos calcário + NPK e calcário + esterco bovino.

Não foram verificadas diferenças entre os rendimentos de matéria seca total (raízes + parte aérea) do rabanete nos diferentes tratamentos, inclusive em relação à testemunha. Constatou-se que a cultura do rabanete não foi afetada pela adição de Cr⁶⁺, efetuada há 180 dias, evidenciando a provável tolerância desta cultura às formas oxidadas do crômio, resultado da redução deste elemento a Cr³⁺ no solo.

O efeito residual do tratamento lodo + PK decresceu com o tempo, cujos aumentos de rendimento em relação à testemunha foram de aproximadamente oito vezes para a cultura do trigo, diminuindo para aproximadamente seis vezes para a alface e de apenas 10 % para o rabanete.

Alterações químicas no solo

Nitrogênio, cálcio e magnésio

A quantidade de lodo do decantador primário aplicada incorporou ao solo 563 kg ha⁻¹ de N representando um acréscimo no teor inicial de N desses solos de 0,028 %. Após 70 e 210 dias, esse aporte representou um aumento de 0,025 e 0,17 %, respectivamente, em relação ao N total da testemunha, valor que não diferiu dos tratamentos com NPK ou esterco bovino (Quadro 3). O conteúdo

protéico de origem animal do lodo qualifica este resíduo como fonte orgânica de nitrogênio, cuja mineralização e liberação para as plantas depende da atividade microbiana do solo. Aumentos nos teores de N total com aplicação de lodo de curtume também foram verificados por Stomberg et al. (1984) e Passianoto (2001). Apesar da aplicação conjunta com N mineral, as quantidades aplicadas do resíduo de rebaixadeira de couro e das aparas de couro representaram um adicional de N de 0,031 % e 0,017 %, respectivamente. Mesmo assim, nas duas épocas de amostragem, não foram detectados aumentos no N total do solo, quando comparados aos do tratamento calcário + NPK, graças, provavelmente, à baixa biodegradabilidade desses resíduos.

Os teores de cálcio foram semelhantes entre o tratamento com lodo e os tratamentos com calcário (Quadro 3). O cálcio está presente no lodo nas formas de hidróxidos, sulfetos e carbonatos. Mesmo considerando a baixa solubilidade destes compostos, a quantidade de lodo adicionada incorporou 1,40 cmol_c dm⁻³ de Ca, promovendo os acréscimos constatados no solo.

Considerando o baixo teor de magnésio nos resíduos de curtume utilizados, a quantidade de Mg acrescida com a aplicação de lodo foi de 0,22 cmol_c dm⁻³. Mesmo assim, nas duas épocas de amostragem, os teores verificados no tratamento lodo + PK foram semelhantes aos da maioria dos tratamentos com calcário e significativamente superiores aos da testemunha.

pH, condutividade elétrica e sódio

Na amostragem realizada aos 70 dias, os tratamentos com aplicação de calcário ou de lodo apresentaram valores de pH entre 5,8 e 6,2 (Quadro 4). Após 210 dias da aplicação, constatou-

se, de modo geral, um decréscimo no pH ocasionado pela extração de nutrientes pelas plantas. Nas duas épocas de amostragem, a aplicação de lodo aumentou o pH a valores estatisticamente superiores aos da testemunha e semelhantes aos da maioria dos tratamentos com calcário.

Os valores de condutividade elétrica, na maior parte dos tratamentos, permaneceram dez vezes abaixo de 2 mS cm⁻¹, valor máximo proposto por Daker (1970) para solos não-salinos. Apesar de a condutividade elétrica do solo estar relacionada diretamente com a presença de sódio, os maiores teores observados com a aplicação de lodo foram insuficientes para causar aumentos excessivos na salinidade. Aquino Neto & Camargo (2000) constataram aumento acentuado da condutividade elétrica e da razão de adsorção de sódio (RAS) em Latossolos que receberam quantidades de até 57 t ha⁻¹ de dois diferentes lodos de curtume que continham teores de sódio aproximadamente sete vezes superiores ao teor existente no lodo utilizado neste trabalho.

Crômio

Não foram determinadas diferenças na recuperação de crômio, pela análise do teor total no solo, das amostras dos tratamentos com resíduos de curtume (Quadro 5).

Os teores mais elevados de crômio foram detectados nos tratamentos com aplicação de Cr⁶⁺ (100 mg kg⁻¹), valores que permaneceram abaixo do acúmulo máximo permitido pela FEPAM/RS (Rodrigues et al., 1993). A diminuição dos teores de Cr total observada com os períodos de amostragem pressupõe a lixiviação e precipitação no solo, como também a sua absorção pelas culturas.

Quadro 3. Teores de nitrogênio total, cálcio e magnésio trocáveis do solo

Tratamento	N		Ca		Mg	
	Amostragem (dias)					
	70	210	70	210	70	210
	g kg ⁻¹		cmol _c dm ⁻³			
Testemunha	1,26 bA	1,24 ab	4,1 cA	3,3 bB	1,5 cA	0,9 bA
Calcário + NPK	1,46 abAAA	1,23 bA	5,2 bA	3,9 abB	2,9 abA	1,9 aB
Lodo + PK	1,51 abA	1,41 abA	5,5 abA	3,9 abB	2,4 bA	1,8 aA
Resíduo de rebaixadeira + calcário + NPK	1,65 aA	1,39 abA	5,3 bA	3,8 abB	3,1 aA	1,7 aB
Aparas de couro + calcário + NPK	1,49 abA	1,33 abA	5,4 abA	3,9 abB	3,0 abA	1,9 aB
Cr ⁶⁺ + calcário + NPK	1,50 abA	1,23 abA	5,4 abA	4,0 abB	3,1 aA	2,0 aB
Cr ⁶⁺ + calcário + esterco bovino	1,49 abA	1,39 abA	5,0 bA	4,1 aB	2,8 abA	2,2 aA
Calcário + esterco bovino	1,53 abA	1,51 aA	6,1 aA	4,3 aB	3,4 aA	2,2 aB
C.V. (%)	5,5		7,3		16,0	

Medias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, e maiúscula, na linha, para cada elemento não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5 %.

Quadro 4. Valores de pH, condutividade elétrica (CE) e teores de sódio do solo

Tratamento	pH		CE		Na	
	Amostragem (dias)					
	70	210	70	210	70	210
			— mS cm ⁻¹ —		— mg dm ⁻³ —	
Testemunha	5,3 cA	5,1 dA	0,06 cA	0,10 aA	21 bA	18 bA
Calcário + NPK	5,9 bA	5,7 bA	0,13 abA	0,09 aA	23 bA	25 bA
Lodo + PK	5,8 bA	5,8 abA	0,12 abA	0,10 aA	48 aA	44 aA
Resíduo de rebaixadeira + calcário + NPK	5,9 bA	5,7 bA	0,16 aA	0,10 aB	29 bA	24 bA
Aparas de couro + calcário + NPK	5,9 bA	5,7 bA	0,13 abA	0,09 aA	19 bA	25 bA
Cr ⁶⁺ + calcário + NPK	6,1 abA	5,4 cB	0,13 abA	0,16 aA	19 bA	14 bA
Cr ⁶⁺ + calcário + esterco bovino	6,2 aA	5,7 bB	0,12 abA	0,14 aA	22 bA	16 bA
Calcário + esterco bovino	6,2 aA	6,0 aA	0,09 bcA	0,10 aA	22 bA	21 bA
C.V. (%)	2,4		20,9		13,7	

Medias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, e maiúscula, na linha, para cada propriedade não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5 %.

Quadro 5. Teores de cromo total e de Cr⁶⁺ no solo

Tratamento	Cromo total			Cr ⁶⁺		
	Amostragem (dias)					
	70	140	210	70	140	210
	— mg kg ⁻¹ —					
Testemunha	35,3 eA	23,7 dA	22,0 cdA	0,0	0,0	0,0
Calcário + NPK	26,3 eAB	36,3 cdA	14,1 dB	0,0	0,0	0,0
Lodo + PK	61,9 cdA	57,5 bA	40,7 bcB	0,0	0,0	0,0
Resíduo de rebaixadeira + calcário + NPK	71,2 cA	56,0 bcA	51,2 bB	0,0	0,0	0,0
Aparas de couro + calcário + NPK	58,9 cdA	47,2 bcA	48,2 bA	0,0	0,0	0,0
Cr ⁶⁺ + calcário + NPK	93,9 bA	83,1 aA	81,9 bA	56,1 aA	11,5 B	0,0
Cr ⁶⁺ + calcário + esterco bovino	120,0 aA	95,7 aB	97,8 aB	40,5 bA	7,8 B	0,0
Calcário + esterco bovino	43,8 deA	39,9 bcA	34,3 bcA	0,0	0,0	0,0
C.V. (%)	17,9			12,6		

Medias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, e maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5 %.

A presença de Cr⁶⁺ foi detectada apenas nos tratamentos que receberam esta forma de cromo, o que descarta, nas condições do presente trabalho, o risco de sua formação pela adição dos resíduos utilizados. A não-oxidação do cromo trivalente presente no lodo também foi verificada por Selbach et al. (1991); Trebien (1994); Konrad (2000) e Passianoto (2001), sendo explicada pela formação de complexos de esfera interna entre o cromo e compostos solúveis do lodo, o que diminui a possibilidade de ocorrerem reações de oxidação (Money, 1991).

A redução do Cr⁶⁺, após 70 dias da aplicação, foi de 44 e 60 %, respectivamente, para os tratamentos Cr⁶⁺ + calcário + NPK e Cr⁶⁺ + calcário + esterco bovino. Após 210 dias, todo o Cr⁶⁺ aplicado, nos dois

tratamentos, havia sido reduzido, independentemente ou não da aplicação de esterco. Esses resultados demonstram que a remediação de áreas contaminadas com Cr⁶⁺ pode ser acelerada com a aplicação de material orgânico, porém tende a ocorrer ao longo do tempo por ação do carbono orgânico presente.

Absorção de cromo pelas plantas

As concentrações de cromo no tecido de trigo cultivado nos tratamentos com resíduos de curtume foram semelhantes às determinadas nos tratamentos com calcário + NPK ou testemunha (Quadro 6). Os baixos teores de Cr na parte aérea das plantas de trigo podem ser atribuídos à pequena incorporação de Cr aos solos pelos tratamentos com lodo, resíduos de rebaixadeira e aparas de couro (37,3 mg kg⁻¹).

Quadro 6. Teores de cromo total no tecido foliar (Tf) e nos grãos de trigo (Gr), no tecido foliar da alfaca e nas raízes (R) e tecido foliar de rabanete cultivados

Tratamento	Trigo		Alface	Rabanete	
	Tf	Gr		R	Tf
	mg kg ⁻¹				
Testemunha	1,42 bA	0,08 aB	0,24 b	0,11 bB	1,94 bA
Calcário + NPK	1,52 bA	0,19 aB	0,52 b	0,16 bB	1,20 bcA
Lodo + PK	2,21 bA	0,11 aB	0,46 b	0,08 bB	1,51 bcA
Resíduo de rebaixadeira + calcário + NPK	1,92 bA	0,27 aB	0,72 b	0,16 bB	1,78 bcA
Aparas de couro + calcário + NPK	2,11 bA	0,05 aB	0,63 b	0,35 bB	1,60 bcA
Cr ⁶⁺ + calcário + NPK	18,22 aA	0,44 aB	2,62 a	1,69 aB	3,54 aA
Cr ⁶⁺ + calcário + esterco bovino	20,66 aA	0,56 aB	2,47 a	1,59 aB	3,60 aA
Calcário + esterco bovino	2,02 bA	0,29 aB	0,65 b	0,22 bA	1,04 cA
C.V. (%)	39,7	69,5	26,6	34,1	20,7

Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, e maiúscula, na linha, para cada cultura não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

O alto coeficiente de variação dos teores de Cr nas plantas de trigo colaborou para a ausência de significância na correlação entre esses teores e os teores de Cr no solo. De qualquer modo, as maiores concentrações foram determinadas nos tratamentos que receberam Cr⁶⁺ na quantidade de 100 mg kg⁻¹ de solo, aplicados por ocasião da semeadura do trigo, tanto com calcário + NPK, quanto com calcário + esterco bovino. Constatou-se uma baixa translocação de Cr da parte vegetativa do trigo para os grãos, cujos teores foram, em média, 22,5 vezes inferiores aos teores do tecido foliar. Essa constatação é importante para a utilização alimentar de grãos, como o trigo, cultivados em solos em que foram adicionados resíduos que continham metais pesados pouco móveis nas plantas. Os teores de cromo determinados nas plantas dos tratamentos com Cr⁶⁺ foram superiores aos dos demais tratamentos e provocaram efeitos tóxicos nas plantas, diminuindo o rendimento (Quadro 2).

Sharma et al. (1995) verificaram que os sintomas de toxidez de Cr⁶⁺, responsável pela redução de 80 % no rendimento de trigo, foram observados em plantas com concentrações de cromo superiores a 9,0 mg kg⁻¹ nas folhas. Os teores de cromo nos grãos de trigo (Quadro 6), com exceção do tratamento Cr⁶⁺ + calcário + esterco bovino, permaneceram próximos à média de 0,42 mg kg⁻¹, verificada por Houba & Uittenbogaard (1994) como teor normal nos grãos desta cultura.

Os teores de cromo nas folhas de alfaca correlacionaram-se significativamente ($P < 0,05$) com os teores de cromo total do solo, analisados após 140 dias da aplicação dos tratamentos ($r = 0,76$). À semelhança do que foi obtido na cultura do trigo, os teores nas folhas das plantas cultivadas nos tratamentos que continham resíduos de curtume não diferiram significativamente dos teores do

tratamento com calcário + NPK. As maiores concentrações foram determinadas nas plantas dos tratamentos que receberam Cr⁶⁺ por ocasião da instalação do experimento. Os teores de cromo determinados no tecido foliar da alfaca cultivada com aplicação inicial de Cr⁶⁺ (Quadro 6) estão abaixo da média de 3,9 mg kg⁻¹ Cr, observada por Houba & Uittenbogaard (1994) nesta cultura.

Percebeu-se decréscimo no rendimento, em decorrência da taxa de redução do Cr⁶⁺ neste tratamento. Um decréscimo de 60 % no rendimento da alfaca foi obtido por Figliolia et al. (1992) após aplicação de lodo ao solo, correspondendo a uma incorporação de 200 mg kg⁻¹ de Cr e concentração de 11,1 mg kg⁻¹ de Cr no tecido das plantas. A dependência entre a absorção do cromo pela planta e a dose aplicada do resíduo foi evidenciada no trabalho de Aquino Neto & Camargo (2000); esses autores constataram que a aplicação de 38 t ha⁻¹ de lodo primário com cromo em um Latossolo Vermelho-Amarelo provocou uma redução de 90 % no crescimento da alfaca e teores de Cr na parte aérea de 8,63 mg kg⁻¹.

Os teores de Cr nas raízes e no tecido foliar do rabanete apresentaram uma correlação significativa ($P < 0,05$) com os teores de Cr total analisados após 210 dias do início dos cultivos, apresentando coeficientes (r) de 0,74 e 0,73, respectivamente. Os efeitos relativos aos tipos de resíduos e aplicação de Cr⁶⁺ foram semelhantes aos verificados nas culturas de trigo e de alfaca. As maiores concentrações de Cr total determinadas nas plantas dos tratamentos com Cr⁶⁺ (Quadro 6) não foram suficientes para causar fitotoxidez ou diminuição de rendimento. Verificou-se uma concentração no tecido foliar em média 8,6 vezes superior à concentração nas raízes, explicada pela formação posterior do córtex, bem como conseqüente efeito de diluição. Com exceção

dos teores determinados nas plantas cultivadas nos tratamentos com Cr^{6+} , os demais teores de Cr total estão abaixo dos observados por Selbach et al. (1991) em raízes de rabanete cultivado em solo suprido com 120 mg kg^{-1} Cr, na forma de lodo de curtume. De modo geral, as concentrações de Cr nas plantas de rabanete situam-se dentro do intervalo de teores médios de Cr em plantas de raízes tuberosas comestíveis, como beterraba e cenoura, relatados por Houba & Uittenbogaard (1994) que são de $0,68$ a $2,25 \text{ mg kg}^{-1}$, no tecido foliar, e de $1,13$ a $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$ na raízes.

CONCLUSÕES

1. A aplicação de lodo elevou o pH e os teores de N, Ca e Mg do solo a valores semelhantes aos do tratamento com calcário + NPK. Os pequenos aumentos nos teores de Na, com a adição de lodo, não alteraram a condutividade elétrica das amostras.

2. A aplicação de lodo em quantidade adequada para elevar o pH do solo a 6,0, suplementada com P e K, proporcionou rendimentos de trigo, alface e rabanete e teores de Cr nas partes vegetativas dessas culturas equivalentes aos obtidos com a aplicação de calcário + NPK.

3. Os teores de crômio total no solo nos tratamentos com aplicação de lodo permaneceram abaixo dos valores limites estabelecidos pela FEPAM (500 mg kg^{-1}) no solo.

4. A aplicação ao solo de resíduo de rebaixadeira de couro ou de aparas de couro, em quantidades variando de $2,2$ a $4,4 \text{ t ha}^{-1}$, respectivamente, e em conjunto com calcário + NPK, não reduziu os rendimentos das culturas, tampouco alterou os teores de Cr em suas partes vegetativas, em comparação ao tratamento com calcário + NPK.

5. O esterco bovino diminuiu o efeito tóxico do Cr^{6+} no solo.

LITERATURA CITADA

- AQUINO NETO, V. & CAMARGO, O.A. Acúmulo de crômio em alface cultivada em dois Latossolos tratados com CrCl_3 e resíduos de curtume. R. Bras. Ci. Solo, 24:225-235, 2000.
- BARCELO, J.; POSCHENREIDER, C. & GUNSE, B. Effect of chromium (VI) on mineral element composition of bush beans. J. Plant Nutr., 8:211-218, 1985.
- CASTILHOS, D.D. Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998, 195p.(Tese de Doutorado)
- CIFUENTES, F.R.; LINDEMANN, W.C. & BARTON, L.L. Chromium sorption and reduction in soil with implications to bioremediation. Soil Sci., 161:233-241, 1996.
- CLASS, I.C. & MAIA, R.A.M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre, SENAI- RS, 1994. 664p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – CFS-RS/SC. Recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 3.ed. Passo Fundo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo Núcleo Regional Sul, 1995. 223p.
- DAKER, A. Água na agricultura. manual de hidráulica agrícola. Rio de Janeiro, Bastos, 1970. 452p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, EMBRAPA-Solos,1999.412p. (EMBRAPA-Solos. Documento,15)
- FERREIRA, A.S. Efeitos da adição de resíduos de curtume e carboníferos nas plantas e no solo. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. 96p. (Tese de Mestrado)
- FIGLIOLIA, A.; BENEDETTI, A.; DELL'ABATE, M.T.; IZZA, C. & INDIATI, R. Potential chromium bio-availability by *Lactuca sativa* grown on two soils amended with tannery leather residues. Fresenius Environ. Bul., 1:406-410, 1992.
- GROVE, J.H. & ELLIS, B.G. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. Soil Sci. Soc. Am. J., 44:238-242, 1980.
- GRUBINGER V.P.; GUTENMANN, H.W.; DOSS, G.J.; RUTZKE, M. & LISK, D.J. Chromium in swiss chard grown on soil amended with tannery meal fertilizer. Chemosphere, 28:717-720, 1993.
- GUTERRES, M. Alternativas para destinação do resíduo do rebaixamento do couro "wet-blue". R. Couro, 3:49-54, 1996.
- HOINAKCKI, E.; MOREIRA, M.V. & KIEFER, C.G. Manual básico de processamento do couro. Porto Alegre, SENAI-RS, 1994.402p.
- HOUBA, V.J.G. & UITTENBOGAARD, J. Chemical composition of various plant species. Wageningen, Wageningen Agricultural University, Department of Soil Science and Plant Nutrition, 1994. 225p.
- JAMES, B.R. & BARTLETT, R.J. Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. J. Environ. Qual., 12:173-176, 1983.
- JAMES, B.R. Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with with chromite ore processing residue. J. Environ. Qual., 23:227-233, 1994.
- JOST, P.T. Tratamentos de efluentes de curtumes. Rio de Janeiro, SENAI, 1989. 185p.
- KONRAD, E.E. Alterações químicas e biológicas do solo decorrentes da adição de lodos de curtume. Pelotas, Universidade Federal de Pelotas, 2000. 81p. (Tese de Mestrado)
- LAHOUTI, M. & PETERSON. P.J. Chromium accumulation and distribution in crop plants. J. Sci. Food Agric., 30:136-142, 1979.
- LOSI, M.E.; AMRHEIN, C. & FRANKENBERGER, W.T. Bioremediation of chromate - contaminated ground water by reduction and precipitation in surface soils. J. Environ. Qual., 23:1141-1150, 1994.

- MERTZ, W.E. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiol. Rev.*, 49:163-239, 1969.
- MILACIC, R. & STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29:506-514, 1995.
- MISRA, S.G. & KUMAR, P. Effect of farmyard manure on chromium toxicity. *Current Agric.*, 18:13-17, 1994.
- MISSIO, E. Avaliação da disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996. 120p. (Tese de Mestrado)
- MONEY, C.A. Tannery waste minimization. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 86:229-244, 1991.
- PASSIANOTO, C.C. Alterações microbiológicas e químicas em um Planossolo após a aplicação de lodos de curtume. Pelotas, Universidade Federal de Pelotas. 2001. 80p. (Tese de Mestrado)
- PEREIRA, F.A.M.; MEDINA, B.F. & ETCHEVERS, J.D. Solos afetados por sais no nordeste I: Efeito da relação solo-água nos valores de condutividade elétrica. *Agropec. Técnica*, 2:148-154, 1981.
- RAI, D.; EARY, L. & ZACHARA, E. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.*, 86:15-23, 1989.
- RODRIGUES, A.L.M.; ANGHINONI, M.C.M.; TEDESCO, M.J. & GIANELLO, C. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22., Porto Alegre, 1993. Boletim. Porto Alegre, FEPAM, 1993. 14p.
- SELBACH, P.; TEDESCO, M.J. & GIANELLO, C. Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo. *R. Couro*, 4:51-62, 1991.
- SHARMA, D.C.; CHATTERJEE, C. & SHARMA, C.P. Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L.cv.HD 2204) metabolism. *Plant Sci.*, 111:145-151, 1995.
- STOMBERG, A.L.; HEMPHILL, D.D. & VOLK, V.V. Yield and elemental concentration of sweet corn grown on tannery waste-amended soil. *J. Environ. Qual.*, 13:162-165, 1984.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2.ed., Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 215p. (Boletim Técnico, 5)
- TREBIEN, D.O.P. Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994. 81p. (Tese de Doutorado)