

**ELUVIAÇÃO DE CRÔMIO (III) DE RESÍDUO DE  
CURTUME EM COLUNAS DE DOIS LATOSSOLOS  
COM DIFERENTES TEXTURAS**

**MARCO AURÉLIO KONDRACKI DE ALCÂNTARA**

**Engenheiro Agrônomo**

**Orientador: Prof. Dr. NEWTON ROBERTO BONI  
Co-orientador: Dr. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO**

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Agrícola da Universidade Estadual de Campinas,  
para obtenção do título de Doutor em Engenharia  
Agrícola, Área de Concentração: Água e Solo**

**CAMPINAS  
Estado de São Paulo  
Junho - 1999**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL16e Alcântara, Marco Aurélio Kondracki de  
Eluviação de crômio (III) de resíduo de curtume em  
colunas de dois latossolos com diferentes texturas /  
Marco Aurélio Kondracki de Alcântara.--Campinas, SP:  
[s.n.], 1999.

Orientadores: Newton Roberto Boni, Otávio Antônio  
de Camargo.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Metais pesados. 2. Cromo. 3. Movimento. 4.  
Solos – Lixiviação. 5. Resíduos industriais – Lixiviação.  
6. Curtumes. 7. Solos – Poluição. I. Boni, Newton  
Roberto. II. Camargo, Otávio Antônio de. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Agrícola. IV. Título.

Para a Beth e Helô

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Newton Roberto Boni (FEAGRI/UNICAMP) e Dr. Otávio Antônio de Camargo (IAC), pela orientação muito além do trabalho de tese e, principalmente, pela amizade.

Aos Drs. João Carlos de Andrade e Lauro Kubota e à Adélia Bortoletto (IQ/UNICAMP), pelas sugestões, auxílio e empréstimo do laboratório e equipamentos.

Ao prof. Dr. H. Magdi Selim, da *Louisiana State University*, EUA, pelo envio do MRTM. E ao Dr. Cláudio Spadotto, pesquisador da EMBRAPA, que, estando na *University of Florida*, EUA, possibilitou o contato com o Dr. Selim.

Aos amigos do IAC, "Seu" José, Dra. Mônica Ferreira de Abreu e Renata Presto, pela colaboração em várias etapas do trabalho, em especial, nas determinações de crômio.

Aos amigos da FEAGRI/UNICAMP, Célia Panzarin Gonçalves, Suzely Francisco, Antônio Javarez Júnior, Ariston e Eduardo Camillo, pelas diversas colaborações durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Curtume Bracol S.A., pelo auxílio na obtenção do resíduo de curtume.

À UNICAMP, por possibilitar a realização desta pesquisa.

À FAPESP e à sociedade brasileira de uma maneira geral, pela Bolsa e pela Reserva Técnica, que se constituíram no suporte financeiro desta pesquisa.

A minha família, que sempre desejou o melhor para mim e, particularmente, à Heloísa, a quem tenho estado sempre ligado, mesmo morando em Estados diferentes.

À família que carinhosamente me "adotou", particularmente à D<sup>a</sup> Lourdes, Isabel Cristina, Marilena, Carolina e Albertinho, que têm sido como verdadeiros anjos de luz, imprescindíveis à realização deste trabalho.

Em especial, à Beth, minha musa inspiradora, cuja participação transcende os motivos da razão.

## SUMÁRIO

	pág.
SUMÁRIO .....	iv
RELAÇÃO DE TABELAS .....	vii
RELAÇÃO DE FIGURAS .....	viii
SÍMBOLOS UTILIZADOS .....	ix
RESUMO .....	xi
SUMMARY .....	xii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
3. HIPÓTESES FORMULADAS .....	5
4. REVISÃO DE LITERATURA	
4.1. A indústria coureira .....	7
4.2. Processo de fabricação do couro e geração de resíduos .....	9
4.3. Utilização agrícola de resíduos de curtume .....	17
4.4. O crômio no ambiente .....	20
4.5. Preocupação com a mobilidade do crômio no solo .....	23
4.6. Mobilidade do crômio no solo .....	24
4.7. Metodologias para estudo da adsorção e movimentação de metais no solo .....	34
4.8. Métodos de campo .....	35
4.8.1. Testes de campo envolvendo coleta em diferentes profundidades .....	36
4.8.2. Testes de campo envolvendo sucção com lisímetros ....	37
4.9. Métodos de laboratório .....	39
4.9.1. Método da incubação .....	40
4.9.2. Método da coluna de lixiviação .....	45
4.10. Modelagem matemática da adsorção e movimentação de metais pesados .....	49
4.11. Modelo de Reações Múltiplas (MRM) .....	59
4.12. Modelo de Transporte com Reações Múltiplas (MRTM) .....	62

4.13.	Condições de contorno para o MRTM .....	63
5.	<b>MATERIAL</b>	
5.1.	Solos .....	65
5.2.	Resíduo de curtume .....	67
6.	<b>METODOLOGIA</b> .....	68
6.1.	Preparo e armazenamento das amostras de solo .....	69
6.2.	Caracterização química, física e mineralógica dos solos .....	69
6.3.	Calagem dos solos .....	70
6.4.	Caracterização do resíduo .....	71
6.5.	Colunas conduzidas nos experimentos de lixiviação do cromo	72
6.6.	Fontes de cromo .....	73
6.7.	Condução dos experimentos em colunas de lixiviação .....	75
6.8.	Quantificação dos teores do cloreto e do cromo nos efluentes coletados .....	78
6.9.	Obtenção das curvas de eluição do cromo e do cloreto .....	79
6.10.	Obtenção do cromo total no efluente (Cr-Eluviado) .....	80
6.11.	Cromo extraído das colunas em diferentes profundidades após a lixiviação (Cr-Extraído) .....	81
6.12.	Balanço de massa do cromo .....	82
6.13.	Estudos de adsorção do cromo .....	83
6.14.	Obtenção de alguns parâmetros necessários ao MRTM .....	84
6.14.1.	Parâmetros relacionados com características físicas das colunas de lixiviação .....	85
6.14.2.	Coeficiente de dispersão-difusão (D) .....	86
6.14.3.	Fator de retardamento (R) .....	86
6.15.	Análise das curvas de eluição .....	87
6.16.	O modelo utilizado - MRTM .....	90
7.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	95
7.1.	Atributos dos solos utilizados .....	95
7.2.	O resíduo de curtume .....	100
7.3.	Cromo recuperado nos efluentes das colunas de lixiviação (Cr- Eluviado) .....	101
7.4.	Cromo extraído das colunas em diferentes profundidades após a lixiviação (Cr-Extraído) .....	104

<b>7.5.</b>	<b>Balanco de massa do cromo nas colunas .....</b>	<b>107</b>
<b>7.6.</b>	<b>Adsorção do cromo aos solos .....</b>	<b>109</b>
<b>7.7.</b>	<b>Parâmetros do MRTM</b>	
<b>7.7.1.</b>	<b>Parâmetros relacionados com características físicas e de condução das colunas de lixiviação .....</b>	<b>112</b>
<b>7.7.2.</b>	<b>Coeficientes de dispersão-difusão (D) e fatores de retardamento (R) .....</b>	<b>115</b>
<b>7.8.</b>	<b>Curvas de eluição do cromo .....</b>	<b>117</b>
<b>7.8.1.</b>	<b>Efeito das diferentes fontes nas curvas de eluição do cromo .....</b>	<b>118</b>
<b>7.8.2.</b>	<b>Efeito dos diferentes solos nas curvas de eluição do cromo .....</b>	<b>122</b>
<b>7.8.3.</b>	<b>Efeito dos diferentes níveis de calagem nas curvas de eluição do cromo .....</b>	<b>124</b>
<b>7.8.4.</b>	<b>Efeito da matéria orgânica do solo nas curvas de eluição do cromo .....</b>	<b>127</b>
<b>7.8.5.</b>	<b>Considerações gerais sobre as curvas de eluição do cromo .....</b>	<b>129</b>
<b>7.9.</b>	<b>Aplicação do MRTM .....</b>	<b>131</b>
<b>7.10.</b>	<b>Exemplo de simulação da movimentação do cromo ao longo do perfil .....</b>	<b>137</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>142</b>
<b>9.</b>	<b>LITERATURA CITADA .....</b>	<b>144</b>
	<b>ANEXO I: Dados obtidos para as curvas de eluição de cloreto .....</b>	<b>155</b>
	<b>ANEXO II: Dados obtidos para as curvas de eluição de cromo .....</b>	<b>170</b>
	<b>ANEXO III: Relação dos parâmetros de entrada e de saída utilizados no MRTM .....</b>	<b>185</b>

## RELAÇÃO DE TABELAS

	pág.
1. Variação normalmente encontrada nas características de resíduos de curtume .....	16
2. Análise química de alguns resíduos de curtume provenientes de um curtume situado em Leme, SP .....	18
3. Classificação das unidades de mapeamento dos solos utilizados de acordo com três sistemas diferentes .....	66
4. Esquema dos tratamentos aplicados às colunas de lixiviação .....	73
5. Caracterização química dos solos utilizados .....	96
6. Caracterização física dos solos utilizados .....	97
7. Necessidade de calagem dos solos utilizados .....	98
8. Análise termo-diferencial (ATD) dos solos utilizados .....	98
9. Caracterização do resíduo de curtume coletado .....	100
10. Balanço de massa entre as quantidades de cromo eluviado, extraído e retido em relação ao aplicado na coluna .....	108
11. Parâmetros obtidos durante a caracterização e a condução das colunas de lixiviação .....	113
12. Coeficientes de dispersão-difusão (D) e fatores de retardamento (R) para os solos das colunas utilizadas .....	115
13. Parâmetro utilizados no MRTM para a simulação das curvas de eluição e coeficientes de correlação .....	132
14. Concentrações de cromo simuladas pelo MRTM na coluna 1 h após a aplicação de um pulso de Cr-SAL no horizonte B do LR utilizado .....	138
15. Concentrações de cromo simuladas pelo MRTM na coluna 1 h após a aplicação de um pulso de Cr-SAL no horizonte B do LV utilizado .....	139

## RELAÇÃO DE FIGURAS

	pág.
1. Produção nacional de couros inteiros de bovinos curtidos .....	8
2. Distribuição geográfica do número de curtumes nas diferentes regiões do Brasil .....	9
3. Etapas da fabricação de couros e geração de resíduos .....	15
4. Etapas do método da coluna de lixiviação .....	47
5. Representação esquemática do Modelo de Reações Múltiplas (MRM)	59
6. Esquema do sistema de lixiviação utilizado .....	76
7. Diferentes formatos de curvas de eluição geradas pelo método da coluna de lixiviação .....	88
8. Exemplo teórico de curva de eluição .....	90
9. Difratomogramas das análises de Raios-X da fração argila dos solos utilizados .....	99
10. Quantidades totais de cromo recuperado (Cr-Eluviado) nos efluentes das colunas de lixiviação utilizadas .....	102
11. Cromo extraído em Quatro diferentes profundidades com Mehlich-1 nas colunas após a lixiviação (Cr-Extraído) .....	105
12. Isotermas de adsorção de cromo para os solos utilizados .....	110
13. Curvas de eluição do cromo comparando as diferentes fontes de cromo para os horizontes A dos solos e dos níveis de calagem utilizados .....	119
14. Curvas de eluição do cromo comparando os diferentes solos para cada nível de calagem e fonte de cromo utilizados no horizonte A ....	123
15. Curvas de eluição do cromo comparando os diferentes níveis de calagem para os solos e fontes de cromo utilizados .....	125
16. Curvas de eluição do cromo comparando os diferentes horizontes para os solos, utilizando como pulso Cr-SAL .....	129
17. Curvas de eluição obtidas experimentalmente e simuladas pelo MRTM .....	134
18. Simulação das concentrações de cromo na solução em profundidade nos horizontes B do LR e do LV após 1 h da aplicação de um pulso de Cr-SAL .....	141

## SÍMBOLOS UTILIZADOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO:
a, b	coeficientes estequiométricos, parâmetros de ajuste
ATD	análise termo-diferencial
c	concentração do soluto na solução , $\text{mg dm}^{-3}$ ou $\text{mg L}^{-1}$
C	concentração do soluto (crômio ou cloreto) no efluente , $\text{mg L}^{-1}$
$C_0$	Concentração inicial , $\text{mg kg}^{-1}$ , $\text{mg L}^{-1}$ ou $\text{mg dm}^{-3}$
$C_e$	concentração do soluto em equilíbrio na solução , $\text{mg dm}^{-3}$ ou $\text{mg L}^{-1}$
$C_i$	concentração inicial do soluto no solo , $\text{mg kg}^{-1}$
Com calc.	tratamento com adição de calcário
Cr-Aplicado	quantidade total de crômio aplicado no pulso , mg
Cr-EDTA	crômio complexado com EDTA
Cr-Eluviado	quantidade total de crômio recuperado no efluente , mg
Cr-Extraído	quantidade de crômio na coluna extraído por Mehlich-1 , mg
Cr-RESÍDUO	resíduo de curtume contendo crômio
Cr-Retido	quantidade de crômio não extraída remanescente na coluna , mg
Cr-SAL	crômio em solução salina de $\text{CrCl}_3$
CTC <sub>e</sub>	capacidade de troca de cátions efetiva , $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$
D	coeficiente de dispersão-difusão ou coeficiente de dispersão aparente ou coeficiente de difusão , $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
$D_L$	coeficiente de dispersão longitudinal , $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$
$D_M$	coeficiente de difusão molecular , $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$
DQO	demanda química de oxigênio
erfc	função do erro complementar (erfc = 1 - função do erro)
FD	fator de diluição (relação solução/solo)
J	fluxo do soluto na direção vertical z , $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$
$J_x$ , $J_y$ , $J_z$	fluxo ou taxa de movimentação do soluto nas direções x, y e z , $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$
$k_1$ , $k_2$	coeficiente de reação direta e inversa , $\text{h}^{-1}$
$k_3$ , $k_4$	coeficiente de reação direta e inversa , $\text{h}^{-1}$
$k_5$ , $k_6$	coeficiente de reação direta e inversa , $\text{h}^{-1}$
$K_F$	coeficiente de adsorção de Freundlich ou coeficiente de partição , $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$
$K_F$ ajust	coeficiente de partição ajustado para o MRTM , $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$
$K_F$ exper	coeficiente de freundlich (de partição) obtido experimentalmente , $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$
$K_L$	coeficiente de adsorção linear , $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$
$K_q$	constante de equilíbrio
$k_s$	coeficiente para a reação de retenção irreversível , $\text{h}^{-1}$
$K_T$	coeficiente de adsorção de Temkim , $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$
L	complexante ou ligante com carga Y- (pode representar o EDTA)
L	comprimento do solo na coluna ou no perfil , cm

LR	Latossolo Roxo
LV	Latossolo Vermelho-Amarelo
M	metal ou cátion metálico com carga Z+
m	ordem da reação
m%	saturação por alumínio
MRM	modelo de reações múltiplas
MRTM	modelo de transporte de reações múltiplas
n	estimativa do parâmetro de ajuste ou ordem da reação
p	volume de poros da coluna ( $p = V/V_0$ )
$P_0$	volume dos poros maiores ou iguais a 0,0490 mm , mm
pH	cologarítmo da atividade dos íons hidrogênio
Q	remoção ou suprimento do soluto não incluída em S $\mu \text{ cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$
q	fluxo de Darcy ou velocidade (taxa) de avanço da solução , $\text{cm h}^{-1}$
R	fator de retardamento
r	coeficiente de correlação
$r^2$	coeficiente de determinação
S	massa de soluto associada à fase sólida , $\text{mg kg}^{-1}$ ou $\text{mg L}^{-1}$
$s_1$	soluto adsorvido na fase sólida tipo 1 do solo , $\text{mg kg}^{-1}$
$s_2$	soluto adsorvido na fase sólida tipo 2 do solo , $\text{mg kg}^{-1}$
$s_3$	soluto adsorvido na fase sólida tipo 3 do solo , $\text{mg kg}^{-1}$
SB	soma de bases , $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$
$s_e$	soluto adsorvido à fase sólida em equilíbrio , $\text{mg kg}^{-1}$
Sem calc.	tratamento sem adição de calcário
$S_{irr}$	soluto adsorvido irreversivelmente à fase sólida , $\text{mg kg}^{-1}$
$S_{MÁX}$	quantidade máxima de soluto adsorvida à fase sólida , $\text{mg kg}^{-1}$
SOMIM	modelo de segunda ordem móvel-imóvel
SOTS	modelo de segunda ordem de dois sítios
t	tempo , h ou dias
T	capacidade de troca de cátions , $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$
$t_p$	tempo de aplicação do pulso, h
Ug	Umidade gravimétrica , $\text{g kg}^{-1}$
V	volume de pulso + solução deslocadora aplicado na coluna , L
V%	saturação por bases , $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$
$V_0$	volume ocupados pelos poros do solo na coluna , $\text{cm}^3$ , L
$VA_{m2}$	velocidade de avanço da solução na seção dos macroporos ( $\text{cm h}^{-1}$ )
x , y , z	variáveis espaciais , cm
$\tau$	tempo de descanso ("relaxation time") , $\text{h}^{-1}$
$\chi$	quantidade de soluto , $\text{mg dm}^{-3}$
$\theta$	umidade volumétrica do solo , $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ou $\text{dm}^3 \text{ dm}^{-3}$
$\rho$	massa específica do solo ou densidade do solo , $\text{g cm}^{-3}$ ou $\text{kg cm}^{-3}$
$\alpha$	porosidade total do solo , $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$

# ELUVIAÇÃO DE CRÔMIO (III) DE RESÍDUO DE CURTUME EM COLUNAS DE DOIS LATOSSOLOS COM DIFERENTES TEXTURAS

Autor: Marco Aurélio Kondracki de Alcântara

Orientador: Prof. Dr. Newton Roberto Boni

Co-orientador: Dr. Otávio Antônio de Camargo

## RESUMO

O resíduo de curtume é utilizado na agricultura com o objetivo de melhorar atributos químicos e físicos de solos agrícolas. De acordo com o processo de curtimento do couro, esse resíduo poderá conter **crômio** em diferentes concentrações, um **metal pesado** tóxico e potencialmente poluidor do ambiente. Se a capacidade adsortiva do solo for ultrapassada, o crômio tenderá a ser lixiviado no perfil e atingir águas subterrâneas. Curvas de **eluição** de crômio, obtidas em experimentos conduzidos em colunas de solo, podem fornecer informações importantes a respeito da movimentação deste metal. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a **eluviação** de três formas de crômio em latossolos muito intemperizados com diferentes texturas: a) Latossolo Roxo eutrófico, textura argilosa, unidade Ribeirão Preto (LR), e b) Latossolo Vermelho-Amarelo álico, textura média, unidade Laranja Azeda (LV). Foram realizados experimentos de eluviação em colunas de lixiviação, que propiciaram a obtenção das curvas de eluição do crômio, com três formas diferentes desse metal: crômio em solução salina de  $\text{CrCl}_3$  (Cr-SAL); crômio complexado (Cr-EDTA) e crômio associado a um resíduo de curtume (Cr-RESÍDUO). A eluviação de crômio foi maior no LV em relação ao LR. As maiores eluviações foram verificadas com a aplicação de Cr-EDTA, e as menores com Cr-RESÍDUO. A eluviação foi também favorecida pelos ácidos fúlvicos presentes na matéria orgânica do solo. A calagem do solo teve pouca ou nenhuma influência na eluviação do crômio. Os resultados obtidos com a aplicação do MRTM, sigla em inglês do Modelo de Transporte de Reações Múltiplas, indicam que esse modelo poderá se tornar uma ferramenta promissora no estudo da movimentação de metais pesados nos nossos solos desde que mais estudos sejam conduzidos.

# ELUVIATION OF CHROMIUM (III) FROM TANNERY WASTES IN COLUMNS OF TWO OXISOLS WITH DIFFERENT TEXTURES

Author: Marco Aurélio Kondracki de Alcântara

Adviser: Dr. Newton Roberto Boni

Co-Adviser: Dr. Otávio Antônio de Camargo.

The tannery wastes are used in agriculture in order to improve chemical and physical attributes of agricultural soils. However, depending on the tanning process, this waste may contain chromium in different concentrations, a toxic and potentially pollutant heavy metal. If the adsorptive capacity of the soil is exceeded, the chromium will possibly be lost by leaching through the profile and achieve underground waters. Chromium elution curves, obtained in soil column experiments, may give important information about the movement of this metal. The principal aim of this work was to study the elution of three sources of chromium in two highly weathered Oxisols with different textures: a) Typic Eutrorthox - *Dusky Red Latosol*, clay texture (LR) and b) Typic Haplorthox - *Red Yellow Latosol*, loam texture (LV). Elution experiments were conducted in soil columns, which provided the chromium elution curves, with three different sources of this metal: chromium in a saline solution of  $\text{CrCl}_3$  (Cr-SAL), complexed chromium (Cr-EDTA) and chromium associated to a tanning waste (Cr-WASTE). The results showed that the leaching was greater in LV than in LR. The greatest leachings were observed with the application of Cr-EDTA, and the smallest ones with Cr-WASTE. Leaching was also favored by the fulvic acids of the soil organic matter. Soil liming had little or no influence on the chromium leaching. The application of the MRTM (Multireaction and Transport Model) suggests that it is a promising tool in studying the movement of heavy metals in Brazilian soils, but more research must be done .

## 1. INTRODUÇÃO

A destinação final de resíduos urbanos, industriais e agrícolas vem sendo considerada um dos grandes problemas da sociedade moderna. Dentre as várias opções, a disposição no solo para utilização agrícola tem-se apresentado como alternativa eficaz e economicamente viável.

As indústrias de curtição de couro produzem diversos resíduos. Não existem dados na literatura relatando com precisão as quantidades de resíduos geradas pelas indústrias de curtição de couro. Entretanto, as quantidades de resíduos produzidas podem ser estimadas considerando-se o número de peles curtidas. Os dados assim obtidos são uma estimativa grosseira, pois as quantidades e as características dos resíduos gerados pela curtição de uma pele são muito variáveis e dependem dos diferentes processos industriais utilizados.

Alguns desses resíduos têm sido aplicados em solos agrícolas, visando principalmente ao aproveitamento de nutrientes às plantas e melhoria das propriedades físicas do solo. No entanto, a disposição de resíduos provenientes da curtição do couro não deve ser feita de modo indiscriminado. Dependendo do método de curtição utilizado, alguns desses resíduos podem apresentar crômio em sua composição. O crômio acarreta uma série de problemas à saúde pública. A principal preocupação nesse sentido decorre do fato de esse elemento ser comprovadamente um agente cancerígeno, devendo-se evitar a sua presença nos alimentos e líquidos consumidos pela população humana e pelos animais.

Dentre as várias preocupações com a adição de crômio ao solo, uma delas, ainda pouco conhecida, diz respeito à movimentação do elemento no perfil. Tal movimentação pode acarretar problemas ambientais se o crômio atingir aquíferos subterrâneos. Atualmente, no Brasil, existem poucas informações quanto à possível poluição de águas subterrâneas por metais pesados existentes nos resíduos. A capacidade de prever a movimentação desses metais no solo e o potencial de contaminação de águas subterrâneas é um pré-requisito importante no manejo da disposição de resíduos. A mobilidade de um elemento e, portanto, o potencial de poluir aquíferos subterrâneos é inversamente proporcional à capacidade adsorptiva do solo. Cada solo possui uma capacidade intrínseca de adsorção de metais pesados. Se essa capacidade for ultrapassada, os metais ficam disponíveis para serem lixiviados no perfil e poderão atingir as águas subterrâneas.

As interações qualitativas e quantitativas dos metais pesados com o solo ainda são pouco conhecidas nas nossas condições. Diversas de suas propriedades afetam essas interações e, portanto, afetam também a retenção e a mobilidade de metais. Dentre elas, as mais citadas são o pH, a quantidade de matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions, a quantidade e o tipo de fração argila e a competição iônica.

O pH influi diretamente na solubilidade e mobilidade de metais pesados. No caso do crômio, a elevação do pH diminui a solubilidade e, portanto, a sua mobilidade. O pH se destaca como o atributo do solo que mais influi na regulação da solubilidade de metais pesados, atuando direta ou indiretamente em várias outras características do solo.

A matéria orgânica pode aumentar ou diminuir a retenção e a mobilidade de metais pesados no solo, dependendo da sua composição e do tipo de compostos formados. Assim, a solubilidade e a mobilidade dos complexos formados entre o metal e a matéria orgânica dependerá da solubilidade dos constituintes orgânicos envolvidos. A composição do líquido contaminante também deve ser considerada

quando se pretende estudar a mobilidade de um elemento no solo. Nos resíduos, encontram-se diversos compostos orgânicos e inorgânicos que poderão influenciar de maneira diferenciada a movimentação de metais pesados.

Diversos modelos matemáticos têm sido descritos para prever a mobilidade de metais pesados no solo a longo prazo e o potencial de contaminação das águas subterrâneas. Tais modelos, quando bem utilizados, constituem um critério mais seguro e confiável para o uso de resíduos na agricultura. Entretanto, para que tais modelos possam ser utilizados, há necessidade de se determinarem previamente diversos parâmetros com exatidão, entre os quais destacam-se o coeficiente de dispersão-difusão e o fator de retardamento.

No Brasil, estudos nesse sentido são ainda bastante incipientes e pouco conclusivos. Para o Estado de São Paulo, inexitem trabalhos mais aprofundados a respeito da movimentação do cromo proveniente da aplicação de resíduos de curtume em solos agrícolas, o que torna a questão de poluição do ambiente por esse metal pesado um campo de pesquisa aberto à investigação.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a eluviação de crômio (III) em colunas de solos que receberam aplicação de resíduo de curtume.

Os objetivos específicos são:

- (i) Estudar a influência de solos com texturas média e argilosa na eluviação de crômio
- (ii) Estudar a influência do pH do solo na eluviação de crômio
- (iii) Estudar a influência de diferentes fontes de crômio na eluviação
- (iv) Estudar a influência da matéria orgânica do solo na eluviação de crômio
- (v) Avaliar de maneira exploratória o modelo de transporte de reações múltiplas (MRTM)

### 3. HIPÓTESES FORMULADAS

No presente trabalho, inicialmente foram esperados os seguintes resultados:

- (i) Espera-se que a movimentação do crômio seja influenciada pelos diferentes solos utilizados, sendo maior no LR, de maior capacidade adsortiva, do que no LV, de menor capacidade adsortiva
- (ii) Espera-se que o aumento do pH do solo propiciado pela calagem resulte em uma menor movimentação do crômio, como decorrência de um aumento na capacidade adsortiva do solo
- (iii) Espera-se que a movimentação seja influenciada pelas diferentes formas de aplicação do crômio. A aplicação de crômio em solução salina deverá diferir da movimentação de crômio complexado com EDTA ou adicionado como resíduo de curtume. A aplicação de crômio complexado com EDTA deverá ser semelhante a observada com a aplicação deste metal no resíduo
- (iv) A influência da matéria orgânica do solo na movimentação do crômio dependerá dos compostos orgânicos envolvidos na complexação. Se o crômio complexar com compostos orgânicos de elevado peso molecular, como os ácidos húmicos, deverá ocorrer uma menor movimentação. Por

outro lado, a complexação do cromo com compostos orgânicos de baixo peso molecular, como os ácidos fúlvicos, deverá favorecer a movimentação

- (v) Espera-se que a aplicação do MRTM, ainda que feita de maneira exploratória, possa simular as curvas de eluição obtidas experimentalmente.

## 4. REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1. A indústria coureira

A produção de couros inteiros de bovinos curtidos no Brasil situa-se ao redor de vinte milhões de unidades por ano, considerando-se a média do período compreendido entre 1987 e 1992 (**ABQTIC, 1995**).

As quantidades de couro curtido produzidas anualmente no Brasil, entre 1987 e 1992, são apresentadas na **figura 1**. Os dados apresentados referem-se somente à curtição de couros de bovinos, não incluindo as peles de animais de outras espécies, como ovinos e caprinos. Um dado importante de ser observado diz respeito ao método utilizado para o curtimento. A curtição ao crômio é o mais utilizado. Em média, 84% das peles são curtidas por esse processo. Resultado semelhante foi encontrado num trabalho coordenado por **LOLLAR & KALLENBERGER (1986)**, em levantamento feito nos Estados Unidos. Atualmente, o curtimento ao crômio é o mais utilizado por resultar na produção de um couro bastante flexível e resistente, característica desejada pelo mercado consumidor. Apesar de existirem outros processos para produzir um couro com essas características, sem o uso de crômio, a sua utilização ainda é bastante restrita, pois apresentariam elevado custo. O método de curtimento ao tanino, ainda que bastante atraente do ponto de vista ambiental pela ausência de crômio, resulta num couro pouco flexível, destinado principalmente à produção de couros para solados de calçados.

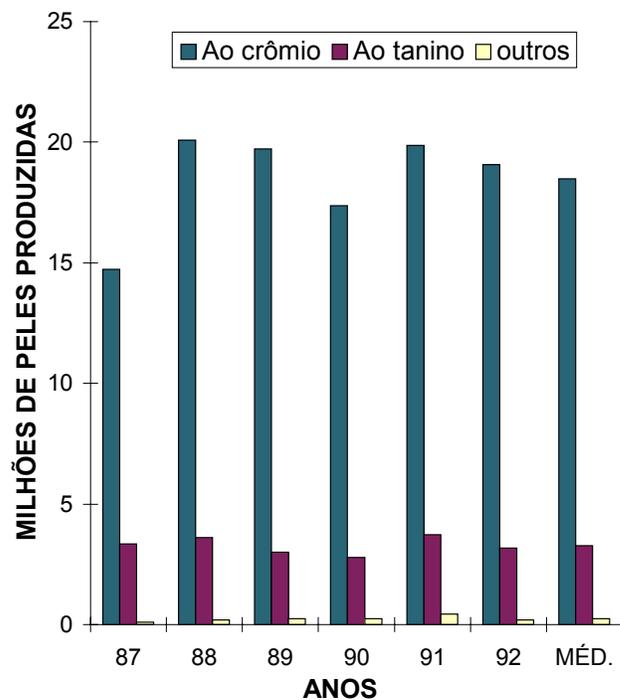


Figura 1: Produção nacional de couros inteiros de bovinos curtidos (**ABQTIC, 1995**)

A **figura 2** apresenta a distribuição geográfica dos curtumes no Brasil. Quanto à distribuição geográfica, a maioria dos curtumes concentra-se nas regiões Sul (45 %) e Sudeste (39 %). Essas duas regiões juntas assumem papel de destaque na indústria coureira, uma vez que detêm 84 % dos curtumes do Brasil. Na região Sul, o Rio Grande do Sul possui 140 dos 187 curtumes. Na região Sudeste, no Estado de São Paulo estão localizados 92 dos 167 curtumes. Ou seja, apenas esses dois estados possuem 55 % do número total de curtumes do país. A importância desses dois estados na indústria coureira nacional é ainda maior considerando-se que as indústrias coureiras do Nordeste são pequenas em relação às do Sul **BRAILE & CAVALCANTI (1979)**. Por esse motivo, a preocupação com o potencial poluidor dos resíduos gerados deve-se concentrar preferencialmente nesses estados.

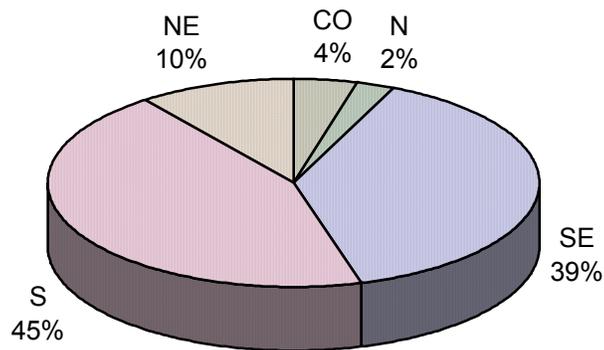


Figura 2: Distribuição geográfica do número de curtumes nas diferentes regiões do Brasil (ABQTIC, 1995).

#### 4.2. Processo de fabricação do couro e geração de resíduos

As indústrias coureiras são fontes significativas de poluição do ambiente. A poluição causada difere de indústria para indústria, em função dos procedimentos adotados na produção. Em uma mesma indústria, são produzidos diferentes tipos de poluentes durante as várias etapas de produção. As características e, portanto, o potencial poluidor dos resíduos produzidos em cada estágio de produção, dependerão das tecnologias e dos materiais utilizados. **SENGÜL & GÜREL (1993)**, estudando a tratabilidade de efluentes de indústrias coureiras, concluíram que cada indústria deveria ser caracterizada quanto ao tipo e a carga de poluição em cada etapa de geração de efluentes, para que a poluição pudesse ser monitorada e controlada na origem, reduzindo os impactos ambientais gerados pelo descarte desses resíduos.

A produção de couro envolve muitas etapas. Embora não exista um processo único para a sua produção, é possível identificar alguns procedimentos genéricos adotados pela maioria das indústrias. Dependendo das condições predominantes e

das características finais desejadas, diferentes opções são utilizadas. Um dos insumos mais importantes na indústria coureira é a água. Nos processos clássicos de produção do couro, grandes quantidades de água são perdidas, gerando grandes quantidades de águas residuárias. Nas indústrias coureiras, o processo utilizado para converter a pele do animal em couro denomina-se curtição.

Um processo de produção do couro envolve basicamente as seguintes operações (**GUTTERRES, 1996**):

- ✓ operações de ribeira: remolho, depilação e caleiro, descarne e divisão, descalcinação, purga, píquel;
- ✓ curtimento;
- ✓ operações de acabamento: acabamento molhado, secagem, pré-acabamento; acabamento.

### Operações de ribeira

As peles chegam ao curtume geralmente desidratadas, devido aos processos de conservação a que foram submetidas. O remolho constitui a primeira etapa das operações de ribeira. Essa operação apresenta duas finalidades: a) fazer com que as peles readquiram a água que apresentavam quando recobriam o animal e b) limpar as peles eliminando as impurezas aderidas aos pelos e extraindo proteínas e materiais interfibrilares. É uma etapa muito importante, pois a água funciona como veículo de transporte dos diferentes produtos químicos que serão usados nas etapas seguintes, e que precisarão entrar em contato direto com o couro.

Na depilação e caleiro são buscados dois objetivos: a) eliminação de pelos (queratina) e de sujidade subcutânea (p. ex., glândulas sebáceas) e b) abertura dos feixes de fibras. Os produtos mais utilizados no caleiro e depilação são a cal hidratada e o sulfeto de sódio. Tal sistema é quimicamente um processo de redução. A cal e o sulfeto eliminam oxigênio da queratina que então se desfaz.

Os processos seguintes são o descarne e a divisão. No descarne, eliminam-se completamente o tecido adiposo e remanescentes de carne. Após o descarne, os couros são divididos com uma espessura 0,5 mm superior ao que se deseja para o couro curtido, garantindo-se desse modo a ocorrência de massa a ser rebaixada em toda a extensão do carnal. Para a obtenção de couros com boa resistência, que não rasgam facilmente, é necessário ter feixes de fibras longas para os processos de piquelagem e curtimento.

A descalcinação é feita após a divisão das tripas de couro. Consiste na eliminação total ou parcial da alcalinidade. Para couros macios, a desalcalinização deve ser total. Os produtos mais utilizados na descalcinação são o sulfato de amônio, o bissulfito de sódio, o ácido bórico ou ácidos orgânicos fracos, como o acético. Esses produtos neutralizam por ação química de salinização formando sais neutros que dificilmente saem da tripa. Esse efeito pode ser evitado utilizando-se produtos especiais que dissolvam completamente a cal, deixando as tripas mais lisas e limpas. Couros obtidos livres de sais neutros (sulfato de cálcio) tingem-se mais uniformemente.

A purga é feita juntamente com a descalcinação. Os dois processos complementam-se. A operação de purga consiste em tratar as peles com enzimas proteolíticas, provenientes de diversas fontes, visando a limpeza da estrutura fibrosa. A purga propicia a eliminação de materiais queratinosos degradados, permitindo a obtenção de peles com características especiais, que não podem ser obtidas pela simples ação de agentes descalcinantes. As substâncias utilizadas nas purgas são provenientes ou do pâncreas de certos animais (p.ex., bovinos, ovinos e suínos), ou de preparados enzimáticos obtidos de culturas de bactérias e fungos.

No píquel, as peles desencaladas e purgadas são tratadas com soluções salino-ácidas. O píquel objetiva principalmente preparar as fibras de colagênio para uma fácil penetração dos agentes curtidores. Ocorrem fenômenos tais como a desidratação das peles e a interrupção da atividade enzimática. O ácido atua sobre a proteína, convertendo-a em composto ácido. O sal é empregado no processo com a finalidade de controlar o grau de intumescimento. O píquel pode apresentar entre 6 a

10 % de cloreto de sódio, 1 a 1,5 % de ácido sulfúrico e de 60 a 100 % de água. Também são utilizados certos sais orgânicos, visando acelerar a penetração e a distribuição de agentes curtidores.

### Curtimento

O curtimento consiste de uma reticulação das cadeias de colagênio pela ação do agente curtidor. Como consequência do curtimento, a estrutura formada não incha ou retrai mais com a absorção ou liberação de água, e o couro se torna consideravelmente mais resistente à putrefação e às influências orgânicas.

A reticulação pelo curtimento é afetada pelo tipo de agente curtidor e o processo utilizado. O curtimento pode ser feito com produtos orgânicos, como taninos vegetais, sintéticos e aldeídos ou com produtos minerais, como sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro.

Como neste trabalho se está interessado em resíduos de curtume que apresentem cromo em sua composição, abordar-se-á somente o processo de curtimento por sais de cromo. O método do curtimento ao cromo é o mais utilizado atualmente no Brasil e em muitos outros países.

No curtimento com cromo, as peles incorporam entre 2,5 a 3,0 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Os couros obtidos caracterizam-se pela elevada estabilidade hidrotérmica. Os sais de cromo empregados variam de acordo com o seu índice de basicidade, que indica o número de valências combinadas com o grupo hidroxila.

Existem vários processos de curtimento com cromo: clássico (convencional), com sais de cromo mascarados, com sais de cromo auto-basificantes, com banhos curtos, a seco, com sais de cromo pré-basificados, com alto grau de esgotamento, com reciclagem do banho e outras variações.

No curtimento convencional, o sulfato monobásico de cromo é adicionado diretamente ao banho de piquel (pH 2,5 a 3). Após 30 min, é iniciada a adição de

bicarbonato de sódio (10 % sobre o peso de sal de crômio). Esse processo tem por finalidade aumentar a basicidade do sal de crômio, permitindo que ocorra a reação de curtimento.

A operação de curtimento é conduzida de tal modo que a penetração seja rápida no início, isto é, com baixa reatividade entre os sais de crômio e as fibras de colagênio. Durante o processamento, certas condições são modificadas e ocorrem reações dos sais de crômio com a fibra, bem como alterações na estrutura dos sais de crômio ligados, o que leva à reticulação.

### Operações de acabamento

O acabamento molhado consiste nas etapas de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe do couro. Antes da realização desses processos e após o curtimento, os couros devem ser submetidos às operações mecânicas de enxugar e rebaixar.

A secagem pode ser feita de diversas maneiras. É fundamental que antes do amaciamento a umidade do couro seja reduzida a 14 - 15 %. É nesse ponto que se completa a reticulação entre o colagênio e o curtidor, bem como a fixação de óleos e de outros produtos utilizados nas diferentes etapas anteriores.

As operações de pré-acabamento conferem características finais como maciez e toque. O acabamento confere ao couro sua apresentação e aspectos definitivos. O acabamento poderá melhorar o brilho, o toque e certas características físico-mecânicas, tais como permeabilidade à água, resistência à fricção e solidez à luz. Com o acabamento, poderão ser eliminadas ou compensadas certas deficiências naturais encontradas no couro inicialmente.

No processo de curtição de couros são gerados vários tipos de resíduos, tanto na forma sólida como na líquida. Os resíduos produzidos variam dependendo do sistema de produção de couro e do tratamento utilizado. São produzidos mais de

setenta tipos de resíduos em um curtume. Essa grande variedade gerada dificulta a classificação e a normatização do destino dos mesmos.

A **figura 3** apresenta os resíduos produzidos durante o processo de produção do couro.

Todo esse processo de produção do couro resulta na geração de resíduos sólidos. **BRAILE & CAVALCANTI (1979)**, citam as principais características desses resíduos:

- ✓ cal e sulfeto livres;
- ✓ pH elevado;
- ✓ crômio potencialmente tóxico (no caso de curtimento ao crômio);
- ✓ matéria orgânica (sangue, soro, produtos da decomposição de proteínas), o que resulta em demanda bioquímica de oxigênio (DBO) elevada;
- ✓ teor elevado de sólidos em suspensão (principalmente pêlos, graxas, fibras, proteína, sujeira);
- ✓ coloração leitosa devido à cal, verde-castanho ou azul devido ao curtimento e às cores variadas do tingimento;
- ✓ dureza das águas de lavagem;
- ✓ elevada salinidade (sólidos dissolvidos totais) e
- ✓ elevada demanda química de oxigênio (DQO).

**SELBACH et al. (1991)** fizeram um levantamento das variações freqüentemente encontradas nas características de efluentes de curtumes. Os resultados encontrados por esses autores são mostrados na **tabela 1**.

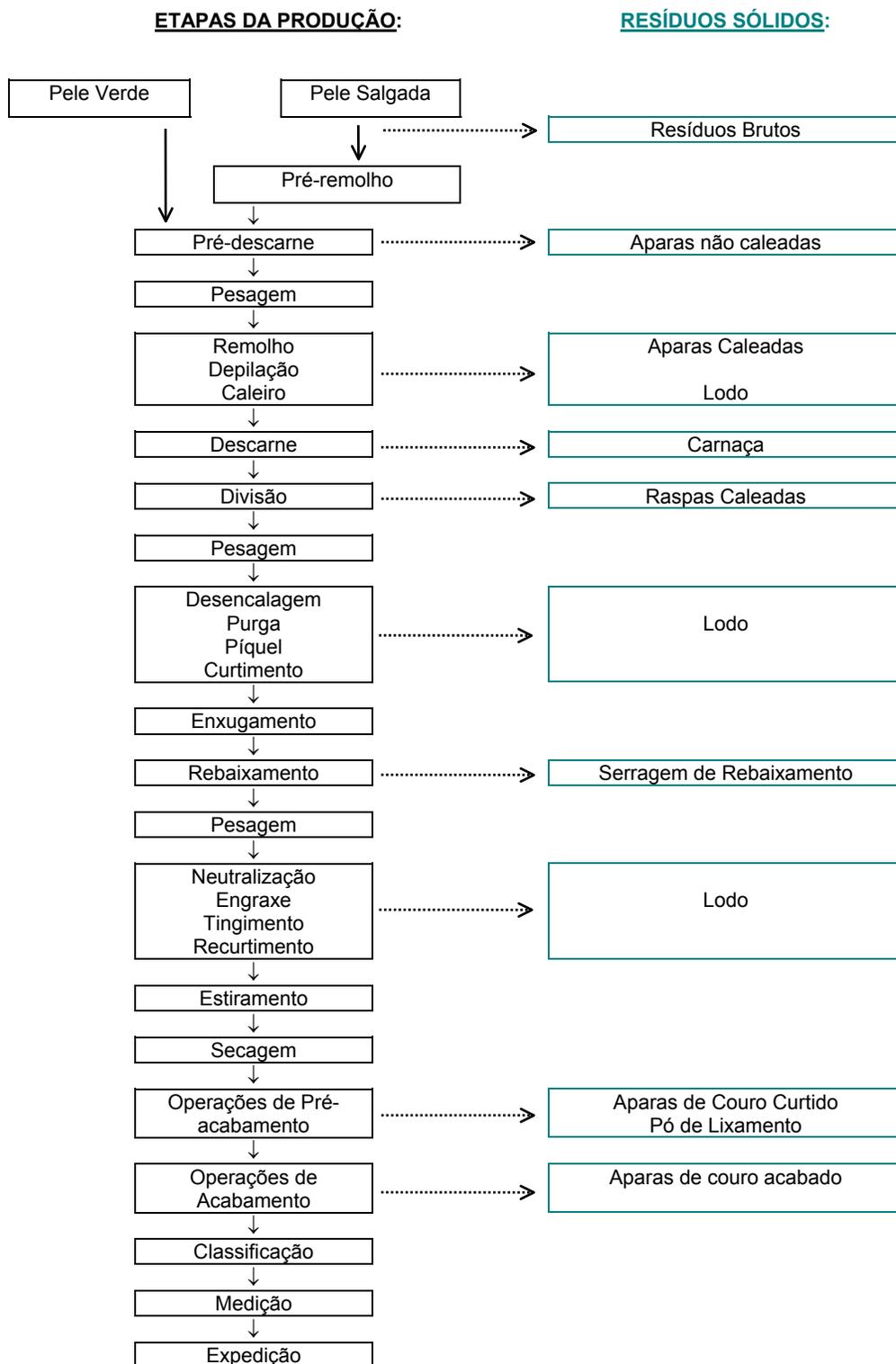


Figura 3: Etapas da fabricação de couros e geração de resíduos (GUTERRES, 1996)

Tabela 1: Variação normalmente encontrada nas características de resíduos de curtumes

Característica	Valor mínimo	Valor máximo
	..... (mg L <sup>-1</sup> ) .....	
DBO	500	1.600
DQO	2.500	3.600
Óleos e graxas	100	980
Resíduos não filtráveis	2.400	21.600
Nitrogênio total	190	260
Nitrogênio amoniacal	60	220
Cloreto	400	3.200
Enxofre	240	1.700
Crômio	90	125
pH	3,2	13,1

(SELBACH et al., 1991)

Em decorrência da composição dos resíduos descartados no ambiente, os curtumes têm sido considerados como fonte de poluição do ambiente. De acordo com **PEIRANO & PEIRANO JÚNIOR (1995)**, mais de 80 % dos curtumes do Rio Grande do Sul lançam seus efluentes nos rios com carga orgânica acima dos padrões exigidos pelo órgão ambiental. Esses mesmos autores realizaram um trabalho junto a um curtume daquele Estado, mostrando que, com um projeto de tratamento bem elaborado, implantação adequada às exigências do projetista e uma operação eficiente, todos os sistemas têm condições de chegar a valores bem abaixo dos padrões de poluição exigidos, tornando o efluente tratado capaz de ser descartado no ambiente na sua totalidade. Os autores concluem que é possível alterar completamente os problemas de poluição causados na atualidade pelos curtumes, que poderão deixar de representar uma fonte poluidora do ambiente.

### 4.3. Utilização agrícola de resíduos de curtume

A produção de couro gera resíduos com ampla variação quanto às suas características químicas. Alguns desses resíduos, como por exemplo, o lodo de curtume, podem e vêm sendo utilizadas na agricultura. Alguns resíduos de curtume são aplicados diretamente ao solo como fornecedores de nutrientes às plantas (principalmente N, Ca, Mg e S) e como melhoradores de outros atributos químicos e físicos.

Um trabalho muito interessante nesse sentido, foi o de **LEITE (1990)**, a respeito de um projeto para recuperação de uma área degradada, explorada como jazida carbonífera do sul do Estado de Santa Catarina. Os resultados parciais indicam que o lodo de curtume, que antes do projeto constituía um problema crônico para a região, pode ser extremamente valioso na recuperação econômica, social e ambiental de uma área completamente degradada. Cabe lembrar que o resíduo utilizado naquele projeto apresentava teores muito reduzidos de crômio, permitindo sua utilização mais de vinte mil vezes para que os teores considerados pela U.S. EPA e pela Organização Pan-Americana como críticos no solo ( $250 \text{ mg kg}^{-1}$ ) fossem atingidos.

A **tabela 2** é um exemplo de composição de alguns resíduos de um curtume situado na cidade de Leme, SP. Os dados dessa tabela, embora sejam referentes a resíduos produzidos em um determinado curtume, são semelhantes aos citados por **SELBACH et al. (1991)**. Isso permite estimar, ainda que de modo grosseiro, a economia em adubação química que pode ser feita com a aplicação desses resíduos ao solo agrícola. Os dados da tabela mostram que esses resíduos apresentam teores de nitrogênio muito maiores dos que os outros nutrientes, como fósforo e potássio. Tais resíduos têm sido utilizados na agricultura como fornecedores de nitrogênio.

Tabela 2: Análise química de alguns resíduos de curtume provenientes de um curtume situado em Leme, SP.

AMOSTRAS*	NUTRIENTE				
	N	P	K	Ca	Mg
	..... (kg m <sup>-3</sup> ) .....				
1	1,30	0,10	0,11	3,16	0,21
2	0,73	0,04	0,07	1,12	0,08
3	1,14	0,05	0,07	2,32	0,06
MÉDIA	1,06	0,06	0,08	2,20	0,12

\* : As amostras 1, 2 e 3 correspondem a lodos obtidos em diferentes lagoas de decantação durante o processo de curtimento do couro (Curtume Pod'boi, em Leme, SP - material não publicado, 1995).

Ao se aplicar um resíduo, deve-se considerar aspectos físicos, químicos e biológicos do solo. Do ponto de vista físico, a aplicação do resíduo é feita considerando-se os mesmos fatores utilizados para a irrigação. Os principais atributos do solo importantes para a aplicação do resíduo são a umidade inicial, a umidade final desejada (ou máxima), a profundidade de irrigação desejada e a velocidade de infiltração de líquido ao longo do perfil. Tais atributos devem ser observados nos diferentes horizontes do solo. As principais características do resíduo que devem ser observadas são o teor e a retenção de água pelo material sólido. É importante lembrar que essa adição de líquido deve estar em concordância com as exigências próprias de cada cultura.

Do ponto de vista químico, a aplicação de tais resíduos visa propiciar uma economia em adubação nitrogenada, em função dos elevados teores de nitrogênio normalmente encontrados em sua constituição (**TREBIEN, 1994**). Além disso, os resíduos de curtume apresentam geralmente valores elevados de pH (**SELBACH et al., 1991**). Essa última característica é bastante desejável, considerando-se que a maioria dos solos tropicais são ácidos.

Geralmente, os resíduos aplicados na agricultura apresentam umidade elevada, o que resulta em baixas concentrações de nutrientes em comparação com

adubos de origem mineral. Como existe um limite na quantidade máxima de resíduo a ser aplicada, na maioria das vezes esses resíduos não fornecem todo o nitrogênio às plantas recomendado pelas tabelas de adubação. Por ocasião da disposição do resíduo, não são apenas os aspectos físicos e químicos que devem ser observados. É muito importante considerar também os benefícios biológicos, decorrentes da adição de material orgânico presente nos resíduos.

Um trabalho abrangente sobre a utilização de resíduos de curtume no solo agrícola foi o conduzido por **SELBACH et al. (1991)**. Os autores aplicaram um lodo de curtume no solo e avaliaram o seu efeito como fertilizante às culturas de rabanete e sorgo, corretivo da acidez e aporte de nutrientes ao solo, aporte de metais pesados, água percolada e efeitos sobre a população microbiana. O lodo utilizado apresentou a possibilidade de ser utilizado como corretivo da acidez dos solos, em função do seu valor de neutralização. Foi necessária a suplementação de fósforo, potássio e nitrogênio em cobertura para obtenção de bons rendimentos nas culturas. Os demais elementos (Ca, Mg, S e micronutrientes) apresentaram níveis satisfatórios. Quanto ao aporte de crômio, a utilização de doses mais elevadas em culturas olerícolas deve ser cautelosa. Nos grãos, não foram observados problemas. Os teores de crômio na água de percolação permaneceram abaixo dos limites adotados pela Organização Mundial da Saúde (até  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Ocorreu ainda efeito positivo dos lodos sobre a população microbiana, que foi estimulada com a incorporação desses resíduos. Entretanto, os autores alertam para o fato de os resíduos apresentarem uma grande variação em suas composições, sendo necessária uma análise representativa do lodo a ser descartado no solo para que a dosagem possa ser definida.

Não existem na literatura dados precisos a respeito da quantidade de lodo de curtume produzida anualmente no Brasil. É possível fazer uma estimativa grosseira, multiplicando-se a quantidade média de lodo produzida por unidade de pele curtida pelo número de peles. Tais resultados, longe de serem uma estimativa precisa, servem mais como um indicativo da ordem de grandeza das quantidades produzidas. Segundo **IMHOFF & MÜLLER (1973)**, para cada unidade de couro produzida são gerados entre 9 e 90 litros de lodo de curtume. Considerando-se um valor médio de 48 litros por pele (média aritmética, tomada arbitrariamente), e que o Brasil curte

anualmente em média 18,5 milhões de peles ao cromo, a produção anual seria de  $0,89 \times 10^6 \text{ m}^3$  de lodo. Considerando-se um teor médio de N ao redor de  $1 \text{ kg m}^{-3}$  de lodo e que, de acordo com resultados obtidos por **AQUINO NETO (1998)**, 35 % do N total presente em lodo de curtume líquido é mineralizado, a aplicação desses resíduos ao solo representaria uma economia anual de N ao redor de 300 toneladas para o Brasil. Tais quantidades, se tomadas ao nível nacional, não são muito expressivas. Entretanto, deve-se considerar que a aplicação desses resíduos está concentrada em áreas próximas aos curtumes. No Rio Grande do Sul, estado grande produtor de couros no Brasil, os curtumes encontram-se concentrados na Região do Vale dos Sinos. Em São Paulo, existe grande concentração na região do município de Franca. A destinação agrícola adquire, então, papel extremamente importante para as regiões próximas às indústrias coureiras, de agricultura bastante intensa em ambos os casos.

#### **4.4. O cromo no ambiente**

O cromo é considerado um metal pesado. Por definição, consideram-se metais pesados os elementos químicos e suas formas iônicas que possuem densidade alta (maior que  $5 \text{ kg dm}^{-3}$ ) e pertencem ao grupo de transição e não transição da tabela periódica (**SPOSITO, 1984**).

O cromo apresenta estados de oxidação muito variáveis, variando de -2 até +6 (**SHUPACK, 1991**). As valências encontradas na natureza são Cr(III) e Cr(VI). O estado de oxidação do cromo é de grande interesse para o ambiente, incluindo os seres vivos em geral.

O cromo é o décimo metal de maior ocorrência na crosta terrestre. A maioria do cromo está presente no mineral cromita, no qual dois átomos de Cr(III) substituem átomos de Fe(III) na estrutura da magnetita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Esta forma de cromo não representaria risco de contaminação para os seres humanos. O contato do homem com o cromo acontece com a transferência de depósitos minerais da África do Sul para a fabricação do couro, aço inox, revestimento de proteção e decoração. Outra

forma de contato ocorre quando esse crômio atinge o ambiente, pela deposição de resíduos em geral, entre eles os quais encontram-se os provenientes das indústrias coureiras (**BARTLETT, 1997**).

O crômio presente no material biológico encontra-se na forma Cr(III). **MERTZ (1969)** constatou que essa forma, quando presente em quantidades adequadas, é essencial à nutrição humana e desempenha importante papel no metabolismo do nitrogênio.

O tecido animal possui o elemento em concentrações variáveis, dependendo da espécie, idade e área corpórea. **TREBIEN (1994)** cita que concentrações excepcionalmente elevadas têm sido encontradas no cérebro e, particularmente, na medula vertebral, bem como em tumores e tecido carcinogênico. Por outro lado, no cabelo de crianças diabéticas foram detectados concentrações inferiores às encontradas em crianças normais. **KHALSA & STAUTH (1997)** citam que a intolerância à glicose no sangue ou a sensibilidade ao carboidrato seria, em alguns casos, resultante da carência de crômio na dieta. O crômio aumentaria a eficiência da insulina e portanto ajudaria a manter estáveis os níveis de açúcar no sangue. O crômio teria também papel importante no controle do colesterol e triglicérides. Os autores recomendam uma ingestão diária de 200 µg de crômio.

As plantas absorvem o crômio do solo na forma de Cr(VI). O Cr(III), além da baixa mobilidade no solo, apresenta movimento muito restrito através da membrana biológica. A reação do Cr(III) com proteínas e outros colóides forma compostos relativamente grandes, que possuem baixa permeabilidade em membranas. **SHIVAS (1978)** concluiu que, por esse motivo, mais de 85 % do Cr(III) permanece na camada externa de 1 mm da superfície da raiz. **CARY et al. (1977)** detectaram que crômio absorvido pelas plantas é acumulado nas raízes juntamente com o ferro trivalente, transformando-se em barreiras de translocação para a parte aérea da planta. No entanto, apesar de as plantas absorverem Cr(VI), o efeito da adição de diferentes espécies de crômio às plantas é muito variável. **TREBIEN (1994)** observou uma estimulação no crescimento radicular de trigo, arroz, aveia e milho cultivados em

solução nutritiva devido à aplicação de Cr(III). Segundo o autor, a adição de Cr(III), e não a de Cr(VI), é que foi responsável pelo aumento no rendimento dessas plantas.

O Cr(VI) pode ser extremamente tóxico aos seres vivos. **TREBIEN (1994)**, em sua revisão de literatura, cita vários exemplos dessa toxicidade. Concentrações inferiores a  $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  podem afetar negativamente algumas fermentações. Teores de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  podem retardar o crescimento de peixes e inferiores a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo podem retardar o crescimento de batata, fumo e soja. A adição de uma quantidade de  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr(VI) à solução nutritiva e de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  ao solo causaram injúrias às plantas de soja, caracterizando fitotoxicidade. Porém, os efeitos de toxicidade quando a aplicação de Cr(VI) é feita no solo, são muito variáveis. **MORTVEDT & GIORDANO (1975)** adicionaram apenas  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr(VI) ao solo e observaram menor rendimento de milho. **BARTLETT & KIMBLE (1976)** adicionaram  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr(VI) ao solo e não detectaram efeitos visíveis de toxicidade em plantas de milho e tomate.

A principal preocupação no que diz respeito à saúde humana, refere-se ao fato de o Cr(VI) ser um agente carcinogênico (**GOCHFELD, 1991**). De acordo com **KIMBROUGH et al. (1999)**, a toxicidade aos seres humanos incluiria câncer de pulmão, danos ao estômago, fígado e rins, sensibilização e irritação da pele. Contudo, segundo os autores, evidências médicas, toxicológicas e epidemiológicas sugerem que nem todos os compostos contendo Cr(VI) sejam carcinogênicos.

O Cr(III) no solo é pouco móvel, e só o é em ambiente muito ácido. Em pH 5,5 é quase totalmente precipitado. Por isso, os seus compostos são considerados muito estáveis nos solos. O Cr(VI), que é tóxico às plantas e aos animais, é altamente instável no solo, apresentando mobilidade em solos ácidos ou alcalinos. Nesse ambiente, normalmente o que ocorre é uma rápida conversão do Cr(VI) solúvel para Cr(III) insolúvel. Essa conversão é de grande importância, pois é responsável pela baixa mobilidade desse elemento. No entanto, a oxidação lenta do Cr(III) a Cr(VI) também tem sido relatada, principalmente em solos com elevados teores de manganês reduzível, conforme trabalhos conduzidos por **BARTLETT & JAMES (1988)** e **KABATA-PENDIAS (1988)**. De acordo com **KIMBROUGH et al. (1999)**, o

crômio é o único entre os elementos tóxicos com regulamentação no ambiente cujas espécies, ou, seja, Cr(III) e Cr(VI), são regulamentadas de maneiras diferentes. Para os outros elementos tóxicos, não há distinção para os estados de oxidação.

#### **4.5. Preocupação com a mobilidade do crômio no solo**

Em função da presença de crômio em alguns tipos de resíduos de curtume (naqueles provenientes da curtição do couro ao crômio, e que atualmente são os gerados em maior quantidade), os impactos causados no meio ambiente pela aplicação desse resíduo devem ser estudados com detalhes para que se evite a contaminação da biota e das águas subterrâneas.

A preocupação com o meio ambiente tem recebido atenção especial no mundo e, mais recentemente, no Brasil (**DEFELIPO et al., 1991**). Uma das grandes preocupações atuais tem sido quanto ao potencial de contaminação das águas subterrâneas pela possível movimentação de metais pesados no perfil do solo (**FULLER & WARRICK, 1986** e **CETESB, 1992**).

Os riscos do descarte indiscriminado de resíduos ao solo estão associados principalmente ao transporte desses poluentes pela infiltração dos líquidos percolados. Essa migração é responsável pela contaminação do subsolo e das águas subterrâneas no local de disposição de resíduos (**CETESB, 1993**).

A concentração total de crômio em efluentes de curtume é variável com as características do curtume e com o consumo de água durante o processo. As concentrações de crômio variam entre 15 e 190 mg L<sup>-1</sup> de efluente (vários autores citados por **TREBIEN, 1994**). Essa variação apresenta uma maior amplitude em relação à citada por **SELBACH et al. (1991)**, para os quais os teores de crômio nos efluentes normalmente ficariam compreendidos entre 90 e 125 mg L<sup>-1</sup>.

O limite de crômio hexavalente (que é a forma mais tóxica) adotado pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) para corpos d'água é de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  (CETESB, 1992). Para o crômio trivalente, o teor máximo pode chegar a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Considerando-se um valor médio de crômio no efluente de  $103 \text{ mg L}^{-1}$ , e que o crômio nos lodos encontra-se predominantemente na forma trivalente, a adição direta de 4,9 L de resíduo contendo crômio nessa concentração ( $103 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  $1 \text{ m}^3$  de água já seria suficiente para atingir o limite permitido. Esses cálculos, embora grosseiros, servem para ilustrar por que esses resíduos não devem ser aplicados diretamente nos corpos d'água, necessitando de um destino final adequado.

#### 4.6. Mobilidade do crômio no solo

A possível contaminação das águas subterrâneas pela eluviação de metais pesados depende de uma série de fatores relacionados com a quantidade de resíduos colocada no solo, com a concentração e solubilidade desses metais nos resíduos, com o clima local (precipitação pluvial) e com a capacidade de retenção do solo (AMARAL SOBRINHO, 1993).

As recomendações para a disposição de resíduos nos solos devem ser precedidas por estudos detalhados dos fatores que afetam o transporte de nutrientes. AMOOZEGARD-FARD et al. (1984), trabalhando com movimentação e adsorção de metais pesados no solo, concluíram que devem ser avaliadas as características do agente poluente (crômio), do meio poroso (solo) e do solvente de transporte (resíduo de curtume).

Segundo SHUPACK (1991), a estabilidade termodinâmica de cada estado de oxidação do crômio é função do pH e das espécies que se formam em cada estado de oxidação (ânions ou cátions) ou se o crômio encontra-se na forma de polímeros. Além disso, a volatilidade, a geometria dos compostos e a estabilidade eletrônica do íon metálico complicam ainda mais a química do crômio.

**NRIAGU (1988)** indica várias semelhanças entre o crômio, o alumínio e o ferro. Os raios atômicos desses elementos são bastante próximos. Tanto o Al(III) como o Cr(III) formam o íon hexaidratado  $[M(H_2O)_6]^{+3}$ , onde **M** representa o metal. Esses dois cátions formam complexos hexacoordenados com o oxigênio e complexos solúveis ligados por grupos –OH. As duas espécies iônicas se tornam ânions acima de pH 7,0. Elas formam complexos orgânicos e se complexam com o fosfato. Devido a essas semelhanças, talvez os modelos teóricos em desenvolvimento para prever a mobilidade do alumínio possam ser aplicados para o crômio.

Ao percolar através do subsolo, o líquido contaminado também está sujeito a mecanismos de atenuação dos seus poluentes por processos físicos, reações geoquímicas, processos bioquímicos e processos biofísicos (**CETESB, 1993**).

Entre os processos físicos de atenuação destaca-se a dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica é associada aos fenômenos de transporte da água através do solo (**CETESB, 1993**).

A principal característica física que influencia a reatividade é a superfície específica das partículas de solo, e conseqüentemente, aquelas características relacionadas a ela. Partículas do tamanho da fração argila têm uma superfície específica muito maior do que a das areias.

Os principais mecanismos geoquímicos que podem agir como atenuadores da poluição das águas durante o fluxo abaixo da superfície são: diluição, tamponamento da reação do solo, precipitação do resíduo com água ou com sólidos do local, precipitação causada por hidrólise, remoção causada por óxido-redução, filtração mecânica e perda de gases, assimilação ou degradação e adsorção (**CETESB, 1993**).

**KORTE et al. (1976)**, estudando a movimentação de elementos-traço, concluíram que a eluviação de um elemento no solo e, portanto, o potencial de poluição de aquíferos subterrâneos, é inversamente proporcional à capacidade de adsorção do solo. Cada solo possui uma capacidade própria de retenção de metais

pesados. É importante o conhecimento desse potencial, pois se ele for ultrapassado, os metais ficam disponíveis para serem lixiviados no perfil.

A capacidade de retenção do solo depende das interações dos metais pesados com sua fase sólida orgânica e inorgânica. Essas interações são bastante complexas e, de acordo com vários autores (**SPOSITO, 1984, BOHN et al., 1985, CETESB, 1993, TAN, 1993 e McBRIDE, 1994**), envolvem reações de:

- ✓ adsorção,
- ✓ dessorção,
- ✓ precipitação,
- ✓ dissolução (formação de hidróxidos insolúveis e de óxidos solúveis),
- ✓ complexação,
- ✓ quelação e
- ✓ oxirredução

Ainda existem muitas dúvidas quanto às interações dos metais pesados com os colóides do solo sob diferentes condições do meio. A literatura aponta vários atributos do solo envolvidos na reação de um elemento e o seu movimento no perfil (**BOHN et al., 1985; FULLER & WARRICK, 1986, TAN, 1993 e McBRIDE, 1994**):

- ✓ nível de pH;
- ✓ carbono orgânico (ou matéria orgânica);
- ✓ capacidade de troca catiônica;
- ✓ óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês;
- ✓ textura (proporção de areia, silte e argila);
- ✓ tipo e quantidade do mineral de argila;
- ✓ sólidos dissolvidos totais (sais inorgânicos);
- ✓ estrutura (arranjo das partículas);
- ✓ estratificações (camadas de diferentes texturas);
- ✓ compactação;
- ✓ camadas restritivas (“pans” de óxidos de cálcio, de ferro e de argila) e
- ✓ condutividade hidráulica (ou permeabilidade).

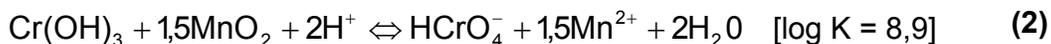
O pH do solo tem sido citado como sendo o principal atributo químico que influi na retenção e na mobilidade de metais no solo (**BOHN et al., 1985, TAN, 1993 e McBRIDE, 1994**). **MATOS et al. (1995a)** e **EGREJA FILHO & PEREIRA NETO (1995)** concluíram que, dentre os fatores que regulam a sua solubilidade, o pH se destaca como o mais importante, pois influiria direta ou indiretamente em várias outras características do solo.

**BARTLETT & JAMES (1988)** citam que o pH do solo determinará tanto a especiação do crômio como as características da superfície coloidal com o qual ele reage. Acima de pH 6,4, o  $\text{HCrO}_4^-$  se dissocia a  $\text{CrO}_4^{2-}$  como a forma dominante de Cr(VI). O  $\text{CrO}_4^{2-}$  pode ser adsorvido de modo similar ao  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , formando pontes binucleadas com a goetita,  $\text{Fe.OCr(00)O.Fe}$ , ou com os óxidos de alumínio e outros colóides do solo com carga superficial positiva. O cromato também pode ser adsorvido por troca de ligante como o  $\text{MoO}_4^{2-}$  nos óxidos de Fe(III) e Al(III). Dependendo do colóide, o  $\text{HCrO}_4^-$  pode se comportar de modo similar ao  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e ser fortemente retido no solo, ou pode ser similar ao  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e permanecer solúvel. O pH do solo também afeta as quantidades de cargas positivas e negativas nos colóides do solo, especialmente da matéria orgânica e dos óxidos de Fe(III), Al(III), Mn(IV) e Mn(III). A ligação das espécies de Cr(VI) no solo dependerá da mineralogia do solo e da relação do pH do solo com o PCZ (ponto de carga zero) dos colóides envolvidos.

De acordo com a equação **(1)**, o Cr(III) libera um próton durante a oxidação, sugerindo que o pH baixo inibe a oxidação:



Por outro lado, o  $\text{Cr(OH)}_3$  deveria ser mais facilmente oxidado a pH baixo, pois dois prótons são consumidos durante a sua oxidação:



O efeito de valores de pH intermediários na oxidação ou redução do crômio seria então, determinado pelo grau de hidroxilação desse elemento (**BARTLETT & JAMES, 1988**).

**MASSCHELEYN et al. (1992)** conduziram experimentos para identificar e quantificar os processos biogeoquímicos que controlam a química redox do crômio em um solo de floresta alagado sazonalmente. A especiação do crômio, as transformações e a solubilidade foram estudados no solo de várzea e em colunas inundadas. Nas colunas inundadas, a química do crômio foi regulada pela difusão do Cr(VI) através do solo, pela precipitação e complexação do Cr(III) por ligantes orgânicos, sorção nos sólidos em suspensão e pela oxidação do Cr(III) a Cr(VI). No solo de várzea, o potencial redox determinou a taxa e a capacidade do solo em assimilar e reter o crômio. Em condições de solo oxidado e moderadamente reduzido (+500 a +100 mV), o comportamento do crômio foi dominado pela sorção do Cr(VI) e redução do Cr(VI) a Cr(III). Sob condições redox do solo mais reduzidas (menores do que +100 mV), a química do crômio e a sua solubilidade foram controladas pela redução química do Cr(VI) por ferro solúvel.

A matéria orgânica pode aumentar ou diminuir a retenção e a mobilidade de metais no solo, dependendo da sua composição e do tipo de compostos formados. **KING (1988)** detectou que a mobilidade dos complexos formados entre o metal e a matéria orgânica dependerá do peso molecular dos constituintes orgânicos envolvidos. **SPOSITO et al. (1981)**, estudando o efeito de complexantes na solubilidade de metais, concluíram que os ácidos fúlvicos de baixo peso molecular e de elevada acidez são as substâncias orgânicas capazes de promover maior solubilização dos metais.

Segundo **JAMES & BARTLETT (1983a)**, os complexos orgânicos modificam a solubilidade do crômio. Esses autores conduziram um experimento em laboratório para simular a disposição de resíduos orgânicos contendo Cr(III) no solo. Os

resultados demonstraram que o Cr(III) forma complexos solúveis com o ácido cítrico, DTPA, ácidos fúlvicos e com a solução do solo (extrato de solo solúvel em água). Esses complexos permaneceram solúveis até o pH atingir 5,5, porém, nesse pH, o crômio não complexado precipitou. Quando o pH foi elevado para 6,7, pelo menos metade do crômio complexado ainda permaneceu solúvel. Tais resultados são importantes, pois indicam que se o Cr(III) complexado a compostos orgânicos presentes no resíduo for adicionado ao solo, poderá lixiviar e contaminar aquíferos subterrâneos.

**LOSI et al. (1994)** conduziram um experimento de campo para examinar os vários parâmetros envolvidos na redução aeróbica do Cr(VI) no solo. Os autores detectaram que o conteúdo de matéria orgânica, a bioatividade e o nível de oxigênio do solo foram fatores importantes. Em condições aeróbicas (solo na umidade de campo) o solo reduziu 96 % do Cr(VI) adicionado. O pH do solo teve pouca influência na redução do crômio. Além dos processos não biológicos, os processos biológicos também influenciaram. Das vinte culturas de bactérias resistentes ao cromato, nove reduziram ativamente o Cr(VI) a Cr(III) no meio líquido. De acordo com os autores, os resultados sugerem que solos tratados com material orgânico podem reduzir rapidamente o Cr(VI), minimizando os efeitos nocivos desse metal no ambiente.

**NRIAGU (1988)** e **SHUPACK (1991)**, constataram que o teor de manganês do solo também influencia a química do crômio e, portanto, a sua eluviação. A forma de manganês mais estável no solo é o Mn(II). As formas oxidadas, também denominadas de facilmente reduzíveis, Mn(IV) e Mn(III) tenderão a se reduzir, oxidando a matéria orgânica. Essa oxidação da matéria orgânica criará um ambiente favorável à redução do crômio, diminuindo a sua solubilidade. No solo, a reação entre a matéria orgânica e o manganês ocorrerá preferencialmente à reação entre o manganês e o crômio. Só quando houver um excesso de manganês a ser reduzido, é que este passará a oxidar diretamente o crômio. No solo, **BARTLETT & JAMES (1988)**, relacionaram a presença de manganês oxidado à rápida oxidação do Cr(III) a Cr(VI) adicionado como sal ou hidróxido em amostras de solo recentemente umedecidas. A quantidade de crômio oxidada foi proporcional à quantidade de manganês reduzido. Embora essas sejam apenas explicações simplificadas dos processos, servem para dar uma idéia da

importância do manganês do solo na oxidação/redução do crômio. No entanto, a capacidade do manganês em oxidar o crômio dependeria não só dos teores desses óxidos, mas também da atividade oxidativa do solo. **MAKINO et al. (1998)**, analisaram dois Andossolos e um Inceptissolo para determinar as condições ótimas de oxidação do crômio, considerando os seguintes fatores: ânions coexistentes, pH, concentração de Cr(III) adicionado e tempo de reação. As condições ótimas de oxidação do crômio determinadas foram então aplicadas a um número bem maior de solos (26 solos). Nos Andossolos foi observado uma oxidação muito pequena em relação aos outros solos, independentemente da quantidade de manganês facilmente reduzível. Segundo os autores, a baixa atividade oxidativa dos Andossolos seria a responsável pela pequena redução dos óxidos de manganês e, conseqüentemente, pela pequena oxidação do crômio.

**EARY & RAID (1991)**, estudaram a redução do Cr(VI) em cinco subsolos para determinar se o Fe(II) contido nos minerais do solo poderia levar o Cr(VI) a se reduzir a Cr(III) e precipitar como hidróxidos sólidos. Todos os subsolos utilizados continham pequenas quantidades de Fe(II) e de matéria orgânica, mas apenas os subsolos ácidos (com pH entre 4,2 a 4,3) causaram a redução do Cr(VI) nos valores de pH naturais. As taxas de redução do Cr(VI) em quatro subsolos aumentaram com o decréscimo do pH abaixo de 4,0. Considerando as informações cinéticas disponíveis, a coincidência entre o desaparecimento do Cr(VI) e do aparecimento do Fe(II) na solução e as relações estequiométricas observadas indicaram que a redução do Cr(VI) pelo Fe(II) seria tão importante quanto a redução pela matéria orgânica em condições ácidas. A redução do Cr(VI) nos subsolos ácidos resultou na precipitação de  $(Fe, Cr)(OH)_3$ .

**AIDE & CUMMINGS (1997)**, estudaram a influência da concentração de Cr(VI), do pH e da concentração de o-fosfato na adsorção de Cr(VI) à boehmita sintética. A adsorção do cromato foi favorecida em meio ácido e suprimida pela adição de o-fosfato.

**ABDELSAMAD & WATSON (1997)** estudaram a adsorção de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) na superfície do mineral goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) em função do pH e da concentração do sorbato em uma solução de  $\text{NaNO}_3$ . Os resultados obtidos por espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foram compatíveis com as análises de cromato remanescente no líquido sobrenadante. A adsorção do cromato aumentou com o decréscimo do pH da solução, chegando eventualmente a atingir um máximo em pH 6,5. O sinal de cromo obtido na XPS indicou que inicialmente uma quantidade pequena de cromo é adsorvido no estado de oxidação 3+ via reações redox, mas que a maioria do cromo permanece no estado de oxidação 6+.

**FENDORF et al. (1997)** utilizaram espectroscopia de absorção de Raios-X (EXAFS), para deduzir qual o processo de sorção à goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) de dois contaminantes, arsenato e cromato. Com base nas distâncias entre o Fe e o oxianion, os autores concluíram que ocorrem três tipos de complexos de superfície na goetita para ambos os oxianions: um complexo monodentado, um complexo bidentado-binuclear e um complexo bidentado-mononuclear. Quando ocorre um pequeno revestimento da superfície, a formação de complexos monodentados é favorecida, enquanto que quando o revestimento é grande, a formação de complexos bidentados prevalece. Em maiores revestimentos da superfície, os complexos bidentados-binucleares parecem estar em maiores proporções. Portanto, segundo os autores, os esforços em modelar a retenção do cromato e do arsenato na goetita precisam levar em consideração os diferentes tipos de complexos formados nos diferentes graus de cobertura das superfícies.

**GROSSL et al. (1997)** estudaram a cinética de adsorção/dessorção de arsenato e cromato à goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Os autores propuseram que o mecanismo de adsorção do arsenato e do cromato à goetita é constituído de duas fases, resultando na formação de um complexo de superfície bidentado de coordenação interna. A primeira etapa, associada com valores de constantes de tempo de descanso (*relaxation time*)  $\tau$  rápidos, envolve uma reação de troca de ligante das espécies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ou  $\text{HCrO}_4^-$  com os OH ligantes na superfície da goetita, formando um complexo monodentado de coordenação interna. A etapa subsequente, associada

com valores de  $\tau$  lentos, envolve uma segunda reação de troca de ligante, resultando na formação de um complexo de superfície bidentado de coordenação interna.

As características do solvente de transporte também influenciam a movimentação de metais nos solos. **BRESSLER & LAWFER (1974)** e **SKOPP & WARRICK (1984)** enumeram as seguintes características da fase líquida como sendo as mais importantes: conteúdo de carbono total, sólidos totais dissolvidos (sais inorgânicos), pH (acidez e alcalinidade), concentração dos poluentes, Fe, Al e Mn solúveis, volume do líquido aplicado que passa pelo solo e idade do líquido.

Segundo **SPOSITO (1984)**, a pesquisa tem confirmado que alguns metais pesados estão predominantemente envolvidos em reações com constituintes orgânicos. Um resíduo de curtume não é apenas uma solução aquosa contendo água e sais inorgânicos de crômio. A presença de materiais orgânicos deve ser considerada quando se pretende estudar a sua aplicação no solo. O crômio estará aqui, pelo menos em parte, complexado a diferentes ligantes orgânicos.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o cítrico e o gálico, aumentam a solubilidade e a mobilidade do Cr(III) e, portanto, facilitam a sua oxidação. Estes ácidos orgânicos podem estar presentes nos resíduos adicionados ao solo (**BARTLETT & JAMES, 1988**). Entretanto, resultados obtidos por **AQUINO NETO (1998)**, indicam que o crômio presente em resíduos de curtume estaria predominantemente na forma Cr(III), associados a compostos de baixa solubilidade e ligado a proteínas bastante insolúveis.

As reações do metal com o solo serão fortemente influenciadas pelo tipo de ligante a que ele se encontra associado no resíduo. Portanto, a identificação de quais são esses ligantes no resíduo de curtume aos quais o crômio estaria predominantemente associado, pode ser importante no entendimento da sua movimentação no solo.

As reações de formação de complexos podem ser descritas pela seguinte equação (**SPOSITO, 1984, BOHN et al., 1985, TAN, 1993 e McBRIDE, 1994**):



onde:

M: cátion metálico com carga Z+ (no caso, o cátion é o crômio)

L: ligante com carga Y-

a, b : coeficientes estequiométricos

A constante de equilíbrio para esta reação é dada por (**SPOSITO, 1984, BOHN et al., 1985, TAN, 1993 e McBRIDE, 1994**):

$$K_q = \frac{[M_aL_b^{aZ-bY}]}{[M^{Z+}]^a \cdot [L^{Y-}]^b} \quad (4)$$

Se as moléculas do ligante possuem mais de um átomo ligante, elas podem se unir ao cátion metálico em mais de um ponto. Em função do número de pares de elétrons disponíveis para a ligação, os ligantes são classificados como formadores dos seguintes complexos (**MATTIAZZO PREZOTTO, 1992**):

- ✓ bidentados: quando existem dois pares de elétrons disponíveis para a ligação (exemplos: oxalato, trietanolamina, glicina);
- ✓ tridentados: quando existem três pares (exemplo: citrato) e
- ✓ polidentados: quando existem mais de três pares (exemplo: EDTA).

**WENG et al. (1994)**, estudaram a lixiviação de crômio em um solo contaminado por resíduos provenientes do processamento de ouro. Os autores ajustaram o pH do líquido lixiviante para cobrir uma ampla faixa (pH 2,0 a 12,0). Em pH inferiores a 2,5, não foi detectado Cr(VI) no lixivado. Esse resultado pode ser atribuído a adsorção de Cr(VI) na superfície do solo e/ou a redução do Cr(VI) a Cr(III) pela matéria orgânica

e/ou óxidos de ferro. Esses processos são favorecidos a baixos pH. A principal forma de crômio no solo foi identificada como sendo cromato, utilizando análises de difração de Raios-X (XRD). As formas do crômio lixiviado não puderam ser identificadas. Os autores levantaram a hipótese de que o Cr(VI) é lixiviado pela dissolução dos sais de cromato e atenuado por adsorção/dessorção, precipitação e oxidação/redução. A remoção da matéria orgânica do solo causou um aumento na quantidade de Cr(VI) lixiviado em todas as faixas de pH, sugerindo que a matéria orgânica possa reduzir o Cr(VI) presente na solução. A lixiviação de Cr(III) também foi investigada em função do pH. O Cr(III) foi encontrado em solução em pH inferior a 5. A quantidade de Cr(III) lixiviada foi controlada pela solubilidade dos precipitados de Cr(III), pela extensão da redução do Cr(VI) e pela magnitude da adsorção do Cr(III) na superfície do solo. Entre pH 4,5 e 12, não foi detectado Cr(III), o que pode ser atribuído à presença de precipitados insolúveis tais como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s) e  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  (s) e pela adsorção de espécies de Cr(III) nas partículas da superfície do solo.

Evidentemente, a intensidade e a interação destas características ou variáveis não serão idênticas em sistemas diferentes. O conhecimento das suas influências nas taxas de migração de poluentes através do solo, como uma ameaça à qualidade das águas subterrâneas, requer pesquisas mais intensivas para obter dados de natureza quantitativa e formar uma base sólida para o desenvolvimento de modelos preditivos da movimentação.

#### **4.7. Metodologias para estudo da adsorção e movimentação de metais no solo**

Os estudos para a predição da mobilidade e da adsorção de metais pesados pela aplicação de resíduos no solo podem ser divididos, segundo **FULLER & WARRICK, (1986)**, em : a) estudos de campo e b) estudos de laboratório.

Os estudos de campo, compreendem principalmente:

- ✓ testes envolvendo coleta de solo em diferentes profundidades

- ✓ testes envolvendo sucção com lisímetros
- ✓ testes envolvendo medidas de resistência

Os estudos de laboratório compreendem basicamente duas metodologias:

- ✓ método da incubação (aqui chamado também de estudos de adsorção)
- ✓ método da coluna de lixiviação

Na realidade, novas metodologias estão sendo sugeridas continuamente com o objetivo de melhorar a predição da mobilidade e/ou da adsorção.

Cada método tem suas vantagens e limitações. O método ideal, seria aquele que atendesse aos seguintes requisitos:

- ✓ confiabilidade
- ✓ reprodutibilidade
- ✓ rapidez
- ✓ simplicidade
- ✓ pronta disponibilidade como ferramenta no campo para aplicação de resíduos.

Nos próximos itens, abordar-se-ão as principais metodologias para estudos da movimentação e adsorção de metais pesados no solo.

#### **4.8. Métodos de campo**

Os dois principais tipos de estudo de campo são os testes envolvendo coletas de solo em diferentes profundidades com trado ou pá e o uso de lisímetros de sucção para coleta da solução do solo.

#### 4.8.1. Testes de campo envolvendo coleta em diferentes profundidades

Nestes estudos, o resíduo é aplicado superficialmente ou incorporado até uma determinada profundidade. A profundidade de incorporação depende do interesse. Em geral, a profundidade de incorporação é de 15 ou 20 cm, correspondendo à “camada arável”. O resíduo é aplicado (ou incorporado) em diferentes doses uma única vez ou em várias repetições, a intervalos de tempo variáveis. A amostragem do solo é feita, então, em diferentes profundidades, nas quais medem-se as concentrações dos poluentes de interesse (**GLOEDEN, 1994**).

Os dados obtidos são colocados em um gráfico de concentração do poluente em função da profundidade, obtendo-se assim o perfil da distribuição do elemento no solo. Quando essa concentração é registrada em função do tempo, obtém-se um gráfico que mostra a migração do poluente no solo.

Um exemplo de trabalho nesse sentido foi o conduzido por **WILLIAMS et al. (1987)**. Esses autores incorporaram lodo de esgoto anualmente nos 20 cm superficiais de um solo siltoso durante oito anos consecutivos. As doses de lodo aplicadas variaram de 0 a 225 Mg ha<sup>-1</sup>, com incrementos de 45 Mg ha<sup>-1</sup>. Foram feitas coletas de amostras de solo em diferentes profundidades, onde os autores determinaram as concentrações de diferentes metais pesados. Os resultados encontrados mostraram que, de uma maneira geral, os metais tenderam a permanecer na região de incorporação do resíduo (20 cm de profundidade), mesmo após uma aplicação acumulada de 1,8 Mg ha<sup>-1</sup> durante os oito anos.

Essa mobilidade restrita que se observa com a maioria dos metais pesados tem sido atribuída a diversos fatores: pH do solo e do resíduo aplicado, adsorção pelos óxidos e hidróxidos, reações de troca de cátions e mudanças no estado de oxidação do elemento para formas mais estáveis.

Até bem pouco tempo atrás, a literatura existente afirmava que os metais pesados seriam praticamente imóveis (**BOHN et al., 1985** e **TAN, 1993**), transmitindo a idéia de que estudos sobre a mobilidade desses elementos no solo seriam

desnecessários. Atualmente, existem trabalhos indicando que sob determinadas condições esses elementos podem ter sua mobilidade alterada, justificando estudos nesse sentido (**CUNHA et al., 1996**). Um exemplo recente de estudo conduzido nesse sentido, é o trabalho realizado por **McBRIDE et al. (1997)**, que monitoraram a movimentação de diversos nutrientes e metais pesados em uma área que recebeu aplicação de lodo de esgoto durante quinze anos. Os resultados mostraram que houve grande perda de vários nutrientes como Na e Ca do horizonte superficial. Já a movimentação de alguns metais pesados como Cd e Pb foi pequena. Entretanto, embora a concentração dos metais em diferentes profundidades não tenha mostrado uma movimentação substancial, grandes frações de certos metais (como o cobre), passaram por processos físicos, químicos e biológicos que alteraram a forma em que se encontravam originalmente no solo. Essa mudança para formas mais solúveis representa um maior risco de contaminação de águas subterrâneas.

Os trabalhos de campo apresentam a grande vantagem de estudar a mobilidade nas condições reais de aplicação do resíduo. Entretanto, **FULLER & WARRICK (1986)**, alertam que os resultados obtidos experimentalmente em uma área nem sempre podem ser extrapolados para outra, devido ao grande número de variáveis envolvidas. Segundo os autores a dificuldade de utilização dos resultados obtidos em uma área para a outra constitui-se em uma limitação do método.

Existem outras metodologias para o estudo da mobilidade de poluentes no solo, porém as técnicas de coleta de solo no campo em diferentes profundidades continuarão a ser utilizadas, pois constituem-se em uma ótima metodologia como monitoramento da movimentação após a aplicação do resíduo no campo. Além disso, tais estudos são necessários à validação dos resultados obtidos em laboratório.

#### **4.8.2. Testes de campo envolvendo sucção com lisímetros**

Os estudos no campo com lisímetros têm sido utilizados por pesquisadores para satisfazer um grande número de objetivos relacionados com o movimento da água no solo, transporte de sais e nutrientes no solo, estimativas de biodegradação e transformações dos elementos. De acordo com **HORNBY et al. (1986)**, o lisímetro de

sucção é o equipamento a vácuo mais amplamente utilizado. Ele permite a coleta de água dos poros da zona não saturada para análises químicas, cujos resultados são utilizados para controlar taxas de aplicação e identificar poluentes que podem estar migrando dentro da zona não saturada (**NELSON, 1985**). Uma vez instalado os lisímetros, a obtenção das amostras fica bastante facilitada.

Um trabalho nesse sentido, foi conduzido por **CAREY et al. (1996)**, que estudaram a movimentação de cobre, arsênio e cromo em monolitos de solos superficiais e subsuperficiais indeformados em dois solos da Nova Zelândia utilizando lisímetros para coleta das amostras a uma determinada profundidade em intervalos de tempo definidos.

**GLOEDEN (1994)** cita algumas vantagens da utilização de lisímetros com vácuo:

- ✓ facilidade de instalação;
- ✓ custo baixo e
- ✓ podem ser instalados em áreas com atividades já desenvolvidas sem causar perturbação excessiva no solo e de sua estrutura.

Entretanto, o mesmo autor cita que alguns problemas podem existir, limitando sua utilização, tais como:

- ✓ a placa porosa pode alterar a composição química das amostras;
- ✓ as condições naturais do solo podem ser alteradas, dependendo da metodologia de instalação e
- ✓ mudança no fluxo natural através dos poros ou mesmo mudança na composição química da amostra pela aplicação de vácuo.

Uma característica desse método, diz respeito ao tempo necessário para a amostragem. As unidades de coleta do lixiviado são instaladas nas paredes das trincheiras em diferentes profundidades. A velocidade de coleta depende da

velocidade de percolação da água, o que, em alguns solos, poderá ser lenta, limitando a utilização dessa metodologia.

#### 4.9. Métodos de laboratório

Atualmente, existe uma tendência de concentrar os estudos de adsorção e movimentação de poluentes no solo em experimentos de laboratório. As principais razões para essa tendência, além da confiabilidade dos resultados, de acordo com **FULLER & WARRICK (1986)**, são:

- ✓ os métodos de laboratório são de duração mais curta, não complexos e mais baratos;
- ✓ testes de campo exigem mão-de-obra abundante e treinada;
- ✓ testes no campo apresentam alta heterogeneidade, pela variação das características naturais do solo (textura, estratificações, fendas, camadas subterrâneas restritivas ao fluxo, compactação excessiva, canais de raízes e de roedores e “*piping*”. Resultado: exigem maior número de testes e
- ✓ variações climáticas e microclimáticas são mais fáceis de serem controladas em condições de laboratório.

No entanto, os resultados de estudos em laboratório não devem ser extrapolados e projetados diretamente para o local de disposição no campo sem algumas modificações.

Os estudos de mobilidade e adsorção de um elemento no solo em laboratório podem ser divididos em dois tipos:

- ✓ métodos estáticos (método da incubação) e
- ✓ métodos dinâmicos (método da coluna de lixiviação).

#### 4.9.1. Método da incubação

**JURY & FLÜHLER (1992)** definem a isoterma de adsorção como sendo a relação entre as concentrações das fases químicas adsorvidas e as dissolvidas. Neste método, um volume conhecido de solo é colocado em contato com um volume também conhecido de solução contaminante contendo diferentes concentrações iniciais  $C_0$  e agitado vigorosamente. As concentrações de equilíbrio na solução e as concentrações adsorvidas à fase sólida são registradas em um gráfico. O ajuste matemático dos pontos obtidos experimentalmente resulta em equações conhecidas como isotermas de adsorção.

Geralmente, estudos de incubação, também chamados na literatura de estudos de adsorção, são conduzidos com pequenas amostras de solo que reagem com volumes grandes da solução. A relação solo:solução varia normalmente de 1:5 a 1:20. O contato é assegurado por agitação ou por rotação das amostras por períodos de tempo que variam de acordo com a cinética da reação, até atingir o equilíbrio.

O emprego de isotermas para medir a capacidade adsortiva de solos vem sendo realizado desde longa data. Inicialmente, esses estudos eram voltados para explicar a adsorção de ânions, principalmente fosfato. Os modelos utilizados procuravam descrever a adsorção desses ânions no solo (**CUNHA et al., 1994**).

Diversos modelos de adsorção têm sido utilizados. Os mais citados na literatura são a equação linear, a equação de Freundlich, a equação de Temkim e a equação de Langmuir (**SPOSITO, 1984**).

Na isoterma linear, a relação entre o soluto adsorvido no solo e o soluto na solução é dada por:

$$S = K_L \cdot C_e \quad (5)$$

onde:

S: é a massa do soluto associada à fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_e$ : é a concentração do soluto em equilíbrio na solução ( $\text{mg dm}^{-3}$  ou  $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_L$  : coeficiente de adsorção linear - uma estimativa do parâmetro de ajuste ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$ )

A equação de Freundlich é dada por:

$$S = k_F \cdot C_e^n \quad (6)$$

onde:

S: é a massa do soluto associada à fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_e$  : concentração do soluto em equilíbrio na solução ( $\text{mg dm}^{-3}$  ou  $\text{mg L}^{-1}$ )

$k_F$  : coeficiente de adsorção de Freundlich ou coeficiente de partição ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$ )

n : estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional)

A equação de Temkim é dada por:

$$S = a + K_T \cdot \ln(C_e) \quad (7)$$

onde:

S: é a massa do soluto associada à fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_e$ : é a concentração do soluto em equilíbrio na solução ( $\text{mg dm}^{-3}$  ou  $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_T$  coeficiente de adsorção de Temkim ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$ )

a : estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional)

E a equação de Langmuir é dada por:

$$S = \frac{a \cdot C_e \cdot S_{MAX}}{(1 + a \cdot C_e)} \quad (8)$$

onde:

S: é a massa do soluto associada à fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

a: estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional)

$C_e$  : concentração do soluto em equilíbrio na solução ( $\text{mg dm}^{-3}$  ou  $\text{mg L}^{-1}$ )

$S_{MAX}$ : quantidade máxima de soluto adsorvida na fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

De acordo com **BARROW (1978)**, existem dois principais motivos para se utilizarem modelos que descrevam a adsorção em solos:

- ✓ possibilitam expressar as propriedades do solo numericamente e
- ✓ permitem conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção.

O método da incubação é mais utilizado quando:

- ✓ um grande número de solos precisa ser examinado para a remoção de um componente específico da solução;
- ✓ estão sendo estudadas reações de metais pesados, como complexação com moléculas orgânicas grandes, pouco conhecidas;
- ✓ alguns regeneradores e suas concentrações precisam ser avaliados;
- ✓ o efeito da temperatura precisa ser conhecido;
- ✓ o volume disponível da solução teste é pequeno ou limitado e
- ✓ há necessidade de reduzir as variáveis e selecionar qual a concentração mais adequada.

No entanto, as informações provenientes destes estudos geralmente não refletem o que realmente ocorre no campo. Isso ocorre principalmente porque:

- ✓ o solo no perfil do campo (ou em coluna) não faz contato com o mesmo líquido afluyente em todas as profundidades. À medida que o fluido avança no perfil (ou na coluna), ocorrem mudanças nesse líquido e
- ✓ o método não prevê a possibilidade de dessorção pela aplicação de quantidades elevadas do poluente no solo.

Nesse método, o contato entre a solução contaminante e o solo é maior do que o esperado no solo. Por esse motivo, espera-se que a adsorção seja superestimada em relação àquela que seria obtida pela aplicação do resíduo no campo (ou em colunas). Essa superestimativa da adsorção não é interessante do ponto de vista prático de aplicação de metais pesados ao solo.

Para **MILLER et al. (1983)** e **NIELSEN et al. (1986)**, que realizaram estudos de adsorção utilizando o método da incubação, a equação linear geralmente não se ajusta bem aos dados experimentais, principalmente quando a solução contaminante é constituída por diversas espécies iônicas, o que acarreta muita imprecisão nos resultados.

**BUCHTER et al. (1989)** estudaram a retenção de quinze elementos em onze solos de diferentes ordens objetivando determinar os efeitos das propriedades do elemento e do solo na magnitude dos parâmetros  $K_F$  e  $n$  da isoterma de Freundlich. Os resultados mostraram que a magnitude de ambos os parâmetros se relacionou com as propriedades do solo e do elemento. Elementos fortemente retidos, como o Cu, Hg, Pb, V e P tiveram os valores mais elevados de  $K_F$ . Os cátions de metais de transição, como Co e Ni tiveram valores similares para  $K_F$  e  $n$ , assim como os elementos do grupo II B, Zn e Cd. As espécies de oxianions tenderam a apresentar valores inferiores de  $n$  em relação aos cátions. Solos com pH e capacidade de troca de cátions mais elevadas retiveram maiores quantidades de cátions do que solos onde esses atributos são baixos. Os autores observaram também uma correlação significativa e negativa entre os valores de  $n$  e o pH para os cátions. Para o Cr(VI), essa correlação foi significativa e positiva. Maiores quantidades de oxianions foram retidas por solos com teores mais elevados de óxidos de ferro, alumínio e óxidos de baixa cristalinidade em relação a solos com teores reduzidos desses materiais. Várias espécies de ânions não foram retidas em solos com elevado pH. Os autores concluem que a retenção de elementos pelo solo é resultante de vários processos que interagem, e que muitos fatores influenciam a retenção. Por esse motivo, correlações significativas entre os parâmetros de retenção e as propriedades dos elementos e dos solos existem mesmo entre solos com características muito diferentes.

**CUNHA et al. (1994)** realizaram experimentos de adsorção utilizando amostras superficiais e subsuperficiais de dois solos (Podzólico Vermelho-Amarelo e em um Latossolo Roxo), onde avaliaram a adequação de diferentes isotermas em descrever o comportamento da adsorção de zinco no solo. Os autores constataram que a isoterma de Freundlich (exponencial) foi a que melhor se ajustou aos dados, seguida

de perto pela de Langmuir. A de Temkim (logarítmica) proporcionou ajustes bem menos adequados.

**REDDY et al. (1997)** realizaram experimentos de incubação para caracterizar a adsorção de Cr(VI) em solos de diferentes mineralogias. Os resultados dos testes de adsorção mostraram que a adsorção de Cr(VI) no solo depende do tipo e do pH do solo. Os autores verificaram que a adsorção do Cr(VI) é governada pelas reações de complexação na superfície, e foram significativas no solo rico em Na-montmorilonita, moderada no caulínítico e baixa no solo glacial. A adsorção do Cr(VI) foi dependente do pH, ocorrendo baixa adsorção em valores mais altos de pH, e alta adsorção em valores baixos de pH.

**HASSAN & GARRISSON (1996)** conduziram experimentos de adsorção em três solos representativos de diferentes partes geológicas dos Estados Unidos objetivando identificar os processos que influenciam a partição e a interconversão das espécies de crômio na solução do solo. Os coeficientes de partição  $K_F$  para o Cr(III) e o Cr(VI) foram calculados para cada solo utilizando isotermas de adsorção medida após um período de 6 e de 48 h, respectivamente. A magnitude dos valores de  $K_F$  foram muito maiores para o Cr(VI), variando desde de 1 até  $50 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Para o Cr(III), os valores de  $K_F$  variaram de 0,85 a  $5,6 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ . A concentração de Cr(III) na solução do solo aumentou à medida que o pH decresceu, ao passo que a de Cr(VI) aumentou com o aumento do pH. A sorção de Cr(III) decresceu com o aumento dos cátions na solução, mas a concentração de ânions teve pouca influência na sorção de Cr(VI). Os valores de  $K_F$  para o Cr(III) e o Cr(VI) dependem do tempo de equilíbrio em função da cinética da interconversão de espécies reagindo com o solo e da mudança resultante no crômio total na solução com o tempo. O Cr(III) adicionado em solução reage rapidamente com o solo por adsorção e/ou precipitação, e parte é então oxidada pelo Mn(IV) contido nos minerais em poucas horas, liberando Cr(VI) e Mn(II) para a solução do solo. A produção de Cr(VI) pode atingir níveis significativos em relação ao inicial, e o desaparecimento dessa espécie é muito mais lento em comparação ao Cr(III).

**GAO et al. (1997)** conduziram experimentos de adsorção adicionando diferentes concentrações de Cd, Cu, Ni, Zn, Pb e Cr ao líquido sobrenadante de um lodo de esgoto. A solução obtida foi agitada durante 24 h em contato com o solo, e a concentração dos metais em solução quantificada, obtendo assim isotermas de adsorção. Os resultados obtidos mostraram que o modelo linear descreveu adequadamente a adsorção desses metais. Os coeficientes de partição  $K_F$ , que expressam a relação entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida, correlacionaram-se significativamente com o teor de matéria orgânica do solo para o Ni, Cu, Cd e Pb a pH 4,5 e para o Ni, Cu, Zn e Cd a pH 6,5. Os autores também encontraram correlação significativa entre o  $K_F$  e a superfície específica do solo. Os resultados sugerem a adsorção seria mais influenciada pela formação de complexos entre o metal e a matéria orgânica do solo.

#### **4.9.2. Método da coluna de lixiviação**

##### Considerações gerais

A técnica da coluna de lixiviação tem a vantagem de possibilitar o estudo de um grande número de solos com uma ampla variabilidade quanto aos fatores ligados à atenuação de poluentes e ao mesmo tempo evitar várias dificuldades associadas a estudos no campo.

##### Informações para o sistema de coluna de lixiviação

Existem várias características do sistema que influenciam nos resultados obtidos, no entanto, somente algumas poucas terão importância maior. A predição do movimento de poluentes através do solo depende da determinação das características do solo, do fluido contaminante e do poluente propriamente dito (metais pesados, solventes, compostos orgânicos etc.).

A técnica da coluna de lixiviação exige que somente as propriedades prontamente mensuráveis do sistema sejam determinadas, pois o método deve ser

simples e preciso ao mesmo tempo. As informações necessárias para a condução do experimento no sistema podem ser divididas em (FULLER & WARRICK, 1986):

- ✓ informações referentes ao solo;
- ✓ informações sobre o fluido de transporte e
- ✓ informações sobre a coluna.

### Etapas do método

O método da coluna de lixiviação pode ser dividido em diferentes etapas (Figura 4): 1) técnicas associadas com o solo: amostragem, peneiramento, umedecimento, acondicionamento do solo na coluna; 2) técnicas associadas com o líquido de transporte (solução, solvente ou resíduo a ser aplicado); 3) técnicas associadas com o efluente da coluna: coleta das amostras, conservação e armazenamento das amostras, análise dos poluentes; 4) processamento das informações: curvas de eluição, movimento dos poluentes, incorporação de variáveis e 5) predição do movimento de poluentes: aplicação direta das curvas de eluição e desenvolvimento de modelos e equações de predição universais. As equações obtidas podem ser utilizadas de duas maneiras:

- ✓ diretamente, para fins de predição do movimento e
- ✓ indiretamente, para o desenvolvimento de equações preditivas.

Este método é adaptado para gerar um grande volume de dados a um custo relativamente baixo.

Os modelos preditivos para a disposição de resíduos perigosos no solo precisam ser estabelecidos com base nas características dos componentes do ambiente que afetam a migração dos poluentes. Essas características precisam ser selecionadas, identificadas e quantificadas, pois dois poluentes não respondem de modo idêntico ao mesmo conjunto de propriedades do solo ou do sistema de transporte. O método da coluna de lixiviação, pelo menos em teoria, permite considerar características ambientais que afetam a migração dos poluentes.

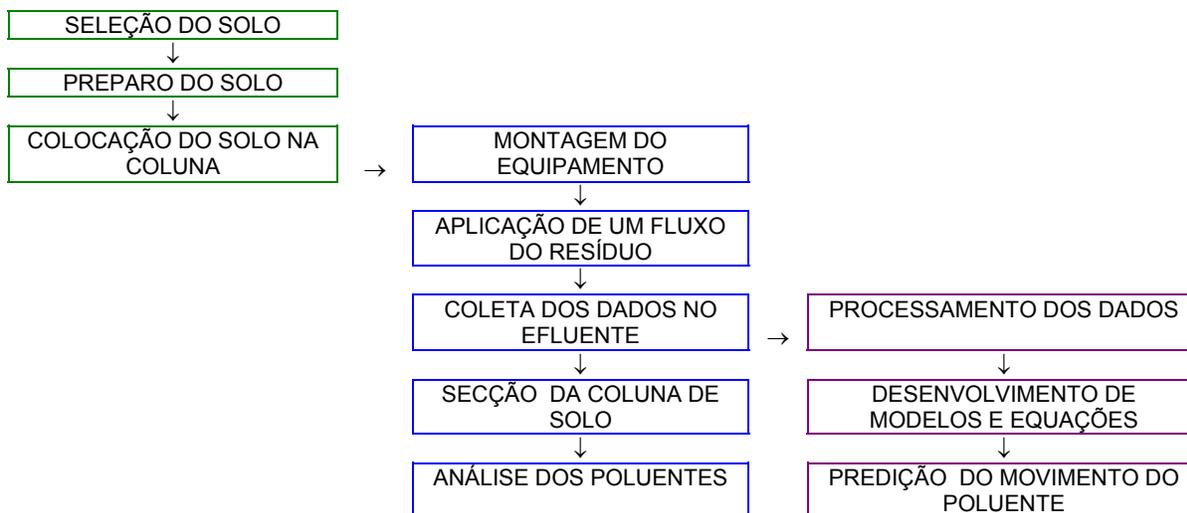


Figura 4: Etapas do método da coluna de lixiviação (**FULLER & WARRICK, 1986**).

Na literatura, existem vários trabalhos estudando a movimentação de elementos no solo em colunas de lixiviação. Os trabalhos mais antigos estudavam a movimentação de nutrientes, como N, P, K, Ca e Mg. **COREY et al. (1967)** estudaram a movimentação de nitrato, utilizando uma solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , deslocada em uma coluna de solo. Os autores constataram que a velocidade do fluxo de água, a concentração de sucrose na solução e o conteúdo de água na coluna afetaram as perdas de nitrato. A perda de nitrato foi determinada comparando-se as curvas de eluição do nitrato com as de cloreto.

**RAIJ & CAMARGO (1974)** estudaram a lixiviação de nitrato em colunas preenchidas com amostras dos horizontes A e B de três Oxisolos e um Alfissolo. Os autores analisaram a posição dos picos das curvas de eluição em termos de volumes de poro preenchidos com a solução. A posição do pico é uma medida direta da quantidade de solvente necessário para que o soluto atinja a máxima concentração relativa no efluente. Tais posições foram diferentes em cada coluna, influenciadas

pelas cargas positivas e negativas dos solos estudados, que contribuíram de maneira diferenciada na atração e na repulsão do nitrato na superfície.

**DE JONG (1978)** lixiviou efluentes de lodo através de amostras de horizontes A, B e C de solos de textura franco-arenosa, e de horizonte A de um solo argiloso, concluindo que nem a temperatura e nem o método de aplicação (inundação ou aspersão) influenciaram a passagem dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . As curvas de eluição obtidas experimentalmente diferiram consideravelmente das esperadas teoricamente. Os ânions apareceram muito mais cedo no lixiviado do que o previsto, devido à mistura incompleta entre o efluente de esgoto e a solução do solo. As curvas de eluição dos cátions foram afetadas pela mistura incompleta, pelos níveis iniciais dos íons trocáveis e solúveis e pelo aumento da soma dos cátions trocáveis ( $\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Mg}$ ).

**CAMARGO & RAIJ (1989)** conduziram experimentos de lixiviação em colunas utilizando amostras de um Latossolo Roxo ácrico e de um Latossolo Vermelho álico, objetivando avaliar a influência das cargas elétricas líquidas dos solos sobre a lixiviação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Além das amostras naturais, os autores trataram amostras com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{MgCO}_3$  para produzir alterações no seu pH e na sua carga líquida. Em colunas, passaram-se pulsos de solução de  $\text{CaSO}_4$ , que foi deslocado com água destilada, que resultaram na obtenção de curvas de eluição para o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  em cada pH. Os resultados mostraram que os movimentos de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram afetados pela carga líquida do solo, e que o sal provocou a lixiviação do alumínio.

Mais recentemente, tem sido crescente a preocupação com a movimentação de metais pesados no solo. **MATOS et al. (1995a,b)** realizaram experimentos de lixiviação de Zn, Cd, Pb e Cu em colunas de um Latossolo Vermelho-Amarelo, utilizando amostras dos horizontes A, B e C, sem e com correção do pH por calagem. As amostras foram submetidas à contaminação superficial e posteriormente à lixiviação com água destilada. As concentrações dos metais foram determinadas no efluente, coletado após cada lixiviação, e no solo, às profundidades de 2,5; 10,0 e

17,5 cm de profundidade na coluna. Os autores detectaram a seguinte seqüência de mobilidade no solo: Zn > Cd > Pb > Cu.

**AMACHER et al. (1988)** realizaram experimentos de lixiviação de Cr(VI), utilizando a teoria do deslocamento miscível. Os autores aplicaram um pulso de Cr(VI) na superfície dos solos que era então deslocado por vários volumes de poro de uma solução deslocadora de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . A partir das concentrações no efluente, os autores obtiveram as curvas de eluição, utilizadas para descrever a movimentação desse metal.

#### **4.10. Modelagem matemática da adsorção e movimentação de metais pesados**

Um modelo matemático descritor de um sistema é um modelo lógico que geralmente é desenvolvido considerando as características físicas e químicas do sistema. Com auxílio de simulação, o modelo pode descrever o estado atual ou prever o comportamento futuro dos poluentes.

O uso de modelos matemáticos pode ser uma maneira importante na avaliação de um sistema de disposição de resíduos no solo, principalmente quando o interesse está voltado para a contaminação de aquíferos subterrâneos (**MAISEL & GNUGNOLI 1972 e CETESB, 1992**).

Basicamente, as equações dos modelos matemáticos de transporte de solutos no solo têm sido desenvolvidas para:

- ✓ determinação do tempo necessário para que uma solução com uma dada concentração atinja uma certa profundidade e
- ✓ cálculo da concentração da solução em um dado tempo e profundidade conhecendo-se a concentração no líquido de entrada.

São necessários, porém, alguns cuidados na interpretação dos resultados obtidos. Essas equações apresentam algumas limitações, resultado das condições experimentais e teóricas utilizadas no seu desenvolvimento. **FULLER & WARRICK (1986)** citam os seguintes cuidados a serem considerados durante a interpretação dos resultados:

- ✓ devem ser considerados os aspectos físicos, químicos e hidrológicos de um sistema de disposição de resíduos antes de se concluir sobre a contaminação de águas subterrâneas e
- ✓ as extrapolações além do tempo e espaço merecem cuidados especiais, pois não foram previstas no desenvolvimento dos modelos.

Existem modelos que são mais ou menos complexos. Quanto mais complicada for a natureza do modelo, mais difícil a sua aplicação na prática. Muitas vezes, a solução de problemas ambientais exige soluções rápidas. A utilização de modelos mais simples, que minimizam a quantidade de informações específicas para cada solo e precisem de cálculos também mais simples, pode ser vantajosa nesse sentido, mesmo que possibilite apenas uma previsão exploratória do deslocamento da frente de contaminação no solo a longo prazo (**MATOS, 1995**).

**KIRKHAM & POWERS (1972)**, mostram que uma técnica utilizada para o estudo dos processos de deslocamento é a de propor vários modelos matemáticos e comparar as curvas teóricas com as curvas de eluição obtidas experimentalmente. Se as duas curvas se ajustam, é possível assumir que as considerações feitas para o desenvolvimento do modelo também sejam válidas para a situação experimental.

Para a simulação do movimento de solutos no solo é necessária a solução de equações diferenciais parciais de segunda ordem. Essas equações descrevem o fluxo de massa e a dispersão-difusão do soluto. Na literatura, existem várias equações diferenciais que modelam o movimento de solutos no solo, e diferentes soluções analíticas ou numéricas são propostas para essas equações.

De acordo com **SELIM (1992)**, em um ponto qualquer do espaço (solo), a quantidade de soluto pode ser representada por:

$$\chi = \theta \cdot c + \rho \cdot S \quad (9)$$

onde:

$\chi$  : quantidade de soluto ( $\text{mg dm}^{-3}$ )

c: concentração do soluto na solução ( $\text{mg dm}^{-3}$ )

S: quantidade de soluto associada à fase sólida ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$\theta$  : umidade do solo ( $\text{dm}^3 \text{ dm}^{-3}$  ou  $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ )

$\rho$  : massa específica do solo, chamada neste texto de densidade do solo ( $\text{kg dm}^{-3}$  ou  $\text{kg cm}^{-3}$ )

A taxa de mudança da quantidade de soluto  $\chi$  com o tempo está sujeita à lei da conservação da massa:

$$\frac{\partial(\theta \cdot c + \rho \cdot S)}{\partial t} = - \left( \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) - Q \quad (10)$$

onde:

t : tempo (h)

$J_x, J_y, J_z$  : fluxo ou taxa de movimentação do soluto nas direções x, y e z, respectivamente ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

x, y, z : variáveis espaciais (cm)

Q : remoção (ou suprimento) do soluto não incluída em S ( $\mu\text{g cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ )

Na equação **(10)**, considera-se o fluxo do elemento de maneira tridimensional, ou seja, tanto horizontalmente como verticalmente. No solo, muitas vezes interessa

conhecer somente o avanço do soluto em profundidade ao longo do perfil (eixo **z**), desconsiderando-se o transporte horizontal (eixos **x** e **y**). Tal simplificação do fenômeno resulta em grande simplificação das equações de predição do transporte. Assim, o fluxo **J<sub>z</sub>**, (ou simplesmente **J**) apresentado na equação (10), pode ser dado por:

$$J = -\theta \cdot (D_M + D_L) \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + q \cdot c \quad (11)$$

onde:

**J** : fluxo na direção **z** ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )

**D<sub>M</sub>** : coeficiente de difusão molecular ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )

**D<sub>L</sub>** : coeficiente de dispersão longitudinal ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )

**q** : fluxo de Darcy ( $\text{cm h}^{-1}$ )

De acordo com a equação (11), os principais mecanismos envolvidos na movimentação de solutos seriam o coeficiente de difusão molecular **D<sub>M</sub>** e o coeficiente de dispersão longitudinal **D<sub>L</sub>**. O mecanismo de difusão molecular é devido ao movimento térmico aleatório das moléculas em solução, e é um processo ativo, independentemente de haver fluxo de água no solo. Esse processo é regulado pela Lei de Fick, segundo a qual o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração. O mecanismo de dispersão longitudinal é decorrente dos fenômenos de dispersão mecânica ou hidrodinâmica, resultantes do fluxo não uniforme do fluido no meio poroso (SELIM, 1992). Portanto, em condições estáticas, ou quando o fluxo está próximo a zero, a difusão molecular é o processo dominante. À medida que o fluxo aumenta, cresce a importância relativa do coeficiente de dispersão longitudinal.

Na prática, é difícil quantificar esses dois coeficientes de dispersão, pois os dois fenômenos ocorrem ao mesmo tempo, dificultando a solução da equação (11). Assim sendo, esses dois coeficientes foram combinados em um único termo, chamado de coeficiente de dispersão-difusão, coeficiente de dispersão aparente ou simplesmente de coeficiente de difusão:

$$D = D_M + D_L \quad (12)$$

onde:

D: coeficiente de dispersão-difusão ou coeficiente de dispersão aparente ou coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )

Substituindo-se a equação (12) na (11), obtém-se uma equação simplificada para o fluxo em uma direção (ao longo do eixo z):

$$J = -\theta \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + q \cdot c \quad (13)$$

**KIRKHAM & POWERS (1972)** apresentam detalhadamente a Teoria do Deslocamento Miscível. Segundo essa teoria, o soluto, ao ser transportado através do solo por uma solução percolante, fica sujeito aos processos de mistura dentro dos poros. Esses processos ocorrem devido a dois mecanismos: difusão e dispersão iônica na solução do solo. Essa teoria tem sido utilizada para descrever a movimentação de solutos em condições de regime de escoamento permanente. Nielsen e Biggar realizaram uma série de trabalhos considerados clássicos sobre o deslocamento miscível (**NIELSEN & BIGGAR, 1961, 1962, 1963; BIGGAR & NIELSEN, 1962, 1963, 1964**).

A teoria do deslocamento miscível considera o transporte em regime de escoamento permanente e soluto exposto à adsorção em um perfil homogêneo de solo. Tais fenômenos são descritos nas equações (10) e (13), que quando combinadas, resultam numa expressão conhecida como equação geral de transporte de solutos no solo (**RAO et al., 1980, CAMARGO, 1980 e ELLIOT et al., 1986**):

$$\rho \cdot \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = \theta \cdot D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - q \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \pm Q \quad (14)$$

onde:

t : tempo (dias);

A simulação da movimentação de solutos tem sido feita de maneira simplificada, considerando regime de escoamento permanente (solo saturado). Embora no campo as condições reais de escoamento sejam sob regime não permanente (solo não saturado), tal simplificação tem sido utilizada devido principalmente ao fato de não acarretar erros às estimativas de curto prazo, conforme constatado por **NIELSEN et al. (1986)**. Além disso, teoricamente, a manutenção de um fluxo saturado resultaria em uma movimentação maior em relação à observada no campo. Nesse sentido, as condições de segurança dos estudos de movimentação seriam maiores no laboratório sob condições saturadas do que no campo, sob condições não saturadas. Esses autores citam ainda as seguintes vantagens na utilização de regime de escoamento permanente para a simulação: solução mais fácil das equações, menor quantidade de dados de entrada e menor exigência de equipamentos e de tempo de computação. Atualmente, em função da grande capacidade de processamento dos computadores, esta última exigência deixou de ser uma limitação.

**MATOS et al. (1995a)**, estudando a movimentação de vários metais pesados no solo, consideraram que todos os cátions e ânions estão potencialmente sujeitos à precipitação química, às reações de dissolução, à adsorção-dessorção e às interações de troca catiônica com a matriz do solo, às transformações biológicas e aos processos de assimilação.

Diferentes soluções analíticas têm sido propostas para a solução das equações diferenciais de transporte. Para cada solução, é necessário definir quais as condições de contorno iniciais e finais (**REICHARDT, 1985** e **SELIM, 1992**).

**Van GENUCHTEN & WIERENGA (1986)** apresentaram uma solução analítica simplificada para a equação (14):

$$c(z,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{R \cdot x - q \cdot t}{2 \cdot (D \cdot R \cdot t)^{0.5}} \right] \quad (15)$$

onde:

R : fator de retardamento (adimensional)

q : velocidade de avanço da solução ( $\text{cm h}^{-1}$ )

erfc : função do erro complementar ( $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ )

Segundo esses autores, a solução acima apresenta boa aproximação em relação às obtidas por soluções analíticas mais complexas.

**AMOOZEGARD-FARD et al. (1984)** conduziram experimento em colunas de lixiviação para estudar a movimentação de Cd, Ni e Zn. Os resultados obtidos permitiram obter um conjunto de equações simples para prever a movimentação desses três metais através dos solos com um mínimo de cálculo. Essas equações, permitem aos cientistas e profissionais do campo calcular a velocidade com que um determinado metal em uma dada concentração propaga-se pelo solo. As equações basearam-se no modelo de Lapidus-Amundson (L.A.), o qual possibilitou o melhor ajuste dos coeficientes de difusão aparente e de reação direta e inversa aos dados experimentais. O modelo de L.A. foi então utilizado para gerar velocidades de propagação para concentrações constantes, as quais foram correlacionadas às propriedades do solo e do lixiviado utilizando-se regressão múltipla. Essas equações de regressão, segundo os autores, são utilizadas pelo pessoal de campo, e a escolha dos coeficientes baseia-se nos dados de entrada disponíveis. Segundo os autores, os coeficientes específicos para os dados obtidos podem ser utilizados diretamente na predição da movimentação se outros dados não estiverem disponíveis.

**SELIM et al. (1990)**, **SELIM (1992)** e **SELIM & AMACHER (1997)** fizeram ampla abordagem sobre a modelagem do transporte e retenção de substâncias

inorgânicas no solo. Esses autores discorreram sobre as equações de transporte, modelos de equilíbrio (isotermas de adsorção), e diversos modelos sobre movimento de solutos no solo. Entre esses modelos, tem-se:

- ✓ modelos de retenção em equilíbrio - Linear, Freundlich, Langmuir;
- ✓ modelos de retenção cinética - modelos de reações múltiplas (MRM e MRTM),  
- modelos de segunda ordem (SOMIM, SOTS) e
- ✓ modelos de transporte e troca de íons - FIESTA, CHEMTRAN e TRANQL.

Os modelos de retenção cinética de reações múltiplas são basicamente o MRM - "*multireaction model*" e o MRTM - "*multireaction and transport model*". Ambos foram baseados em reações de retenções múltiplas.

O MRM foi desenvolvido para quantificar os processos de retenção de metais pesados, considerando-se que não exista fluxo de água no solo. Esses processos, de acordo com o modelo, são descritos por reações de retenção cinéticas e de equilíbrio. Essas reações podem ser reversíveis ou irreversíveis. O mecanismo que controlaria essas reações cinéticas reversíveis podem ser do tipo linear ou não linear (Freundlich).

O MRTM contempla o transporte e a retenção de metais no solo em função do tempo e da profundidade. O MRTM representa uma extensão do MRM. No MRTM, os processos de retenção foram incorporados na equação de transporte de massa de solutos no solo, apresentada na equação (14), considerando a convecção e a dispersão em condições de fluxo de água em equilíbrio.

Os modelos de retenção cinética de segunda ordem são basicamente o SOTS - "*second-order two site retention and transport model*" e o SOMIM - "*second-order mobile-immobile retention and transport model*".

No SOTS, considera-se que existam dois tipos de sítios de retenção na superfície da matriz do solo (tipo 1 e 2), que influenciariam de maneira diferente a retenção e o transporte de metais pesados. A principal diferença entre esses dois

sítios residiria na taxa das reações cinéticas que estariam ocorrendo no sistema. Nesse modelo, considera-se também que os mecanismos de reação são específicos para cada sítio. Ou seja, a adsorção do sítio 1 seria diferente do sítio 2. Essas diferenças podem estar ligadas à energia de reação ou à identidade do complexo soluto-sítio. Considera-se ainda, que a taxa de retenção do soluto é função não apenas da concentração presente na solução, mas também da quantidade de sítios de retenção disponíveis na superfície da matriz do solo.

No SOMIM, considera-se que os processos de retenção sejam controlados por dois tipos de reação: químicas e físicas. As reações químicas seriam controladas de acordo com o modelo de segunda ordem. Já as reações físicas seriam descritas pelos processos de difusão ou de transferência de massa, de acordo com o conceito de difusão ou de transferência de massa móvel-imóvel. Nesse modelo, a água do solo é dividida em “água imóvel” e “água móvel”. Correspondentemente, os solutos estariam adsorvidos em “sítios imóveis” e “sítios móveis”.

**CAMARGO et al. (1979)** conduziram experimentos de lixiviação de fósforo utilizando a teoria do deslocamento miscível em um Alfissolo, essencialmente caulínítico e com um razoável teor de ferro livre. Os autores fizeram uma análise de um modelo teórico de transporte, envolvendo cinética e equilíbrio, avaliando a influência da velocidade da água dos poros, do tamanho dos agregados e da incubação prévia do solo com fósforo na eluviação desse elemento. Os resultados mostraram que a velocidade da água dos poros influenciou mais a adsorção do que a dessorção do fósforo ao solo. O tamanho dos agregados influenciou mais os processos de interação do fósforo com o solo dependentes do tempo do que os instantâneos. As reações instantâneas entre o fósforo e o solo foram atenuadas com o pré-tratamento do solo, ao contrário das reações dependentes do tempo. Os autores apresentaram, então, um modelo de poro para explicar a adsorção e a liberação diferenciadas do fósforo durante o deslocamento.

**SELIM et al. (1990)** conduziram experimentos de adsorção e em colunas de lixiviação utilizando a teoria do deslocamento miscível para quantificar o transporte de Cd em dois solos que receberam pulsos contendo esse elemento, e aplicaram dois

modelos para descrever a adsorção e a movimentação do metal pesado. Os autores observaram que o modelo de reações múltiplas (MRM) foi capaz de descrever a adsorção do Cd ao solo. A aplicação do modelo de transporte de reações múltiplas (MRTM), utilizando os coeficientes obtidos no MRM, não foi capaz de prever a movimentação do Cd no solo. No entanto, quando esses parâmetros foram ajustados computacionalmente, o MRTM mostrou-se adequado para descrever essa movimentação.

**AMACHER & SELIM (1994)** conduziram experimentos de adsorção e em colunas de lixiviação para avaliar a habilidade do MRM e do SOTS em prever a movimentação de Cr(VI). Os dois modelos conseguiram descrever cineticamente a retenção de Cr(VI) nos experimentos de adsorção. Contudo, os coeficientes de reação obtidos nos estudos de adsorção não puderam ser utilizados no MRM para prever as curvas de eluição, pois esses coeficientes seriam pseudo-coeficientes de reação, dependentes da concentração inicial do soluto. Os coeficientes de reação obtidos puderam ser utilizados no SOTS para descrever as concentrações de Cr(VI) no efluente. Este modelo seria uma descrição mais realística dos processos de retenção, por considerar as concentrações nos sítios de retenção no solo.

Na literatura, encontram-se outros modelos para descrever a movimentação de metais pesados no solo. **CAREY et al. (1996)** estudaram a movimentação de cobre, arsênio e crômio em monolitos de solos superficiais e subsuperficiais não perturbados em dois solos da Nova Zelândia. Segundo os autores, as curvas de eluição obtidas foram modeladas com sucesso utilizando a equação de Gompertz para o crescimento de biomassa microbiana. As diferenças entre os parâmetros obtidos para os dois horizontes foram atribuídas em parte às diferenças nas propriedades físicas e químicas que afetam a lixiviação. Os autores observaram que as curvas de eluição foram mais influenciadas pela estrutura física do solo do que por processos cinéticos, como a sorção e a difusão. Tal resultado foi atribuído às altas concentrações dos metais no líquido contaminante e do reduzido tempo de contato entre o solo e o soluto na solução.

#### 4.11. Modelo de Reações Múltiplas (MRM)

O MRM foi desenvolvido para descrição do comportamento cinético do equilíbrio de adsorção/dessorção de metais pesados no solo. As isotermas que representam a quantidade de metal adsorvido ou retido pelo solo em função da quantidade na solução do solo são freqüentemente obtidas utilizando experimentos de adsorção pelo método da incubação, para uma faixa de concentrações aplicadas em uma certa relação solo/solução (**AMACHER et al., 1988**).

As reações que descrevem esse comportamento cinético são apresentadas esquematicamente na **figura 5**. Nesse modelo, assume-se que o soluto está presente na solução do solo **c** e adsorvido em várias fases, que representam o metal retido pelo solo (**s<sub>e</sub>, s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>, s<sub>3</sub>**, e **s<sub>irr</sub>**), onde **c** e **s<sub>e</sub>, s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>, s<sub>3</sub>** e **s<sub>irr</sub>** são expressos em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, o modelo propõe que os processos de retenção e liberação são governados por várias reações concorrentes e consecutivas.

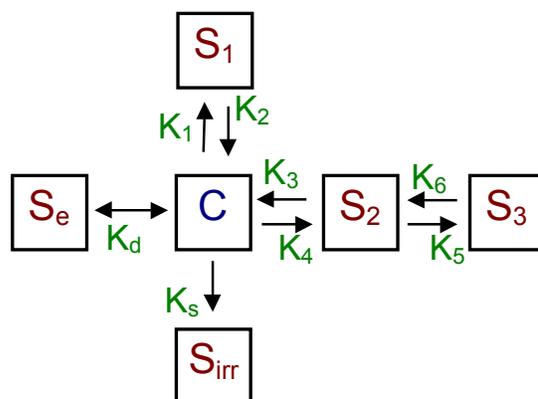


Figura 5: Representação esquemática Modelo de Reações Múltiplas - MRM. (**SELIM & AMACHER, 1997**).

A fase **s<sub>e</sub>** é considerada como a quantidade de metal pesado adsorvida permanentemente em equilíbrio com a solução do solo **c**. O mecanismo que governa

a reação de equilíbrio é dado pela equação (6). Os parâmetros dessa equação podem ser obtidos nos experimentos de adsorção (método da incubação), a partir da isoterma de Freundlich.

Considera-se que o metal presente na solução do solo  $c$  reage cineticamente e reversivelmente com  $s_1$ , muito lentamente e reversivelmente com  $s_2$  e irreversivelmente com  $s_{irr}$ . A reação cinética entre  $c$  e  $s_1$  pode ser representada por:

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial s_1}{\partial t} \right) = \theta \cdot k_1 \cdot c^n - \rho \cdot k_2 \cdot s_1 \quad (16)$$

onde:

$k_1, k_2$  : coeficiente de reação direta e inversa ( $h^{-1}$ )

$\rho$  : densidade do solo ( $g\ cm^{-3}$ )

$\theta$ : umidade volumétrica ( $cm^3\ cm^{-3}$ )

$n$ : ordem da reação (adimensional) - se  $n \neq 1$ , a reação é não-linear.

$t$  : tempo ( $h^{-1}$ )

Como no presente modelo assume-se que  $c$  e  $s_1$  reagem rapidamente e reversivelmente, a relação  $k_1/k_2$  é considerada grande. Se  $c$  e  $s_1$  atingem o equilíbrio quase instantaneamente, a relação  $k_1/k_2$  é a constante de equilíbrio daquela reação.

A reação cinética entre  $c$  e  $s_2$  pode ser representada por:

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial s_2}{\partial t} \right) = \theta \cdot k_3 \cdot c^m - \rho \cdot k_4 \cdot s_2 \quad (17)$$

onde:

$k_3, k_4$  : coeficiente de reação direta e inversa ( $h^{-1}$ )

$\rho$  : densidade do solo ( $g\ cm^{-3}$ )

$\theta$ : umidade volumétrica ( $cm^3\ cm^{-3}$ )

$m$ : ordem da reação (adimensional).

t : tempo ( $h^{-1}$ )

A equação (17) é similar à equação (16). No entanto, considera-se que a equação (17) seja mais lenta que a (16). Em decorrência disso, a magnitude dos coeficientes  $k_3$  e  $k_4$  é menor do que  $k_1$  e  $k_2$ . Além disso, essas reações são consideradas como sendo não lineares, e  $m$  e  $n$  não necessitam ser iguais.

A reação entre  $c$  e  $s_{irr}$  pode ser representada por:

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial s_{irr}}{\partial t} \right) = \theta \cdot k_s \cdot c \quad (18)$$

onde:

$k_s$ : coeficiente para a reação de retenção irreversível,  $h^{-1}$

$s_{irr}$  : representa uma fase irreversível (termo escoadouro, também denominado de sumidouro)

t : tempo ( $h^{-1}$ )

Uma extensão desse modelo de reações concorrentes inclui uma reação consecutiva. O modelo de reações concorrentes-consecutivas inclui uma fase de retenção adicional,  $s_3$ . Essa fase representa a quantidade de soluto fortemente retido pelo solo e que reage lentamente e reversivelmente com  $s_2$ . Então, a inclusão de  $s_3$  no modelo permitiria a descrição da liberação muito lenta do soluto pelo solo, conforme observado por **SELIM & ISKANDAR (1981)**, estudando a movimentação de nitrogênio no solo.

De acordo com o modelo, a reação cinética entre  $s_2$  e  $s_3$  seria linear, podendo ser representada por:

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial s_3}{\partial t} \right) = k_5 \cdot s_2 - k_6 \cdot s_3 \quad (19)$$

onde:

$k_5, k_6$  : coeficientes de reação direta e inversa

$t$  : tempo ( $h^{-1}$ )

Se uma reação consecutiva é incorporada ao modelo, então a equação (17) precisa ser modificada para incorporar a equação reversível entre  $s_2$  e  $s_3$ , originando a seguinte equação:

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial s_2}{\partial t} \right) = \theta \cdot k_3 \cdot c^m - \rho \cdot k_4 \cdot s_2 - \rho \cdot k_5 \cdot s_2 + \rho \cdot k_6 \cdot s_3 \quad (20)$$

#### 4.12. Modelo de Transporte com Reações Múltiplas (MRTM)

No MRTM, as equações que descrevem o equilíbrio cinético entre a solução do solo  $c$  e as várias fases  $s_e, s_{irr}, s_1, s_2, s_3$ , apresentadas na **figura 5**, foram incorporadas na equação clássica de transporte convectivo-dispersivo de solutos (equação 14), para descrever a mobilidade de metais pesados no solo.

Na equação (14), considera-se que o termo  $\partial \mathbf{S} / \partial t$  descreva completamente os processos reversíveis entre a solução e as fases sólidas. De acordo com **AMACHER et al. (1988)**, estudando a movimentação de Cr(VI) no solo, o modelo considera que a retenção reversível seja de equilíbrio cinético de reações múltiplas (múltiplos sítios), onde a fase sólida  $\mathbf{S}$  é composta por quatro fases:

$$S = s_e + s_1 + s_2 + s_3 \quad (21)$$

Os mecanismos que governam as reações entre essas fases seriam os mesmos considerados no MRM.

**AMACHER et al. (1988)** fizeram uma série de observações a respeito dessas diferentes fases adsorvidas. Essas fases adsorvidas podem ser consideradas como as quantidades adsorvidas nas superfícies das partículas sólidas e ligadas quimicamente às superfícies de óxidos de ferro e alumínio (ou outros tipos de superfícies). No entanto, para que haja ajuste entre a simulação fornecida por essas equações e os dados experimentais, não haveria necessidade de se conhecer exatamente os mecanismos de retenção dessas reações. Além do mais, estas fases podem ser caracterizadas pelo comportamento cinético de sua adsorção e liberação, e portanto, são suscetíveis de lixiviarem no solo. Além disso, a principal diferença entre essas duas fases reside não apenas no comportamento cinético, mas também no grau de não linearidade, conforme indicado pelos parâmetros **m** e **n**.

O termo **Q** da equação (14) é geralmente utilizado para descrever as reações irreversíveis, tais como precipitação-dissolução, mineralização e imobilização. No modelo, essas reações são expressas como um processo cinético de primeira ordem:

$$Q = \rho \cdot \left( \frac{\partial s_{irr}}{\partial t} \right) = \theta \cdot k_s \cdot c \quad (22)$$

onde:

$k_s$  : coeficiente associado à fase irreversível  $s_{irr}$  .

#### 4.13. Condições de contorno para o MRTM

**SELIM et al. (1990)**, trabalhando com a movimentação de Cr(VI) e de Hg no solo, tecem algumas considerações sobre as pressuposições teóricas do modelo. O modelo considera que o fluxo de água seja constante, em um solo com umidade homogênea. Ou seja, o modelo considera que o fluxo de água **q** e a umidade volumétrica **θ** não variam com o tempo. O modelo também assume que um

determinado soluto com concentração conhecida  $C_0$  foi aplicado na superfície do solo durante um tempo  $t_p$ , e em seguida foi aplicado uma solução deslocadora sem o soluto.

Para resolver as reações de retenção-liberação associadas ao MRTM, há necessidade de especificar as condições de contorno. Tais condições, relacionadas às pressuposições teóricas envolvidas no desenvolvimento do modelo, podem ser representadas da seguinte maneira:

$$c = C_i \quad ; \quad t = 0 \quad ; \quad 0 < z < L \quad (23)$$

$$S_e = s_1 = s_2 = s_3 = 0 \quad ; \quad t = 0 \quad ; \quad 0 < z < L \quad (24)$$

$$q \cdot C_0 = -\theta \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + q \cdot c \quad ; \quad z = 0 \quad ; \quad t < t_p \quad (25)$$

$$0 = -\theta \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + q \cdot c \quad ; \quad z = 0 \quad ; \quad t > t_p \quad (26)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = L ; t > 0 \quad (27)$$

As equações (23) a (27) representam as condições iniciais para um perfil (ou coluna) de solo de comprimento  $L$  (cm), com uma concentração inicial na solução  $C_i$ , e sem fases adsorvidas ao longo do perfil no tempo zero. As equações (25) e (26) representam um terceiro tipo de condição de contorno, a respeito da convecção e dispersão do soluto na superfície, onde  $C_0$  é a concentração do soluto na solução do pulso aplicado. Tais condições simulam a aplicação de um pulso durante um tempo  $t_p$  (h), que é antecedido e seguido da aplicação de uma solução sem o soluto (solução deslocadora).

## 5. MATERIAL

### 5.1. Solos

Foram utilizadas amostras dos horizontes A e B, coletadas nas profundidades de 0-20 e de 50-70 cm, de dois solos do Estado de São Paulo:

- ✓ Latossolo Roxo textura argilosa, unidade de mapeamento Ribeirão Preto, coletado no município de Ribeirão Preto, São Paulo (LR).
- ✓ Latossolo Vermelho-Amarelo textura média, unidade de mapeamento Laranja Azeda, coletado no município de Martinho do Prado, São Paulo (LV).

A classificação dos solos, de acordo com **OLIVEIRA et al. (1979)**, é apresentada na **tabela 3**.

Várias razões levaram a escolha desses solos no presente trabalho:

- ✓ ocorrem predominantemente em áreas planas a suavemente onduladas, relevo apropriado para aplicação de resíduos
- ✓ distribuição geográfica próxima de curtumes

- ✓ amostras deformadas (que foram utilizadas), apresentam pequenas variações em algumas características físicas em comparação com amostras indeformadas, permitindo maior aproximação com as condições de campo
- ✓ apresentam composição mineralógica bastante uniforme ao longo do perfil, diferindo principalmente quanto aos teores de matéria orgânica (mais especificamente de ácidos fúlvicos) dos horizontes A e B. No presente trabalho, a matéria orgânica é um dos fatores a serem estudados
- ✓ os teores de manganês, em especial de manganês facilmente reduzível, no LR são altos e no LV são baixos e
- ✓ LR e o LV apresentam teores bastante diferenciados de argila (aproximadamente 600 e 150 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente).

**CUNHA et al. (1994, 1996)**, trabalhando com adsorção e movimentação de zinco, respectivamente, utilizaram solos similares aos aqui estudados.

Tabela 3: Classificação das unidades de mapeamento dos solos utilizados de acordo com três sistemas diferentes \*:

Unidade de Mapeamento	BRASIL	USA	FAO
Ribeirão Preto	Latossolo Roxo eutrófico A moderado, textura argilosa relevo suave ondulado	Typic Eutrorthox	Rhodic Ferralsol
Laranja Azeda	Latossolo Vermelho Amarelo álico A moderado textura média relevo suave ondulado	Typic Haplorthox	Orthic Ferralsol

\*: De acordo com **OLIVEIRA et al. (1979)**

## 5.2. Resíduo de Curtume

Foi utilizado um resíduo proveniente de um curtume situado em Aguaí - SP, que é semelhante a muitos outros do Estado. É importante ressaltar que o resíduo utilizado no presente trabalho não corresponde ao descartado pelo curtume no ambiente, tendo sido coletado em uma fase intermediária do tratamento, antes da primeira lagoa de decantação. Assim, foi obtido um resíduo com baixos teores de matéria seca. Os baixos teores de matéria seca são importantes para que a tubulação do sistema de lixiviação e a porosidade da amostra de solo utilizado não sejam obstruídos por partículas sólidas. Além disso, o resíduo coletado recebeu adição de um sal de cromo em doses elevadas em relação aos teores originalmente presentes. Em experimentos prévios com lixiviação de  $\text{CrCl}_3$ , constatou-se que a concentração desse metal necessária para haver recuperação no efluente é muito superior à encontrada originalmente no resíduo. A adição de cromo fez-se necessária para igualar a concentração desse elemento no resíduo às utilizadas nas outras fontes.

## 6. METODOLOGIA

Utilizaram-se dois solos de texturas diferentes. Para estudar a influência do pH do solo, foram utilizados dois níveis de calagem. Objetivando estudar a influência das características do líquido contaminante, foram utilizadas três fontes de crômio: crômio em solução salina, complexado com EDTA e em resíduo de curtume filtrado. Em alguns tratamentos, utilizaram-se amostras dos horizontes A (0 - 20 cm) e B (50 - 70 cm), visando estudar a influência da matéria orgânica do solo na movimentação de crômio. Foram realizados experimentos de eluviação em colunas de lixiviação. Com os experimentos em colunas de lixiviação, obtiveram-se as curvas de eluição do crômio no solo. Após a eluviação, extraiu-se o crômio remanescente no solo em diferentes profundidades na coluna, obtendo-se o balanço de massa para o crômio. Foi ainda conduzido um estudo da adsorção do crômio ao solo, utilizando-se o método da incubação, ajustando-se isotermas de adsorção de Freundlich. Tais isotermas possibilitaram a obtenção de alguns parâmetros necessários ao uso de modelos matemáticos. No final, foi aplicado de maneira exploratória, um modelo matemático para descrever a movimentação do crômio, comparando a curva simulada pelo modelo com a curva de eluição obtida experimentalmente. O modelo utilizado foi o Modelo de Transporte com Reações Múltiplas - MRTM.

## 6.1. Preparo e armazenamento das amostras de solo

Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e tamisadas em peneira de malha de 2 mm. As amostras foram então umedecidas novamente, sendo armazenadas com umidade ao redor de 70% da umidade determinada a 0,03 MPa.

## 6.2. Caracterização química, física e mineralógica dos solos

Os solos foram caracterizados quimicamente utilizando a metodologia descrita por **CAMARGO et al. (1986)**, quanto a:

- ✓ pH em água e em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> - determinação potenciométrica
- ✓ acidez trocável - Al extraído com KCl e titulação com NaOH
- ✓ acidez potencial - Al + H extraídos com acetato de cálcio a pH 7,0 e titulação com NaOH
- ✓ Fe, Al e Mn solúveis em solução de citrato-ditionito-bicarbonato
- ✓ Fe, Al e Mn solúveis em solução ácida de oxalato de amônio e
- ✓ Mn facilmente reduzível (diferença entre o Mn trocável e Mn solúvel em água)

Os cátions trocáveis a pH 7,0 (Ca, Mg, Na e K) foram extraídos pelo método da resina trocadora de íons, descrito por **RAIJ et al. (1987)**.

Os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (T), capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe), saturação por bases (V%), saturação por alumínio (m%) foram estimados segundo **QUAGGIO (1986)**.

O carbono orgânico total foi determinado utilizando-se método de TIURIN (oxidação por via úmida), citado por **DABIN (1976)**<sup>1</sup>. O fracionamento do carbono orgânico em compostos húmicos, fúlvicos e poliurônicos foi feito utilizando-se o método de **SCHNITZER (1982)**<sup>2</sup>. Ambas as metodologias encontram-se descritas por **LONGO (1994)**.

Foram feitas as seguintes análises físicas, de acordo com metodologia descrita por **CAMARGO et al. (1986)**:

- ✓ granulometria - foram determinadas cinco subfrações (método da pipeta)
- ✓ densidade do solo -  $\rho_s$  (método do anel volumétrico)
- ✓ densidade de partícula -  $\rho_p$  (método da bureta, com álcool etílico) e
- ✓ porosidade total :  $\alpha = [1 - (\rho_s/\rho_p)].100$

Foram feitas as seguintes análises mineralógicas, de acordo com metodologia descrita por **CAMARGO et al. (1986)**:

- ✓ difração dos raios-X na fração argila e
- ✓ análise termodiferencial da fração argila.

### 6.3. Calagem dos solos

Para estudar os efeitos da elevação do pH (saturação por bases) e da presença de cálcio e de carbonatos na movimentação e na adsorção de crômio no

---

<sup>1</sup> DABIN, B. *Curso sobre matéria orgânica do solo*. Parte 1. Análise dos compostos húmicos do solo. Piracicaba: CENA, 1976. 115p.

<sup>2</sup> SCHNITZER, M. Organic matter characterization. *In: Methods of soil analysis*. PAGE, A.L. (ed.), Wisconsin, Madison, American Society of Agronomy, IRC, parte 2, 1982. p.581-594 (Agronomy, 9)

solo, as amostras dos horizontes A receberam dois níveis de calagem: sem calcário e com adição de carbonato de cálcio para elevar a saturação por bases a 70%, segundo metodologia de cálculo indicada por **QUAGGIO (1986)**. Embora o princípio desse método de calagem seja a elevação da saturação de bases, indiretamente foram obtidos diferentes níveis de pH do solo.

As amostras, inicialmente mantidas úmidas, foram secas ao ar. Incorporou-se carbonato de cálcio e revolveu-se o solo de maneira a propiciar uma distribuição homogênea do corretivo ao solo. As amostras foram então novamente umedecidas, e mantidas incubadas em recipientes de plástico parcialmente cobertos por um período de seis meses.

#### **6.4. Caracterização do resíduo**

Foram enviadas amostras do resíduo coletado a ESALQ - USP (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, da Universidade Estadual de São Paulo), que foram caracterizadas de acordo com metodologia adaptada do **STANDARD... (1995)** quanto a:

- ✓ índice pH
- ✓ resíduo seco a 100-110°C
- ✓ carbono orgânico total (orgânico e mineral)
- ✓ resíduo mineral total
- ✓ nitrogênio total
- ✓ relação C/N (C total e N total)
- ✓ fósforo (P total), potássio, cálcio, magnésio, enxofre
- ✓ sódio, ferro, alumínio, manganês, cobre e zinco.

Foi feita também a determinação dos teores totais de cromo por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP), utilizando-se metodologia descrita no **STANDARD...(1995)**.

### **6.5. Colunas conduzidas nos experimentos de lixiviação do cromo**

Foram conduzidas catorze colunas de solo nos experimentos de lixiviação, combinando-se tipo e horizonte de solo, nível de calagem e fonte de cromo, assim distribuídos:

#### Solos:

- ✓ Latossolo Roxo, unidade de mapeamento Ribeirão Preto (LR)
- ✓ Latossolo Vermelho-Amarelo, unidade de mapeamento Laranja Azeda (LV)

#### Níveis de calagem:

- ✓ Sem calagem (sem calc.)
- ✓ Com calagem, para atingir saturação por bases igual a 70 % (com calc.), utilizando carbonato de cálcio como corretivo

#### Horizontes:

- ✓ Horizonte A
- ✓ Horizonte B – somente nos tratamentos sem calcário e tendo como fonte de cromo Cr-SAL.

A concentração de cromo nos pulsos foi de 500 mg L<sup>-1</sup>. Foram aplicados três fontes de cromo com diferentes soluções:

- ✓ Cromo em solução salina de cloreto de cromo (Cr-SAL)
- ✓ Cromo complexado com EDTA (Cr-EDTA)

✓ Resíduo de curtume contendo crômio (Cr-RESÍDUO)

A **tabela 4** resume os tratamentos aplicados às diferentes colunas conduzidas.

Tabela 4: Esquema dos tratamentos aplicados às colunas de lixiviação

SOLO	HORIZONTE	CALAGEM	FONTE DE CRÔMIO		
			Cr-SAL	Cr-EDTA	Cr-RESÍDUO
LR	A	Sem calc.	A	D	F
		Com calc.	B	E	G
	B	Sem calc.	C	-	-
LV	A	Sem calc.	H	K	M
		Com calc.	I	L	N
	B	Sem calc.	J	-	-

## 6.6. Fontes de crômio

A movimentação de metais pesados tem sido tradicionalmente estudada aplicando-se ao solo uma solução salina, o que não considera a influência da matéria orgânica presente nos resíduos. Com a crescente utilização de resíduos orgânicos em solos agrícolas, os estudos começaram a tentar imitar a influência da matéria orgânica, aplicando o metal complexado com algum complexante, geralmente EDTA. Teoricamente, o complexante imitaria a complexação com a matéria orgânica do resíduo. No presente trabalho, ao invés de simplesmente tentar imitar a complexação entre o metal e a matéria orgânica do resíduo, utilizando-se um complexante, utilizar-se-á também o resíduo contendo o metal.

**SELIM et al. (1990)** utilizaram um pulso contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo na forma Cr(VI) para o estudo da movimentação. Entretanto, como o cromo presente em resíduos de curtume encontra-se predominantemente como Cr(III), esta foi a forma utilizada no presente trabalho. Porém, o Cr(III) é menos móvel do que o Cr(VI). Nesse sentido, testes preliminares (resultados não mostrados) indicaram a necessidade de aplicar cromo em concentrações bastante superiores a utilizada por aqueles autores para que fosse possível a obtenção das curvas de eluição.

A seguir, é apresentada uma descrição detalhada de cada fonte de cromo:

Cr-SAL: pulso contendo  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo em solução salina de cloreto de cromo ( $\text{CrCl}_3$ ), preparada a partir de um padrão primário contendo  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  desse metal. Esse pulso foi preparado utilizando-se como fundo a solução deslocadora (nitrato de cálcio na concentração de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Cr-EDTA: pulso contendo  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo na forma de solução salina de  $\text{CrCl}_3$  em ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Esse pulso foi preparado utilizando-se como fundo a solução deslocadora,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Cr-RESÍDUO: o resíduo coletado apresentava originalmente uma concentração próxima a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo. Adicionou-se  $450 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CrCl}_3$  ao resíduo filtrado para obter-se uma concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo. Após a adição do sal de cromo, esperou-se um período mínimo de cinco dias antes da utilização do resíduo. Esse tempo de incubação foi feito visando dar tempo para que as reações entre o sal e os compostos orgânicos do resíduo ocorressem. O resíduo coletado havia sido previamente filtrado para evitar obstruções nos tubos do sistema de lixiviação utilizado e na porosidade da amostra de solo na coluna. Ao contrário das duas fontes anteriores, o resíduo não recebeu adição de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

## 6.7. Condução dos experimentos em colunas de lixiviação

Foram utilizadas colunas de percolação para o estudo da movimentação do crômio. O experimento foi conduzido tendo em vista a teoria do deslocamento miscível de solutos no solo (**KIRKHAM & POWERS, 1972**). A metodologia utilizada foi adaptada de **AMACHER et al. (1988)** e **SELIM & AMACHER (1997)**

### Características das colunas:

Foram utilizadas colunas de percolação feitas de vidro com 4,5 cm de diâmetro interno e 40 cm de altura.

### Acondicionamento do solo na coluna:

A uniformidade no acondicionamento do solo nas colunas é um fator crítico em testes de atenuação nos quais utilizam-se amostras deformadas. Procurou-se evitar o surgimento de canais ou de fendas no solo colocado na coluna. O acondicionamento cuidadoso foi a maneira adotada para minimizar esses problemas.

Antes da colocação do solo, foi colocado na base da coluna um disco de manta geotêxtil (manta de “bidim”). Os tubos foram preenchidos com solo até uma altura de 10 cm. O preenchimento das colunas foi feito utilizando um funil de haste longa, procurando evitar a segregação por tamanho de partículas. O preenchimento foi feito por etapas. Em cada etapa, correspondente a uma altura de 2,5 cm, o solo foi compactado de modo a atingir uma determinada densidade. A densidade a ser atingida foi determinada em experimentos prévios de acondicionamento dos solos nas colunas. Na superfície do solo, foi novamente colocado um disco de manta geotêxtil. Esse segundo disco é importante pois evita o selamento superficial devido a aplicação

do líquido. A utilização desse disco de manta geotêxtil foi feita com sucesso por **AQUINO NETO (1998)**, em substituição à lã-de-vidro, de difícil manuseio e tradicionalmente utilizada em experimentos em colunas de solo.

Sistema de lixiviação e condução de cada coluna:

O sistema de lixiviação utilizado é apresentado esquematicamente na **figura 6**. Esse sistema havia sido utilizado por **CUNHA et al. (1996)**, para estudar a movimentação de zinco em colunas.

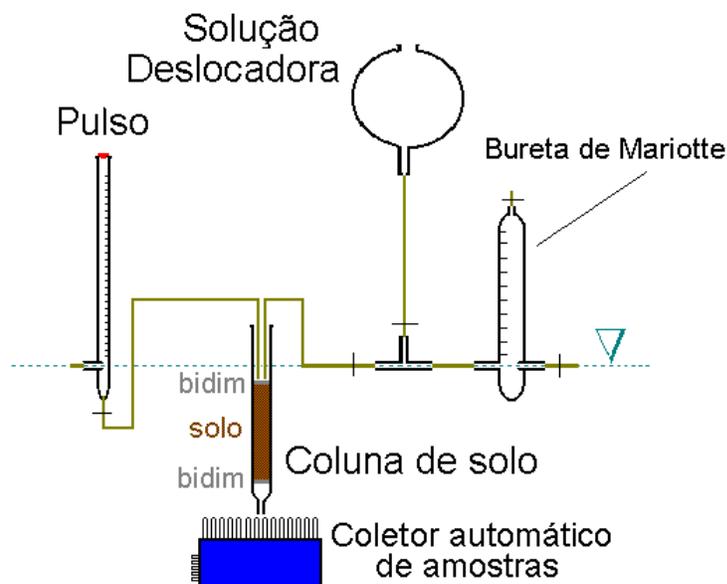


Figura 6: Esquema do sistema de lixiviação utilizado.

A condução do experimento em cada coluna constou das seguintes operações:

1. Saturação vagarosa da coluna de solo a partir da base, utilizando-se solução deslocadora (nitrato de cálcio  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ), para evitar aprisionamento de bolhas de ar. Com a saturação, a umidade do solo ficou sendo igual ao volume ocupado pelos poros  $V_0$  da coluna.
2. Aplicação da solução deslocadora a partir da parte superior da coluna, até a obtenção de um fluxo constante  $q$ ;
3. Aplicação do pulso de cloreto (cloreto de cálcio  $30$  a  $40 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Considerou-se  $t = 0$ , o momento da colocação do pulso, que coincide com o início da coleta da primeira amostra de efluente;
4. Aplicação de solução deslocadora na coluna, até completo deslocamento do cloreto, quando interrompe-se a coleta para o pulso de cloreto;
5. Em seqüência, aplicação do pulso contendo crômio, com uma concentração inicial  $C_0$  igual a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . No início:  $t = 0$ , novamente, início da colocação do pulso de crômio, coincide com o início da coleta da primeira amostra de crômio no efluente.
6. Aplicação da solução deslocadora objetivando eluvial o crômio aplicado no pulso. A coleta em cada coluna foi interrompida após a eluviação de todo o crômio. O volume total  $V$  considerado na eluviação de crômio corresponde a soma do volume do pulso aplicado mais o volume de solução deslocadora aplicado após o pulso.

A quantificação das concentrações  $C$  de cloreto foi feita nas amostras dos efluentes coletados durante as operações 3 e 4, permitindo a obtenção das curvas de eluição desse elemento. A partir dessas curvas de eluição, calcularam-se os coeficientes de dispersão-difusão  $D$ , um importante parâmetro necessário à modelagem matemática. A quantificação das concentrações  $C$  de crômio foi feita nas amostras dos efluentes coletados durante as operações 5 e 6, permitindo a obtenção das curvas de eluição desse metal. É importante ressaltar que os dois

pulsos (de cloreto e de cromo) foram aplicados em seqüência na mesma coluna, objetivando obter condições iguais para ambos.

## 6.8. Quantificação dos teores do cloreto e do cromo nos efluentes coletados

### Quantificação do cloreto

Retiraram-se 5 mL de cada amostra coletada durante as operações 3 e 4 e misturaram-se a 15 mL de um tampão (mistura de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> + acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Os teores de cloreto na mistura assim obtida foram quantificados potenciométricamente com o auxílio de um eletrodo íon seletivo para cloreto, da "Corning".

### Quantificação do cromo

**KATZ (1991)** relata a importância da determinação do estado de oxidação para determinar os efeitos biológicos do cromo (por exemplo, efeitos nutricionais ou tóxicos). Porém, em estudos voltados para a movimentação nos solos, a escolha de qual forma de cromo deve ser analisada, se Cr(III), Cr(VI) ou somente os teores totais ainda é uma questão controversa. **SELIM et al. (1990)**, por exemplo, determinaram apenas o Cr(VI) em estudos de mobilidade desse elemento. Embora essa seja a forma tóxica e a mais móvel no solo, o Cr(III) existente é potencialmente tóxico, pois poderá vir a ser oxidado lentamente. Por outro lado, o Cr(VI) é uma forma bastante instável (**BARTLETT & JAMES, 1988**). Sendo assim, poderá vir a ser reduzido em um tempo suficientemente rápido para não causar danos ao ambiente. Além do mais, em condições de laboratório, em amostras de solo seco, o Cr(VI) que foi reduzido poderá não oxidar novamente. **GOCHFELD (1991)** relata a dificuldade em distinguir entre Cr(III) e Cr(VI). Segundo esse autor, dependendo da metodologia ou a maneira de

preparar a amostra em diferentes laboratórios, o crômio poderá ser detectado como predominantemente na forma Cr(III) ou na forma Cr(VI).

Em função do exposto, no presente trabalho optou-se pela quantificação dos teores totais de crômio, sem identificar a forma em que ele se encontra (trivalente ou hexavalente). Tal procedimento constitui uma maneira mais segura quando se deseja estudar a questão em um período de tempo mais longo em um ambiente tão complexo e dinâmico como o solo. Além disso, o elevado número de amostras coletadas inviabilizaria a especiação do crômio, tanto por questões de tempo como de recursos financeiros.

Os teores de crômio coletados nos efluentes foram quantificados por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP).

### **6.9. Obtenção das curvas de eluição do crômio e do cloreto**

Em experimentos de deslocamento miscível, a solução contaminante contendo uma concentração inicial  $C_0$  do metal é aplicada no topo da coluna. Após percolar pelo solo, o líquido efluente é coletado, e determinada a nova concentração  $C$  do metal. Essa nova concentração será menor ou no máximo igual a concentração inicial  $C_0$  (KIRKHAM & POWERS, 1972).

O número de coletas do líquido efluente é muito variável. As amostras coletadas terão inicialmente uma relação  $C/C_0$  muito baixa (no início será igual a zero). À medida que maiores volumes de poro  $p$  de líquido contaminante são aplicados ( $p = V/V_0$ ), uma concentração maior do poluente será recuperada em relação à concentração inicial  $C_0$ . Teoricamente, decorrido um determinado número de volumes de poro de solução contaminante aplicado, a concentração do poluente

no efluente será igual a concentração inicial ( $C/C_0 = 1$ ). Nesse ponto, considera-se que o solo atingiu a sua máxima capacidade adsortiva. Se o interesse for apenas na adsorção do elemento, as coletas poderão ser interrompidas.

Essa relação  $C/C_0$  se manterá constante mesmo aplicando alguns volumes de poro a mais de solução contaminante. A quantidade de resíduo que poderá ser aplicada sem alterar essa relação dependerá dos atributos do solo, do tipo do resíduo e do contaminante em questão. No entanto, continuando-se a aplicar maiores quantidades de solução deslocadora, essa relação  $C/C_0$  voltará a diminuir. Isso ocorre devido a dessorção do elemento da fase sólida do solo. Estudos sobre a movimentação de poluentes no solo devem necessariamente levar em conta o comportamento adsortivo e dessortivo do solo.

As curvas de eluição são obtidas em um gráfico traçando-se as concentrações  $C/C_0$  obtidas em função do volume de poros  $p = V/V_0$  da solução deslocadora aplicada. Foram obtidas curvas de eluição de cloreto e de crômio em cada coluna.

#### **6.10. Obtenção do crômio total no efluente (Cr-Eluviado)**

A quantidade total de crômio recuperado no efluente de cada coluna de lixiviação foi calculada como sendo a área sob a curva de eluição da concentração  $C$  em função do volume  $V$  aplicado (e não da concentração relativa  $C/C_0$  em função do volume de poros  $p = V/V_0$ ). Essa área foi calculada pela Regra Trapezoidal, utilizando-se o programa computacional Microcal Origin versão 5.0.

### 6.11. Crômio extraído nas colunas em diferentes profundidades após a lixiviação (Cr-Extraído)

Após a lixiviação, o solo de cada coluna foi retirado, seco ao ar e cuidadosamente separado em quatro seções:

- ✓ da superfície até 2,5 cm de profundidade;
- ✓ de 2,5 a 5,0 cm;
- ✓ de 5,0 a 7,5 cm e
- ✓ de 7,5 a 10,0 cm de profundidade.

Essa separação em camadas foi extremamente facilitada devido à colocação de telas de “silk screen” entre cada faixa de profundidade, por ocasião da montagem inicial da coluna. A utilização dessa tela havia sido sugerida pelo prof. Dr. Marino Tedesco, da UFRGS.

Inicialmente, seria feita extração do crômio remanescente nas colunas utilizando-se a metodologia para extração dos teores totais de metais do solo descrita por **CAMARGO et al. (1986)**. No entanto, alguns pesquisadores, como **OMAE (1986)** e **MESSIAS (1997)**, utilizaram extratores ácidos para extração de metais do solo em colunas de lixiviação.

O crômio foi extraído com extrator de Mehlich-1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>), segundo metodologia utilizada no Laboratório de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico de Campinas. Em cada camada, foram utilizadas três amostras de solo para a extração do crômio. Agitaram-se 5 cm<sup>3</sup> de solo com 20 mL do extrator durante 15 min em agitador horizontal a 60 osc min<sup>-1</sup>. Em seqüência, os tubos foram deixados em repouso durante a noite e então

centrifugados a 10.000 G durante 10 min. O sobrenadante foi retirado, filtrado e o cromo do extrato assim obtido foi quantificado por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP).

## 6.12. Balanço de massa do cromo

O balanço de massa foi obtido da seguinte maneira:

$$\text{Cr - Aplicado\%} = \frac{\text{Cr - Eluviado} + \text{Cr - Extraído} + \text{Cr - Retido}}{\text{Cr - Aplicado}} \cdot 100 \quad (28)$$

onde:

Cr-Aplicado: quantidade total de cromo aplicado no pulso (mg), obtido pela multiplicação da concentração de cromo (500 mg.L<sup>-1</sup>) pelo volume do pulso aplicado (0,200 L), resultando a aplicação de 100 mg de cromo em cada coluna;

Cr-Eluviado: quantidade total de cromo recuperado no efluente (mg), correspondente à área sob a curva de eluição do gráfico de concentração de cromo em função do volume de pulso + solução deslocadora aplicada;

Cr-Extraído: quantidade de cromo que permaneceu na coluna após a eluição, extraída pelo extrator de Mehlich-1, obtido somando-se as quantidades determinadas em cada segmento da coluna;

Cr-Retido: Quantidade de cromo remanescente na coluna que não foi extraída pelo extrator de Mehlich-1, calculada de modo a tornar verdadeira a equação (28).

### 6.13. Estudos de adsorção do crômio

Estes estudos foram necessários à obtenção de parâmetros indispensáveis para a modelagem matemática.

A condução desse estudo seguiu metodologia adaptada de **SELIM & AMACHER (1997)**, descrita a seguir. Inicialmente, os solos que estavam sendo armazenados úmidos foram secos ao ar e passados novamente em peneira de 2 mm de diâmetro.

Agitaram-se em agitador horizontal a  $100 \text{ osc min}^{-1}$ , 2,00 g de solo por um período de 18 h em contato com 40 mL de soluções contendo diferentes concentrações iniciais  $C_0$  de crômio ( $\text{CrCl}_3$  em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5,0  $\text{mmol.L}^{-1}$ ): 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 50,0  $\text{mg L}^{-1}$ . Após a agitação, as soluções sobrenadantes foram centrifugadas a 10.000 G durante 10 min, e então filtradas utilizando-se papel de filtro quantitativo ("*Whatman 42*"). As determinações das concentrações de crômio em equilíbrio  $C_e$  foram feitas por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP).

Na realidade, utilizaram-se também concentrações de crômio de 100 e de 500  $\text{mg L}^{-1}$ , objetivando alcançar os teores dos pulsos aplicados nas colunas. Entretanto, os resultados obtidos com essas concentrações mais elevadas foram descartados pois prejudicariam o ajuste das isothermas de adsorção. Em concentrações elevadas de crômio, observou-se diminuição na quantidade adsorvida pelo solo. Essa menor adsorção de crômio ocorreu possivelmente devido ao abaixamento do pH da solução em contato com o solo a valores inferiores a 3,0, resultado da forte hidrólise do Cr(III), e em certas condições,

podendo mesmo criar carga positiva líquida nas amostras, resultando repulsão maior do  $\text{Cr}^{3+}$ .

As concentrações de crômio **S** adsorvidas ao solo foram obtidas da seguinte forma:

$$S = (C_0 - C_e) \cdot FD \quad (29)$$

onde:

S : quantidade de crômio adsorvida ao solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_0$  : concentração de crômio da solução colocada em contato com o solo ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentração de crômio na solução após a agitação ( $\text{mg dm}^{-3}$ )

FD: fator de diluição, considera a relação solução/solo ( no caso,  $FD = 20/2 = 10$ )

Foram feitos gráficos das concentrações adsorvidas S em função das concentrações em equilíbrio  $C_e$ . Ajustaram-se então isotermas de adsorção de Freundlich, de acordo com a equação (6). Esse ajuste foi feito pois o modelo utilizado para descrever a movimentação de crômio no solo (MRTM) considera que as reações entre o elemento na solução e o adsorvido na fase sólida em equilíbrio são descritos pelas isotermas de Freundlich, conforme comentado na revisão de literatura.

#### **6.14. Obtenção de alguns parâmetros necessários ao MRTM**

O sucesso de modelos matemáticos desenvolvidos para descrever o transporte de solutos no solo depende do grau de confiabilidade dos parâmetros de transporte. Assim sendo, parâmetros relativos a características das colunas

conduzidas, como a taxa de avanço da solução deslocadora, a porosidade, a distância a ser percorrida (altura do solo na coluna) e o volume de poro aplicado podem influenciar sobremaneira a movimentação de solutos.

**MATOS et al. (1995a,b)** citam que outros parâmetros importantes como o coeficiente de dispersão-difusão **D** e o fator de retardamento **R**, devem também necessariamente ser determinados com precisão. Tais parâmetros estão intimamente relacionados com a interação solo-soluto e, portanto, são fundamentais para estimar o deslocamento de solutos no solo.

No caso do modelo utilizado, o MRTM, o fator de retardamento **R** não se constitui em um parâmetro de entrada. No entanto, será aqui comentado por ser um parâmetro utilizado em outros modelos que fornece informações importantes a respeito da interação solo-soluto.

#### **6.14.1. Parâmetros relacionados com características físicas das colunas de lixiviação**

Tais parâmetros, necessários ao modelo, foram obtidos com a caracterização física dos solos e durante a condução das colunas de lixiviação de cromo. Entre esses parâmetros, podem-se citar:

- $\rho_s$  : densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$  ou  $\text{kg dm}^{-3}$ )
- $q$  : velocidade média (fluxo) na coluna ( $\text{cm h}^{-1}$ )
- $p = V/V_0$  : volume de poros aplicado (adimensional)
- $\theta$  : umidade volumétrica ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ )

### 6.14.2. Coeficiente de dispersão-difusão (D)

O coeficiente de dispersão-difusão (também denominado de coeficiente de difusão aparente ou de coeficiente de dispersão longitudinal) é um parâmetro físico da equação de transporte de solutos no solo. Esse parâmetro expressa dois fenômenos de transporte aditivos: a difusão iônica, que ocorre em razão da existência de gradiente de concentração e a dispersão mecânica, que é um movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução dentro dos poros individuais e entre poros de diferentes formas, tamanhos e direções.

A literatura cita vários métodos para obter o coeficiente de dispersão-difusão (**KIRKHAM & POWERS, 1972, SELIM et al, 1990, MATOS, 1995**). O coeficiente de dispersão-difusão foi obtido calculando-se a inclinação da curva de eluição de cloreto quando  $C/C_0 = 0,5$  (**KIRKHAM & POWERS, 1972**).

### 6.14.3. Fator de retardamento (R)

**CAMPOS & ELBACHÁ (1991)**, definem o fator de retardamento **R** como a capacidade de retenção ou efeito tampão do solo para o deslocamento de um dado elemento ou composto existente em um resíduo. De acordo com **VALOCCHI (1984)**, o fator de retardamento pode ser entendido como a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante. A obtenção do fator de retardamento pode ser feita de modo direto ou indireto. Os fatores de retardamento foram obtidos indiretamente, a partir de ensaios de adsorção de crômio ao solo.

Segundo **SELIM et al. (1990)**, o fator de retardamento pode ser calculado da seguinte maneira:

$$R = \frac{1 + \rho_s \cdot K}{\theta} \quad (30)$$

onde:

R : fator de retardamento (adimensional)

$\rho_s$  : densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\theta$  : umidade volumétrica do solo ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ )

K : coeficiente relativo à adsorção ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )

### 6.15. Análise das curvas de eluição

A análise das curvas de eluição pode ser feita de duas maneiras: qualitativamente (pela observação do formato das curvas) e quantitativamente (pelo ajuste a um modelo matemático).

Neste item, a análise das curvas de eluição foi inicialmente qualitativa, observando-se o formato das curvas. Pela observação do formato das curvas de eluição, pode-se obter informações importantes sobre o comportamento do poluente no solo.

Estudando a atenuação de metais pesados, pode-se desenvolver curvas de eluição típicas para os diferentes metais e os diferentes solos. Um exemplo na literatura é o trabalho conduzido por **KORTE et al. (1976)**, que estudaram a lixiviação de onze elementos em onze solos com características bastante diferentes.

Inicialmente, foram traçadas as curvas de eluição de cada metal nos diferentes solos. Depois, traçaram as curvas de eluição de vários metais em um único solo. Esses autores construíram um conjunto de curvas de eluição típicas, conforme mostrado na **figura 7**.

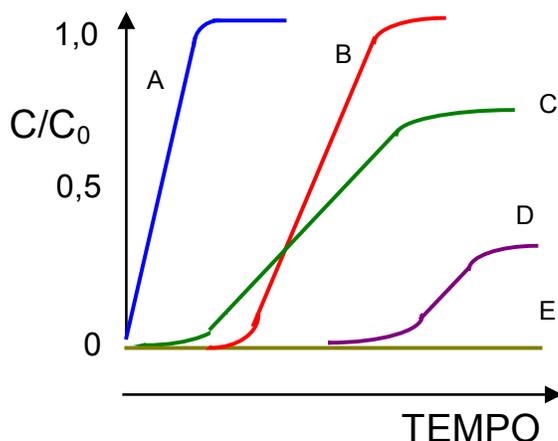


Figura 7: Diferentes formatos de curvas de eluição geradas pelo método da coluna de lixiviação (KORTE et al., 1976).

As curvas foram agrupadas em cinco padrões, denominados de A, B, C, D e E. Elementos retidos fracamente pelo solo, ou seja, com maior mobilidade, apresentam curvas de eluição do tipo A e B. Nestas curvas,  $C/C_0$  atinge o valor 1,0 rapidamente. A concentração do poluente no efluente começa a aumentar mais rapidamente na curva A do que na B. Por sua vez, o aumento do poluente na curva B começa antes do que na curva C, e assim por diante. Solos que apresentam grande capacidade de reter os elementos, apresentam curvas de eluição do tipo C e D. É importante observar que nas curvas C e D,  $C/C_0$  não atinge o valor 1,0. Isso ocorre porque o solo retém o elemento, que não é totalmente recuperado no efluente. A curva do tipo E representa um solo com comportamento extremo, que não permite a passagem do elemento através da coluna. Esse tipo de comportamento é encontrado freqüentemente em solos argilosos, principalmente quando concentrações iniciais do

elemento aplicadas no topo da coluna são baixas. Os autores concluíram que é possível prever qualitativamente a migração de um elemento com base nas propriedades do solo. Os resultados mostraram que a textura, a superfície específica, a porcentagem de óxidos de ferro livres e o pH fornecem as informações mais importantes para estimar a migração. Já a capacidade de troca de cátions não se correlacionou com os diferentes tipos de curva de eluição obtidos.

A análise quantitativa dos dados pode ser feita pela verificação do ajuste dos dados obtidos experimentalmente à curva traçada pelo modelo matemático. Se houver bom ajuste entre os dados experimentais e a curva de eluição teórica, então o modelo descreve a movimentação do elemento no solo. Esse ajuste pode ser quantificado, por exemplo, pelos coeficientes de correlação ou de determinação. Portanto, desde que sejam respeitadas as condições de desenvolvimento do modelo, ele poderá ser utilizado para prever a movimentação do poluente.

No exemplo apresentado na **figura 8**, é possível visualizar um bom ajuste entre os dados obtidos experimentalmente e a curva resultante do modelo matemático. Nesse exemplo, os coeficientes de correlação e/ou de determinação serão altos, indicando que o modelo aplicado consegue descrever a eluição do poluente no solo. A modelagem matemática constitui-se na forma atualmente considerada como mais promissora no estudo da movimentação de metais pesados.

Existem trabalhos na literatura onde são testados modelos matemáticos quanto à sua capacidade de prever a movimentação de elementos no solo. Trabalhos nesse sentido foram conduzidos por **SELIM et al. (1990)** e por **SELIM & AMACHER (1997)**, que testaram diferentes modelos matemáticos para prever a movimentação de crômio e outros metais pesados em diferentes solos dos Estados Unidos. A grande variação nos resultados obtidos para os diferentes solos e demais condições experimentais mostra a necessidade de mais pesquisas nesse campo.

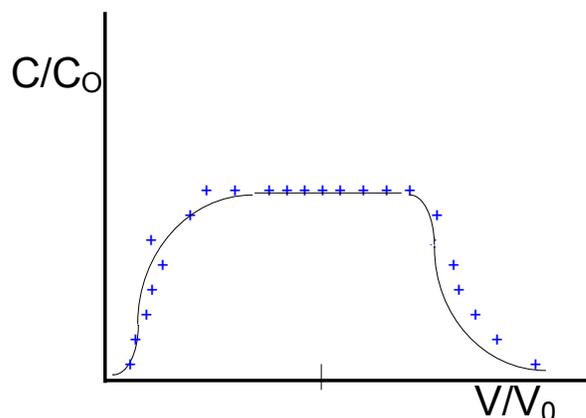


Figura 8: Exemplo teórico de curva de eluição. Os pontos assinalados por “+” correspondem aos dados obtidos experimentalmente; a linha contínua foi obtida por ajuste de um modelo matemático.

### 6.16. O modelo utilizado - MRTM

Utilizou-se o MRTM - "*multireaction and transport model*", utilizado por **SELIM et al. (1990)**. O MRTM foi escrito em linguagem Fortran, e é constituído de um programa fonte (principal) e de três subrotinas: SMRTM, TRIDM e INTEG. O programa fonte enfoca os comandos DIMENSION e COMMON, os comandos READ para a entrada dos parâmetros, os comandos WRITE para a saída dos resultados e orienta de maneira geral as diferentes etapas de cálculo do programa. Além disso, calcula os intervalos de tempo e os incrementos de distância que satisfazem os critérios de estabilidade e de convergência utilizados por **PINDER & GRAY (1977)**<sup>3</sup>, citados pelos autores, para a solução numérica de cada simulação. As diferentes subrotinas estão envolvidas em etapas específicas

da solução das equações de dispersão e de adsorção. Explicação detalhada do programa é encontrada em **SELIM et al. (1990)**.

As variáveis de entrada e de saída necessárias para o MRTM são apresentadas no **anexo III**. Os símbolos adotados originalmente para os diferentes parâmetros foram substituídos pelos utilizados no presente trabalho, visando facilitar a compreensão.

O MRTM, por considerar reações múltiplas e consecutivas (apresentadas na **figura 5**), considera que o elemento possa estar na solução do solo **c**, adsorvido em equilíbrio com a solução do solo na fase **s<sub>e</sub>**, adsorvido cineticamente em diferentes fases sólidas **s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>, s<sub>3</sub>, ..., s<sub>6</sub>** com reações lentas, dependentes do tempo, ou adsorvido irreversivelmente à fase sólida do solo **s<sub>irr</sub>**. A cada uma dessas fases, está associado um determinado coeficiente (ou taxa) de reação. Ou seja, a reação entre o elemento na solução **c** e a fase em equilíbrio **s<sub>e</sub>** pode ser descrita segundo a equação de Freundlich (**equação 6**), com uma taxa de reação **K<sub>F</sub>**, correspondente ao coeficiente de partição **K<sub>F</sub>** e com uma ordem de reação **n**. Se estiver ocorrendo uma reação irreversível entre o elemento na solução e a fase **s<sub>irr</sub>**, essa reação ocorrerá a uma taxa **k<sub>S</sub>**. A reação entre o elemento na solução **c** e a fase sólida **s<sub>1</sub>** depende dos coeficientes de reação direta e inversa **k<sub>1</sub>** e **k<sub>2</sub>**. Por sua vez, a reação consecutiva entre a fase **s<sub>1</sub>** e a fase **s<sub>2</sub>** depende dos coeficientes de reação direta e inversa **k<sub>3</sub>** e **k<sub>4</sub>**. Finalmente, a reação consecutiva entre **s<sub>3</sub>** e **s<sub>4</sub>** é comandada pelos coeficientes **k<sub>5</sub>** e **k<sub>6</sub>**.

No entanto, não é possível saber previamente quais fases estariam predominantemente envolvidas na adsorção e dessorção do elemento ao solo. Por esse motivo, uma série de formulações do modelo pode ser feita para tentar

---

<sup>3</sup> PINDER, G.F.; GRAY, W. Finite element simulation in surface and subsurface hydrology. New York: Academic Press. 1977.

simular as reações envolvidas. Por exemplo, considerando-se que a adsorção e a dessorção do elemento ao solo possa ser descrita utilizando-se somente a isoterma de Freundlich, o modelo considerará o elemento na solução do solo  $c$  e adsorvido em equilíbrio na fase  $s_e$ . Nesse caso, o único coeficiente envolvido seria o  $K_F$ . Se, além dessas reações, considerar-se que o elemento possa estar sendo adsorvido irreversivelmente à fase sólida  $s_{irr}$ , é necessário incluir também o  $k_s$ . Se estiverem ocorrendo reações simultâneas com a fase  $s_1$ , os coeficientes  $k_1$  e  $k_2$  passam a fazer parte do modelo. Ou seja, para cada conjunto de reações consideradas existe uma determinada formulação diferente do modelo considerando os respectivos coeficientes de reação.

O procedimento adotado por alguns pesquisadores é utilizar diferentes formulações do modelo e verificar qual delas melhor se correlaciona com os dados experimentais. **AMACHER & SELIM (1994)** aplicaram o MRTM para estudar a movimentação de Cr(VI) em três solos. No solo *Aquic Fragiudalf*, um coeficiente de determinação de 0,973 entre os dados experimentais e a simulação do modelo foi obtido com uma formulação considerando somente  $K_F$ . No solo *Typic Udipsamment*, o melhor coeficiente de determinação ( $r^2 = 0,955$ ) foi obtida com uma formulação considerando  $K_F$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_s$ . No caso do solo *Typic Hapludult*, o maior  $r^2$  (0,931) foi obtido utilizando-se uma formulação com  $K_F$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_s$ . Segundo os autores, os resultados obtidos sugerem que, para o solo *Typic Udipsamment*, o fato de a melhor formulação ter considerado somente o coeficiente de partição  $K_F$ , sugere que um modelo de equilíbrio é satisfatório, havendo pouca dependência das reações mais lentas, dependentes do tempo. Para o *Typic Udipsamment*, a inclusão de  $k_1$  e  $k_2$  sugere a ocorrência de reações entre  $c$  e  $s_1$ , concomitantes e dependentes do tempo, e a inclusão de  $k_s$ , a ocorrência de uma reação irreversível entre  $c$  e  $s_{irr}$ . No caso do *Typic Hapludult*, além dessas reações, a inclusão de  $k_3$  e  $k_4$  indica que uma reação consecutiva

entre  $s_1$  e  $s_2$  deva estar ocorrendo de maneira a influenciar significativamente a movimentação do crômio.

**MA & SELIM (1997)**, aplicaram o MRTM (por eles denominados no trabalho simplesmente de MRM) para estudar o transporte do herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) e compararam o ajuste de nove diferentes formulações do modelo às curvas de eluição obtidas experimentalmente. Para estudar a significância entre as formulações utilizando dois, três ou quatro parâmetros, os autores utilizaram o teste F. Os resultados mostraram que, à medida que mais parâmetros eram incluídos (dois, três ou quatro parâmetros), melhor era o ajuste entre a simulação e os dados experimentais. No entanto, é importante destacar que foram obtidos ótimos ajustes utilizando qualquer uma das formulações, com os coeficientes de determinação  $r^2$  variando de 0,980 a 0,999.

No presente trabalho, foi feita uma aplicação exploratória do MRTM. Considerou-se somente uma formulação, e verificou-se o ajuste entre a curva de eluição simulada e a obtida experimentalmente. A simulação utilizada considerou a ocorrência de reações de equilíbrio entre  $c$  e  $s_e$ , de reações mais lentas entre  $c$  e  $s_1$  e também de reações irreversíveis entre  $c$  e  $s_{irr}$ . Sendo assim, a formulação utilizada considerou os parâmetros  $K_F$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_S$ . No entanto, os coeficientes  $k_1$  e  $k_2$  foram mantidos constantes para todas as colunas, ou seja, considerou-se que as reações dependentes do tempo entre  $c$  e  $s_1$  estejam ocorrendo sempre a uma mesma taxa. Essa simplificação do modelo fez-se necessária em função das limitações computacionais encontradas. Em trabalhos conduzidos no exterior, o ajuste dos coeficientes é feito com auxílio de programas computacionais robustos, o que facilita sobremaneira a sua obtenção. Aqui, o ajuste foi feito manualmente, inviabilizando uma exploração mais completa das potencialidades do modelo. Trata-se de uma primeira tentativa de utilização desse modelo no Brasil. Nesse

sentido, serão necessários estudos posteriores para explorar melhor as suas potencialidades.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão aqui apresentados inicialmente os resultados de caracterização dos solos e do resíduo de curtume utilizados. Em seguida, será mostrado o balanço de massa para as quantidades totais de cromo eluviado e do extraído em diferentes profundidades na coluna em relação às quantidades inicialmente aplicadas. Serão também apresentados alguns parâmetros importantes à modelagem matemática. Apresentar-se-ão as curvas de eluição do cromo obtidas experimentalmente, agrupadas de modo a evidenciar os efeitos dos diferentes fatores em estudo e analisadas qualitativamente. No final, aplicou-se um modelo matemático para descrever a movimentação do cromo - o MRTM - de modo a comparar as curvas de eluição obtidas experimentalmente às simuladas pelo modelo.

Os resultados obtidos nos estudos de adsorção, balanço de massa e curvas de eluição (apresentados a partir do item **7.3**) são muitas vezes repetitivos e complementares, por estarem relacionados entre si. Portanto, visando maior concisão, parte da discussão dos resultados será apresentada resumidamente em "considerações gerais sobre as curvas de eluição" (item **7.8.5**).

### 7.1. Atributos dos solos utilizados

Nas **tabelas 5 a 7**, são apresentados os dados de caracterização química, física e a necessidade de calagem para elevar a saturação por bases dos solos utilizados.

Tabela 5: Caracterização química dos solos utilizados.

Atributos:	Solos			
	LR Horizonte A	LR Horizonte B	LV Horizonte A	LV Horizonte B
pH em água	4,99	5,65	4,00	4,51
pH em KCl 1mol L <sup>-1</sup> original	4,34	5,26	3,58	3,93
pH KCl 1mol L <sup>-1</sup> após calagem	5,50	-	5,70	-
C orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	15,5	3,8	8,3	2,9
Ácido húmico (g kg <sup>-1</sup> )	3,0	0,5	2,9	0,3
Ácido fúlvico (g kg <sup>-1</sup> )	3,2	1,4	1,9	1,2
Humina (g kg <sup>-1</sup> )	9,3	1,9	3,6	1,4
Ca (mmol <sub>C</sub> dm <sup>-3</sup> )	13,0	18,0	4,0	4,0
Mg (mmol <sub>C</sub> dm <sup>-3</sup> )	13,0	3,0	1,0	1,0
K (mmol <sub>C</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,1	0,2	0,2	0,2
Al (mmol <sub>C</sub> kg <sup>-1</sup> )	3,3	< 0,2	14,3	8,3
Al + H (mmol <sub>C</sub> kg <sup>-1</sup> )	61,3	27,4	46,4	22,3
SB (mmol <sub>C</sub> dm <sup>-3</sup> )	27,0	11,0	5,0	5,0
CTCe (mmol <sub>C</sub> dm <sup>-3</sup> )	30,0	11,0	20,0	14,0
T (mmol <sub>C</sub> dm <sup>-3</sup> )	88,0	39,0	52,0	28,0
V%	307	290	101	189
m %	891	1000	267	385
P-resina (mg dm <sup>-3</sup> )	24	6	3	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em CDB (g kg <sup>-1</sup> )	153	166	40	47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em oxalato (g kg <sup>-1</sup> )	2,0	3,0	2,0	1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	209	222	52	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em CDB (g kg <sup>-1</sup> )	17	17	8	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em oxalato (g kg <sup>-1</sup> )	4	4	2	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	186	214	71	86
Mn facilm. reduzível (mg kg <sup>-1</sup> )	146	45	1,8	2,5
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em oxalato (g kg <sup>-1</sup> )	0,4	0,2	0,2	0,0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em CDB (g kg <sup>-1</sup> )	1,2	0,9	0,4	0,3
B em água quente (mg dm <sup>-3</sup> )	0,03	0,08	0,04	0,13
Cu-Mehlich (mg dm <sup>-3</sup> )	8,76	1,86	0,48	0,26
Fe-Mehlich (mg dm <sup>-3</sup> )	33	12	121	24
Mn-Mehlich (mg dm <sup>-3</sup> )	37,68	6,00	9,56	1,38
Zn-Mehlich (mg dm <sup>-3</sup> )	2,18	0,24	0,08	0,34
Na-Mehlich (mg dm <sup>-3</sup> )	4,6	4,6	4,6	4,6
Crômio total (mg kg <sup>-1</sup> )	34,0	34,0	< 0,3	< 0,3

Tabela 6: Caracterização física dos solos utilizados.

Atributos:	Solos			
	LR Horizonte A	LR Horizonte B	LV Horizonte A	LV Horizonte B
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	560	580	120	150
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	300	290	50	50
Silte fino (g kg <sup>-1</sup> )	130	110	20	10
Silte grosso (g kg <sup>-1</sup> )	170	180	30	40
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	140	130	830	800
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> )	120	120	380	370
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> )	20	10	450	430
Densidade de partículas (g cm <sup>-3</sup> )	3,17	2,85	2,69	2,74
Densidade do solo original(g cm <sup>-3</sup> )	1,2	1,2	1,14	1,14
Ug a 10kPa (g kg <sup>-1</sup> )	366	336	114	99
Ug 30kPa (g kg <sup>-1</sup> )	335	290	94	77

Os dados apresentados nas tabelas mostram que os solos apresentaram composição bastante diferente tanto química quanto fisicamente. Na **tabela 5**, observa-se que o LR apresentou teores de óxidos de ferro, alumínio e manganês superiores ao LV. Especial atenção deve ser dada aos teores bem mais elevados de manganês facilmente reduzível daquele solo.

Em ambos os solos, os horizontes A e B se diferenciaram notadamente pelos teores de matéria orgânica, maiores no horizonte mais superficial. No entanto, observou-se diferença acentuada nos teores de ácido fúlvico entre os dois horizontes somente no LR. O LR apresenta naturalmente teores de cromo total muito maiores do que o LV. A **tabela 6** evidencia a diferença textural entre os dois solos, sendo que o LR apresentou uma textura mais argilosa em relação ao LV.

Tabela 7: Necessidade de calagem dos solos utilizados.

	Solos	
	LR Horizonte A	LV horizonte A
Necessidade Calagem (Mg ha <sup>-1</sup> )	3,5	3,1

Na **figura 9** são encontrados os difratogramas das análises de raios-X das frações argila deferrificada dos solos utilizados. As amostras foram tratadas com magnésio (a temperatura ambiente) e com potássio (em temperatura ambiente e 350 °C). Em todas as amostras tratadas em temperatura ambiente foram encontrados vários picos relacionados provavelmente à presença de caulinita, gibbsita, isoladas ou misturadas. O tratamento com potássio a 350 °C eliminou alguns picos intermediários, evidenciando a presença de caulinita e gibbsita. Nas amostras dos horizontes A e B do LV, analisadas em temperatura ambiente (com Mg e K), foram encontrados picos próximos a 1,4 nm, sugerindo a presença de algum mineral inter-estratificado, mica ou vermiculita. No entanto, é possível que esses picos sejam devidos a alguma interferência nas leituras.

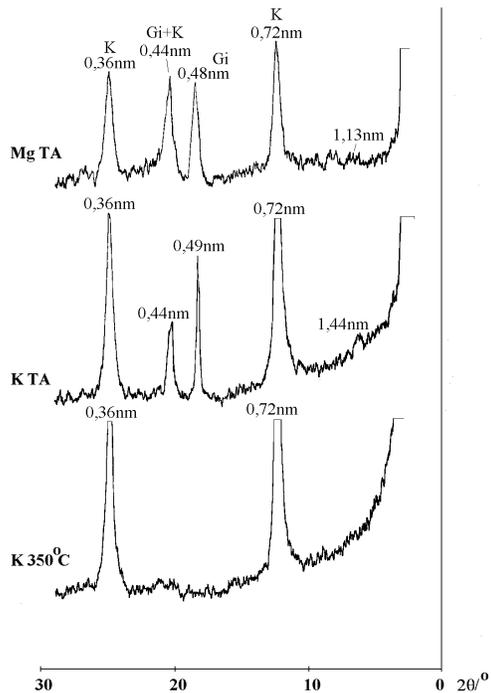
Na **tabela 8** são apresentados os resultados das análises termo-diferencial dos solos utilizados. Ambos os solos apresentaram composição caulínica-gibbsítica.

Tabela 8: Análise termo-diferencial (ATD) dos solos utilizados\*.

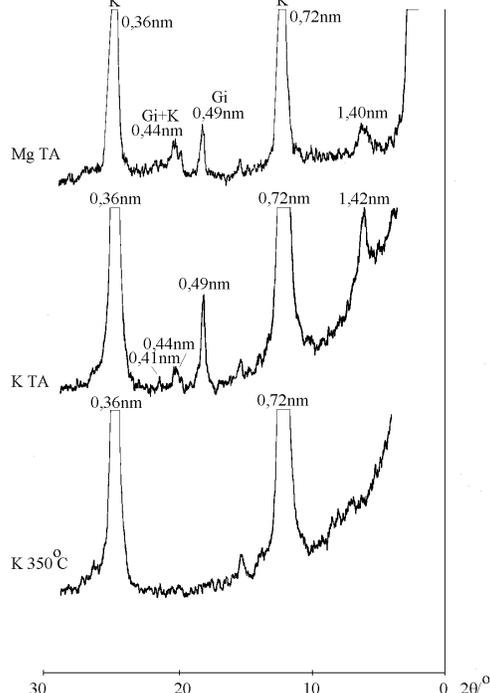
Mineral	Solos			
	LR Horizonte A	LR Horizonte B	LV horizonte A	LV Horizonte B
	..... g kg <sup>-1</sup> .....			
Caulinita	348,7	404,9	315,0	298,8
Gibbsita	189,8	223,6	97,2	101,0

\* : Análises realizadas pela ESALQ, USP - Piracicaba, SP.

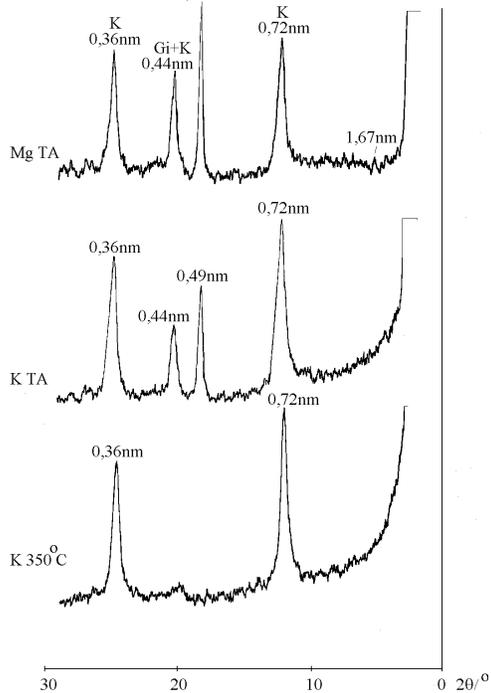
**LATOSSOLO ROXO**  
horizonte A



**LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO**  
horizonte A



**LATOSSOLO ROXO**  
horizonte B



**LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO**  
horizonte B

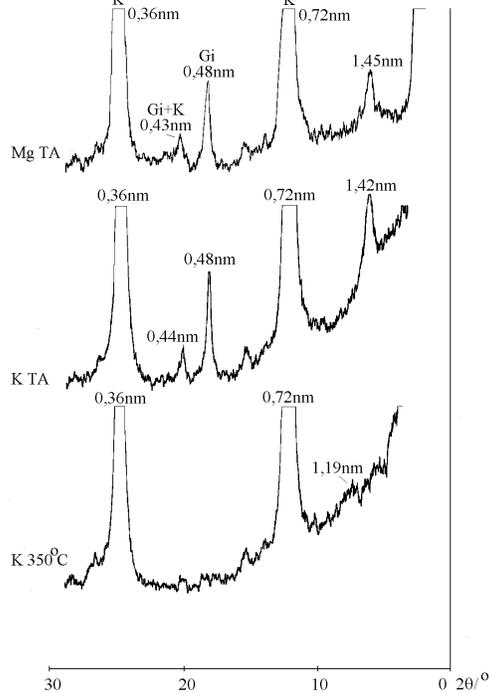


Figura 9: Difratogramas das análises de Raios-X da fração argila dos solos utilizados. Mg TA: magnésio, temperatura ambiente; K TA: potássio, temperatura ambiente; K 350°C: potássio, a 350°C. Minerais identificados: K: Caulinita; Gi: Gibsita.

## 7.2. O resíduo de curtume

Na **tabela 9** é apresentada a caracterização do resíduo de curtume coletado.

Tabela 9: Caracterização do resíduo de curtume coletado<sup>(1)</sup>.

Parâmetros:	Valores:
Índice pH <sup>(2)</sup>	7,90
Resíduo seco a 100 –110°C <sup>(2)</sup>	9,40 g L <sup>-1</sup>
Matéria orgânica total (combustão) <sup>(2)</sup>	2,89 g L <sup>-1</sup>
Carbono total (orgânico e mineral) <sup>(2)</sup>	1,61 g L <sup>-1</sup>
Resíduo mineral total <sup>(2)</sup>	6,51 g L <sup>-1</sup>
Nitrogênio total <sup>(2)</sup>	0,61 g L <sup>-1</sup>
Relação C/N (C total e N total) <sup>(2)</sup>	3/1
Fósforo (P) total <sup>(2)</sup>	0,004 g L <sup>-1</sup>
Potássio (K) <sup>(2)</sup>	0,025 g L <sup>-1</sup>
Cálcio (Ca) <sup>(2)</sup>	0,36 g L <sup>-1</sup>
Magnésio (Mg) <sup>(2)</sup>	0,08 g L <sup>-1</sup>
Enxofre (S) <sup>(2)</sup>	0,72 g L <sup>-1</sup>
Crômio (Cr)	47,2 mg L <sup>-1</sup>
Sódio (Na)	1175 mg L <sup>-1</sup>
Ferro (Fe)	1,67 mg L <sup>-1</sup>
Alumínio (Al)	0,39 mg L <sup>-1</sup>
Manganês (Mn)	0,77 mg L <sup>-1</sup>
Cobre (Cu)	1,00 mg L <sup>-1</sup>
Zinco (Zn)	1,00 mg L <sup>-1</sup>

<sup>(1)</sup> : efluente bruto, antes do tratamento; <sup>(2)</sup> : analisado pela ESALQ, USP - Piracicaba, SP

Os valores encontrados são condizentes com as variações citadas na literatura em um trabalho realizado por **SELBACH et al. (1991)**. Além do pH elevado, o resíduo apresenta teores elevados de nitrogênio e uma relação C/N baixa, características que tornariam sua utilização agrícola viável. Os resíduos de curtume têm sido utilizados em solos agrícolas como fonte de nitrogênio às plantas. Do ponto de

vista químico, sua utilização seria limitada pelas quantidades excessivas de sódio, decorrentes do tratamento das peles com produtos à base desse elemento, entre eles hidróxido de sódio e bissulfito de sódio (**GUTERRES, 1996**). **AQUINO NETO (1998)**, cultivando alfaces em vasos que receberam aplicação de lodo de curtume, constatou que o principal fator limitante ao crescimento das plantas foi o elevado teor de sais, e não o de crômio. Mesmo assim, deve ser destacada a presença desse metal pesado no resíduo, o que, por si só, justificaria a preocupação ambiental com a sua aplicação em solos agrícolas.

Alguns aspectos merecem ser destacados. Em primeiro lugar, o resíduo analisado não corresponde ao descartado pelo curtume no ambiente, tendo sido coletado imediatamente antes da primeira lagoa de decantação. Assim, obteve-se um resíduo com reduzido teor de matéria seca, com menores riscos de obstrução da tubulação do sistema de lixiviação e dos poros do solo na coluna. Além disso, adicionou-se sal de crômio ( $\text{CrCl}_3$ ) ao resíduo coletado, visando aumentar os teores originalmente presentes para  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta adição fez-se necessária para atingir a concentração determinada em experimentos prévios com lixiviação de  $\text{CrCl}_3$  como sendo a adequada para que fosse recuperado crômio no efluente.

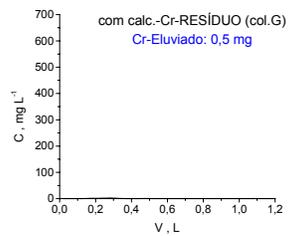
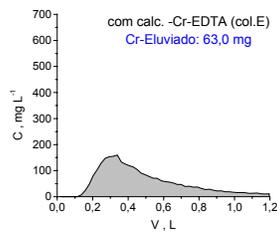
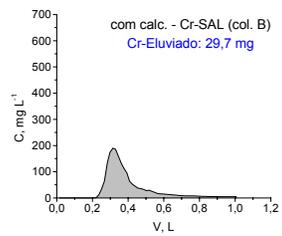
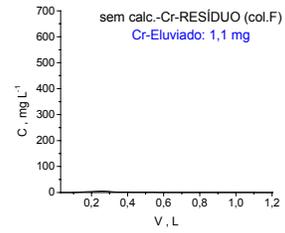
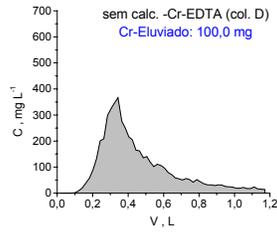
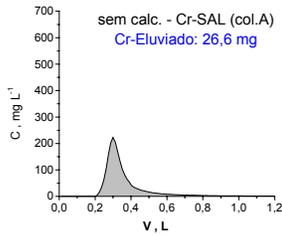
Portanto, cabe mencionar que os resultados aqui apresentados não constituem uma avaliação do resíduo descartado pelo curtume Bracol S.A. O presente trabalho não é mais do que um estudo teórico da adsorção e movimentação de crômio no solo.

### **7.3. Crômio recuperado nos efluentes das colunas de lixiviação (Cr-Eluviado)**

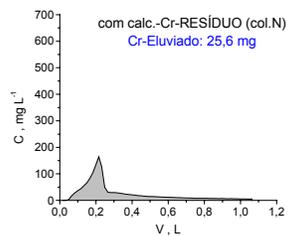
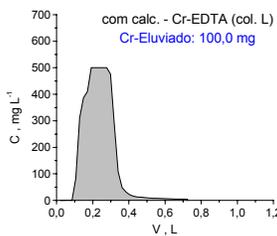
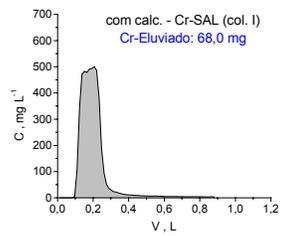
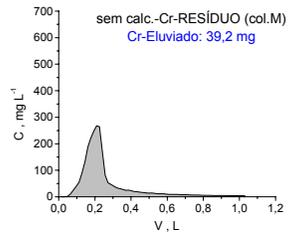
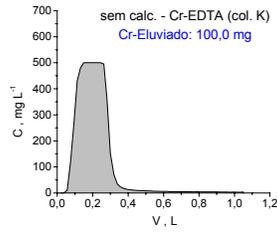
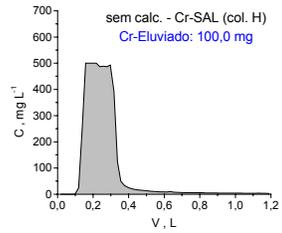
O crômio total recuperado no efluente (Cr-Eluviado) corresponde à área sob o gráfico de concentração em função do volume de pulso + solução deslocadora aplicado (**Figura 10**).

## Horizonte A

### Latossolo Roxo



### Latossolo Vermelho-Amarelo



## Horizonte B

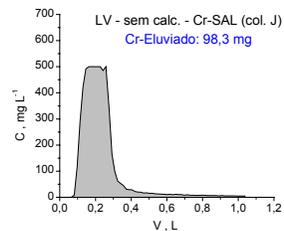
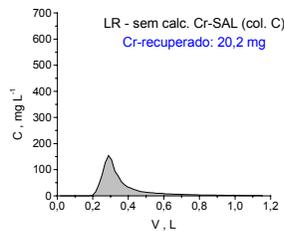


Figura 10: Quantidades totais de crômio recuperado (Cr-Eluviado) nos efluentes das colunas de lixiviação utilizadas.

As quantidades de Cr-Eluviado apresentaram desde valores quase nulos (nas colunas do LR que receberam aplicação de Cr-RESÍDUO), até valores máximos onde todo o crômio aplicado foi recuperado no efluente (nas colunas do LV com aplicação de Cr-SAL e Cr-EDTA. Para um mesmo solo, as menores eluviacões foram obtidas com a aplicação de Cr-RESÍDUO, e as maiores com Cr-EDTA. A aplicação de Cr-SAL resultou em quantidades totais eluviadas intermediárias.

A calagem conseguiu elevar o pH dos solos a valores de pH próximos a 6,0 (5,50 e 5,70 para o LR e LV respectivamente). No entanto, essa elevação do pH do solo teve influência muito pequena na eluviação do crômio. A adição de calcário teve um efeito menor ainda no LR em relação ao LV. Essa pequena influência, em uma primeira análise, contraria resultados obtidos por outros pesquisadores, segundo os quais o aumento do pH do solo favorece uma maior adsorção de crômio e, conseqüentemente, uma menor movimentação.

O efeito da matéria orgânica na eluviação do crômio foi estudado comparando-se o horizonte A com o B, que diferem principalmente quanto aos teores desse atributo. No LR, com a presença de matéria orgânica, os valores de crômio eluviado passaram de 20,2 para 26,6 mg, sugerindo que compostos solúveis da matéria orgânica estariam reagindo com o metal. Essa influência da matéria orgânica no LR poderia ser explicada pelos teores bem mais elevados de ácido fúlvico no horizonte A em relação ao B desse solo. No LV, onde os teores de ácido húmico e de ácido fúlvico nos dois horizontes não diferiram tanto como no LR, o efeito da matéria orgânica na movimentação foi menos pronunciado, o que corrobora os dados aqui encontrados. Além disso, no LV, quase todo o crômio aplicado foi recuperado (98,3 e 100% em relação ao aplicado nos horizontes A e

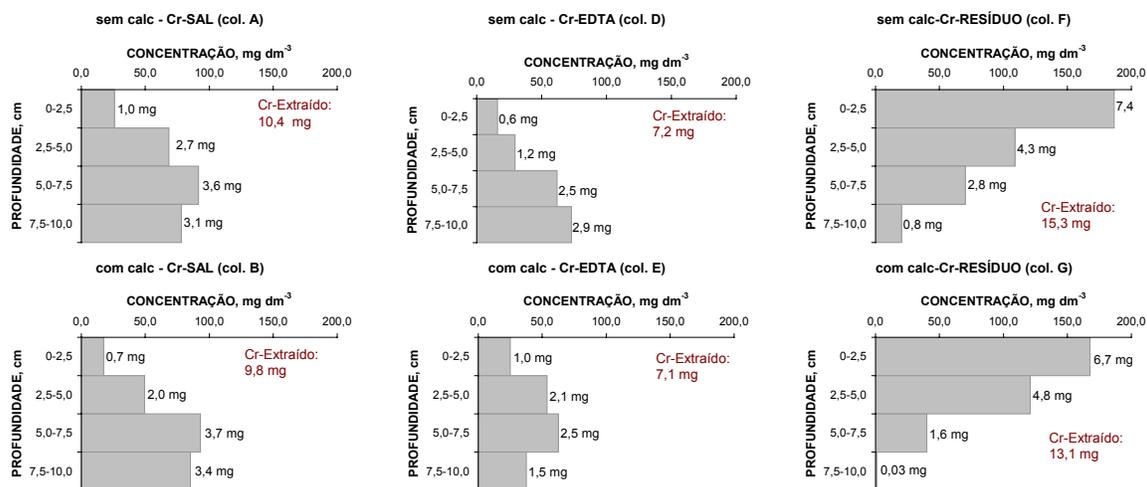
B, respectivamente), o que pode não ter permitido evidenciar a influência dos ácidos fúlvicos.

#### **7.4. Crômio extraído das colunas em diferentes profundidades após a lixiviação (Cr-Extraído)**

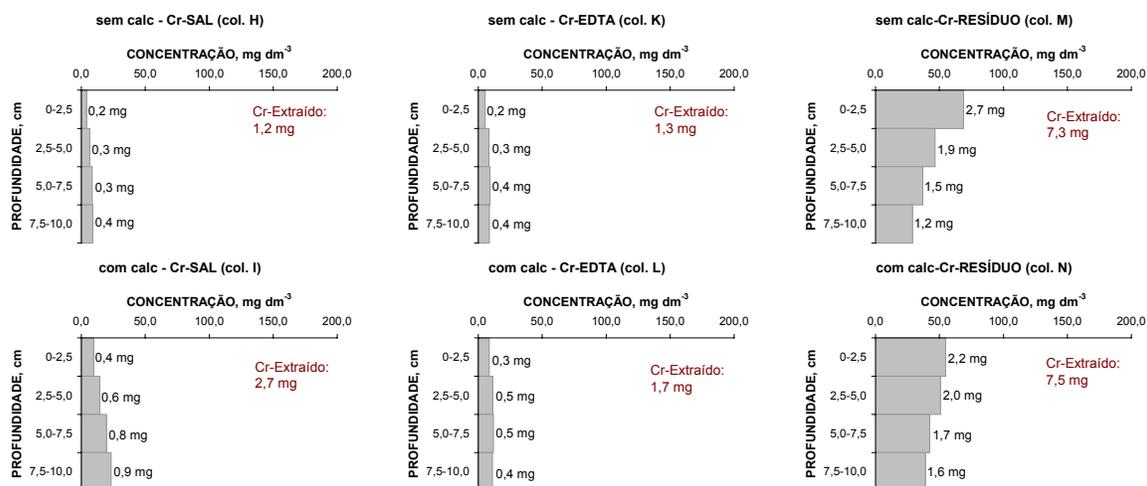
A **figura 11** apresenta o crômio extraído das colunas de lixiviação (Cr-Extraído) em diferentes profundidades após a eluviação. As quantidades extraídas nas colunas apresentaram grande variação, desde valores elevados, de 13,1 a 15,3 mg (nas colunas do LR que receberam aplicação de Cr-RESÍDUO) até valores muito pequenos, de 1,2 a 2,7 mg (nas colunas do LV que receberam aplicação de Cr-SAL e Cr-EDTA). Para um mesmo solo, as menores extrações foram obtidas com a aplicação de Cr-EDTA, e as maiores, com Cr-RESÍDUO. Nas colunas que receberam Cr-SAL, extraíram-se quantidades intermediárias. Com a aplicação de Cr-RESÍDUO no LR, a maioria do crômio foi extraído nos primeiros 5 cm, indicando que apenas pequena quantidade atingiu profundidades maiores. Tais resultados estão de acordo com a pouca recuperação observada no efluente (Cr-Eluviado) para esta coluna. Com a aplicação de Cr-RESÍDUO no LV, a extração ocorreu de maneira bem mais uniforme ao longo de todas as profundidades, decorrência da movimentação uniforme do crômio ao longo de toda a coluna. Quando se aplicou Cr-EDTA no LR, apenas pequena quantidade foi extraída nos primeiros 5 cm (25 % do total extraído), sendo que grande parte do crômio atingiu profundidades maiores. Nas colunas que receberam aplicação de Cr-EDTA no LV, foram extraídas quantidades pequenas em todas as profundidades, o que deve ter sido decorrência da grande recuperação observada no efluente. Com a aplicação de Cr-SAL, o comportamento observado foi intermediário ao das duas outras fontes.

## Horizonte A

### Latossolo Roxo



### Latossolo Vermelho-Amarelo



## Horizonte B



Figura 11: Crômio extraído em quatro diferentes profundidades com Mehlich-1 nas colunas após a lixiviação (Cr-Extraído). Os números à direita das barras indicam o total de crômio em cada camada. Os números em vermelho indicam o total de crômio extraído em cada coluna)

Um resultado importante foi obtido com a aplicação de Cr-RESÍDUO no LR, em ambos os níveis de calagem. Nesses tratamentos, a maioria do crômio foi extraída nos primeiros 5 cm (76,5 e 87,8 % do total extraído, respectivamente para os níveis sem e com calagem), mostrando a pequena movimentação através da coluna.

Outro resultado que merece destaque, diz respeito à intensa translocação nas colunas que receberam Cr-EDTA. No caso do LV, as pequenas quantidades extraídas em todas as profundidades podem ser explicadas pela forte lixiviação, onde a maioria do crômio aplicado foi recuperado no efluente. No caso do LR, a aplicação de Cr-EDTA resultou na maior translocação ao longo da coluna em relação às outras fontes. Esses resultados, em uma primeira análise, indicam que teoricamente o EDTA poderia ser uma alternativa interessante na retirada de contaminantes do solo, uma vez que provocou essa grande movimentação na coluna. No entanto, em condições práticas, quando a translocação não é desejada (pelo risco de atingir aquíferos subterrâneos), a aplicação de crômio ligado a esse complexante seria bastante preocupante.

A calagem teve influência muito pequena nas quantidades de crômio extraídas das colunas em diferentes profundidades após a lixiviação. Essa pequena influência, em uma primeira análise, diverge de resultados obtidos por outros pesquisadores, segundo os quais o aumento do pH do solo favorece uma maior adsorção de crômio e, conseqüentemente, maiores quantidades deveriam permanecer na coluna. Os resultados aqui obtidos causam certa apreensão, mostrando claramente que, sob determinadas condições (aplicação de grandes concentrações com uma velocidade de avanço do solvente elevada), a calagem

não seria uma prática agrícola eficiente no sentido de diminuir a movimentação de crômio no solo.

O efeito da matéria orgânica nas quantidades extraídas das colunas em diferentes profundidades após a lixiviação foi estudado comparando-se o horizonte A com o B, que diferiam principalmente quanto aos teores desse atributo. No LR, a presença de teores mais elevados de ácidos fúlvicos no A em relação ao B, diminuiu a quantidade de crômio extraído em diferentes profundidades, de 19,9 para 10,4 mg. Tais resultados estão de acordo com a maior quantidade de crômio recuperada para o horizonte superficial. Essa maior eluviação possivelmente é decorrente da formação de compostos solúveis entre os ácidos fúlvicos e o metal, pois o horizonte A do LR apresenta maiores teores desses compostos em relação ao B.

#### **7.5. Balanço de massa do crômio nas colunas**

Neste item, será dada ênfase às quantidades de crômio retidas na coluna após a lixiviação (Cr-Retido), ou seja, nas quantidades de crômio remanescente na coluna que não puderam ser extraídas com Mehlich-1. As maiores quantidades de Cr-Retido foram observadas nos solos que receberam Cr-RESÍDUO, sendo obtidos valores superiores a 80 e 50 % em relação ao aplicado para o LR e o LV, respectivamente (**Tabela 10**). As menores quantidades retidas foram observadas nas colunas que receberam Cr-EDTA, chegando a valores não detectáveis em alguns tratamentos. Nas colunas que receberam Cr-SAL quantidades intermediárias ficaram retidas. Comportamento semelhante foi obtido por **CUNHA et al. (1996)**, que estudaram a lixiviação de zinco na forma de sal e complexado com EDTA em solos similares aos aqui utilizados. Um resultado importante foi obtido com a aplicação de Cr-EDTA. Nesse caso, com exceção do LR que

recebeu calagem, não foi possível detectar cromo retido nas colunas (Cr-Retido). Essas quantidades não detectadas de Cr-Retido são consequência da lixiviação total do cromo, que atingiu 100 % em relação ao aplicado. A retenção de cromo foi particularmente elevada nos solos que receberam Cr-RESÍDUO, tanto para o LR como para o LV.

Tabela 10: Balanço de massa entre as quantidades de cromo eluviado, extraído e retido em relação ao aplicado na coluna.

Solo	Horizonte	Calagem	Fonte	Cr-Eluviado	Cr-Extraído	Cr-Retido
					%	
LR	A	sem	SAL	26,6	10,4	63,0
LR	A	com	SAL	29,7	9,8	60,5
LR	B	sem	SAL	20,2	19,9	59,9
LR	A	sem	EDTA	100,0	7,2	0,0
LR	A	com	EDTA	63,0	7,1	29,9
LR	A	sem	RESÍDUO	1,1	15,3	83,6
LR	A	com	RESÍDUO	0,5	13,1	86,4
LV	A	sem	SAL	100,0	1,2	0,0
LV	A	com	SAL	68,0	2,7	29,3
LV	B	sem	SAL	98,3	2,5	0,0
LV	A	sem	EDTA	100,0	1,3	0,0
LV	A	com	EDTA	100,0	1,7	0,0
LV	A	sem	RESÍDUO	39,2	7,3	53,5
LV	A	com	RESÍDUO	25,6	7,5	66,9

Cr-Eluviado: cromo recuperado no efluente; Cr-Extraído: cromo extraído do solo com Mehlich-1 após a eluviação; Cr-Retido: cromo na coluna que não pôde ser extraído com Mehlich-1

Outro aspecto que merece ser destacado refere-se às distorções no balanço de massa em algumas colunas (no LR, sem calcário, Cr-EDTA, no LV, sem calcário, Cr-SAL e no LV sem e com calcário, Cr-EDTA). Nessas colunas, a soma das quantidades de Cr-Eluviado e de Cr-Extraído foi maior do que a quantidade de cromo aplicada. Duas hipóteses são levantadas para explicar o ocorrido. A primeira delas, diz respeito ao erro na determinação da quantidade

total eluviada, Cr-Eluviado. Essa determinação corresponde à área sob o gráfico de concentração em função do volume recuperado. Portanto, pode estar havendo um erro acumulativo, decorrente dos erros parciais em cada determinação de concentração de cromo no efluente. A segunda hipótese para explicar o ocorrido, que de certa maneira complementa a anterior, pode ser decorrente da falta de exatidão na quantificação das concentrações de cromo, principalmente naquelas mais elevadas, maiores do que  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

**ALCÂNTARA (1993)**, trabalhando com disponibilidade de zinco às plantas em dez solos do Rio Grande do Sul, constatou que o extrator Mehlich-1 extrairia preferencialmente as formas trocáveis, ligadas à matéria orgânica e aos óxidos de baixa cristalinidade. Portanto, as quantidades de Cr-Retido seriam, a princípio, formas ligadas a compostos de solubilidade reduzida, como óxidos cristalinos e outras com menor solubilidade ainda, o que conferiria ao cromo forte retenção pelo solo.

## 7.6. Adsorção do cromo aos solos

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção do cromo aos solos, foram ajustadas isotermas de acordo com o modelo de Freundlich (**equação 6**). O ajuste da isoterma de adsorção foi feito com auxílio do programa computacional Microcal Origin, versão 5.0. O ajuste de isotermas de adsorção foi feito de modo a obter o coeficiente de partição  $K_F$ , necessário à estimativa do fator de retardamento  $R$ , um parâmetro importante à modelagem matemática.

As isotermas de adsorção de cromo e os coeficientes de partição  $K_F$  são apresentados na **figura 12**.

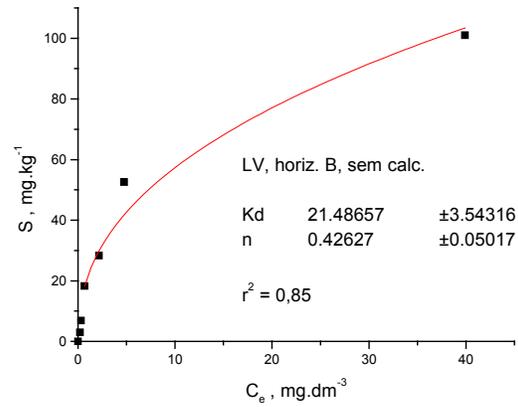
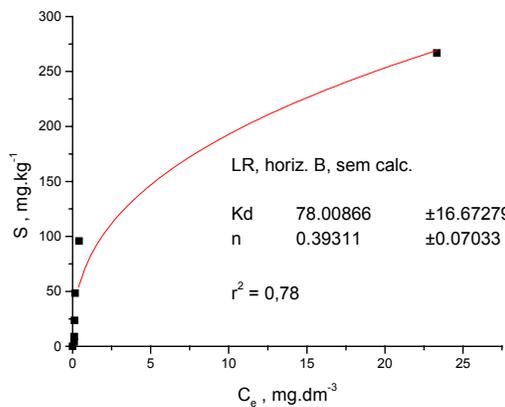
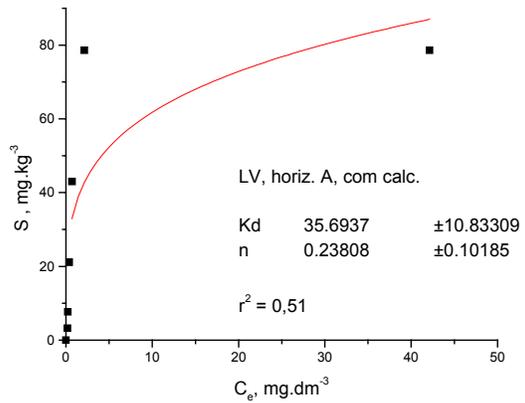
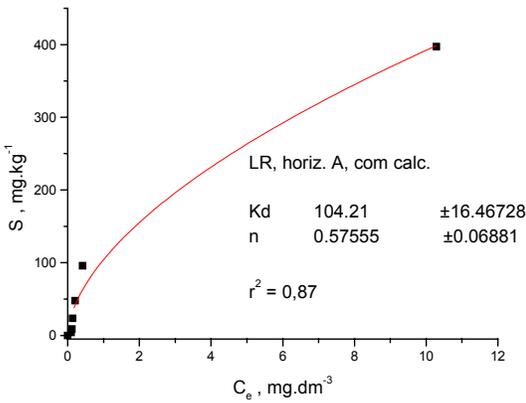
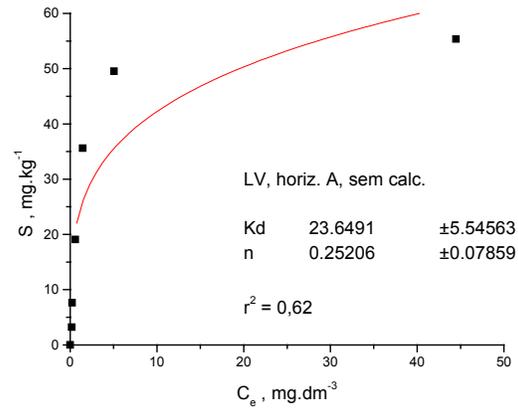
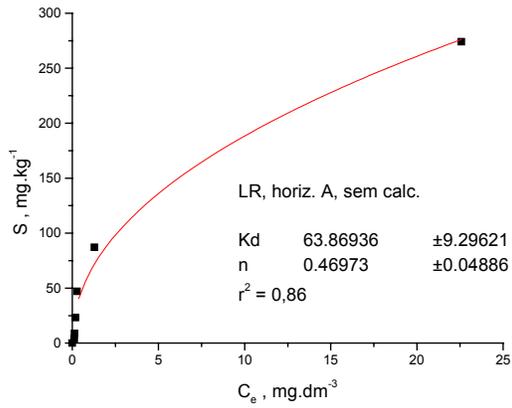


Figura 12: Isotermas de adsorção de crômio para os solos utilizados (os pontos correspondem aos dados obtidos experimentalmente, e a linha contínua ao ajuste obtido segundo o modelo de Freundlich).

De uma maneira geral, foi obtido um bom ajuste a 5 % de probabilidade entre os dados e as isotermas de adsorção ( $r^2$  variando de 0,62 a 0,86), **CUNHA et al. (1994)**, estudando adsorção de zinco em solos similares aos utilizados, verificou um bom ajuste entre os dados e as isotermas de adsorção. Tais resultados indicam que o modelo de Freundlich pode ser utilizado para descrever a adsorção do crômio nesses solos.

A utilização do coeficiente de partição  $K_F$  permite identificar a capacidade de um solo reter determinado soluto, possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Este coeficiente pode ser entendido como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida de um solo. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorptiva, maior seria o  $K_F$ . Os coeficientes de partição  $K_F$  variaram de 76,0 a 104,2  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  para o LR e de 21,5 a 35,7  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  para o LV, indicando a maior capacidade adsorptiva daquele solo. **BUCHTER et al. (1989)**, estudando a adsorção de quinze elementos em onze solos, também encontraram essa relação entre os valores de  $K_F$  e a capacidade adsorptiva dos solos. Segundo os autores, maiores quantidades de oxiânions foram retidas por solos com teores mais elevados de óxidos de ferro, alumínio e óxidos de baixa cristalinidade em relação a solos com teores reduzidos desses minerais.

A calagem dos solos também resultou em valores de  $K_F$  mais elevados. No LR e no LV, esses valores passaram de 63,7 para 104,2  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  e de 23,6 para 35,7  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Esse aumento no  $K_F$  provocado pela calagem também foi detectado por **HASSAN & GARRISSON (1996)** para o Cr(III), indicando que o aumento do pH aumentou a capacidade adsorptiva dos solos.

**JAMES & BARTLETT (1983c)**, trabalhando com adsorção e redução de crômio no solo, citam que o pH altera a quantidade de cargas positivas e negativas dos colóides do solo, especialmente da matéria orgânica e dos óxidos

de Fe(III), Al(III) e Mn(III,IV), o que explica os valores encontrados. Quando se compara o horizonte A com o B do LR, observa-se diminuição no  $K_F$  do horizonte superficial, de 76,0 para 63,9  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$ . **GAO et al. (1997)**, em estudos de adsorção, verificaram correlação entre a matéria orgânica do solo e o  $K_F$  das isotermas de Ni, Cu, Cd e Pb em pH 4,5. Em pH 6,5, encontraram correlação entre a matéria orgânica do solo e os  $K_F$  das isotermas de Ni, Cu, Zn e Cd. Para o cromo, não foi encontrada essa correlação. Os autores concluíram que a adsorção de vários elementos foi grandemente influenciada pela formação de complexos entre o metal e a matéria orgânica do solo. Os teores de ácido fúlvico no horizonte A do LR são maiores do que no horizonte B. Essa menor adsorção no horizonte A poderia ser decorrente da formação de compostos solúveis entre o cromo e o ácido fúlvico (**KING, 1988**). No LV, observa-se que eles apresentam valores muito próximos (21,5 e 23,6  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  para os horizontes A e B, respectivamente), que indicam capacidades similares de adsorção nos dois horizontes, decorrentes dos valores semelhantes de ácidos fúlvicos.

## **7.7. Parâmetros do MRTM**

### **7.7.1. Parâmetros relacionados com características físicas e de condução das colunas de lixiviação**

Alguns parâmetros importantes para a modelagem matemática foram obtidos durante a caracterização do solo e condução do experimento em colunas (**Tabela 11**). A densidade do solo  $\rho_s$  foi mantida sempre constante para um mesmo solo nas diferentes colunas, ou seja, 1,3  $\text{g cm}^{-3}$  para o LR e 1,5  $\text{g cm}^{-3}$  para o LV. Tais densidades são superiores às originalmente observadas no campo (1,2 e 1,14  $\text{g cm}^{-3}$  respectivamente). Essa maior densidade necessária para acomodar o solo na coluna provavelmente seja decorrente de alterações na estrutura originalmente encontrada no campo, ocasionada pelas operações de

preparo das amostras após a coleta (secagem e peneiramento). A densidade originalmente observada no campo para o LV apresenta-se bem abaixo da esperada para um solo pertencente a unidade de mapeamento Laranja Azeda, que seria de  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ , provavelmente por se tratar de uma área utilizada com reflorestamento.

Tabela 11: Parâmetros obtidos durante a caracterização e a condução das colunas de lixiviação (As densidades do solo  $\rho_s$  utilizadas para o acondicionamento do LR e do LV nas colunas foram  $1,3$  e  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente)

Solo	Horiz.	Calagem	Fonte Cr	$\theta$ ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ )	$q$ ( $\text{cm h}^{-1}$ )	$p$ $= V/V_0$
LR	A	sem	SAL	0,59	2,49	12,8
LR	A	com	SAL	0,59	6,58	10,7
LR	B	sem	SAL	0,47	1,95	15,3
LR	A	sem	EDTA	0,59	6,35	12,5
LR	A	com	EDTA	0,59	7,08	12,8
LR	A	sem	RESÍDUO	0,59	4,91	12,8
LR	A	com	RESÍDUO	0,59	9,00	12,8
LV	A	sem	SAL	0,44	27,44	16,9
LV	A	com	SAL	0,44	5,15	12,5
LV	B	sem	SAL	0,45	15,00	14,4
LV	A	sem	EDTA	0,44	14,10	14,9
LV	A	com	EDTA	0,44	26,81	10,3
LV	A	sem	RESÍDUO	0,44	2,52	14,6
LV	A	com	RESÍDUO	0,44	6,95	15,1

$\theta$  : umidade volumétrica ;  $q$  : taxa de avanço da solução (ou taxa de fluxo) ;  $p$  : volumes de poro, é a relação entre o volume de pulso + solução deslocadora e o volume de poros do solo

As umidades volumétricas  $\theta$  para o LR, foram de  $0,59$  e  $0,47 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  nos horizontes A e B, respectivamente. No LV, os valores foram  $0,44$  e  $0,45 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  para os horizontes A e B, respectivamente. O parâmetro  $p = V/V_0$ , corresponde ao número de volumes de poro, dado pela relação entre o volume de pulso + solução deslocadora (volume total aplicado) e o volume ocupado pelos poros na coluna.

Este último valor é obtido multiplicando-se o volume de solo na coluna, em  $\text{cm}^3$  pela porosidade, em  $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  (igual a  $\theta$ , pois a lixiviação ocorreu com o solo saturado). O número de volumes de poro é um parâmetro importante, pois é o considerado nas curvas de eluição (**AMACHER et al., 1988**).

A taxa de fluxo  $q$ , também chamada velocidade de avanço da solução, é um dos parâmetros a influenciar o deslocamento de solutos no solo. Procurou-se manter o fluxo constante para colunas de um mesmo solo, aplicando-se uma lâmina uniforme do líquido a ser percolado (pulso e solução deslocadora) de 1 cm na superfície. Entretanto, mesmo adotando-se tal procedimento, houve grande variação no fluxo entre diferentes colunas com um mesmo solo. No LR, o fluxo variou de 1,95 a 9,00  $\text{cm h}^{-1}$  e no LV de 2,52 a 27,44  $\text{cm h}^{-1}$ . Variações semelhantes foram encontradas por **CUNHA et al. (1996)** em experimentos de lixiviação de zinco em solos similares aos deste trabalho. Essa grande variação sugere que o acondicionamento do solo na coluna visando a reproduzir uma igual densidade (e porosidade total) não foi eficiente quanto à manutenção da estrutura. Ou seja, embora duas colunas diferentes com um mesmo solo tenham mesma densidade e porosidade, a organização estrutural dessas partículas, com conseqüente implicação na distribuição de macro e microporosidade deve ter sido modificada com o acondicionamento. Corrobora com tal explicação o fato de que, para um mesmo solo e fonte de cromo, as colunas que receberam calcário apresentaram um fluxo maior em relação às que não receberam calcário. Segundo **KIEHL (1979)**, a adição de cálcio ao solo (até certo limite) favoreceria maior agregação das partículas, com conseqüente alteração na macro, microporosidade e tortuosidade dos poros, o que pode explicar os resultados obtidos. **SELIM & AMACHER (1997)**, estudando a movimentação de cromo no solo, conseguiram minimizar essa diferença no fluxo, utilizando uma bomba peristáltica para aplicação de taxas constantes do afluente durante a condução da coluna.

### 7.7.2. Coeficientes de dispersão-difusão (D) e fatores de retardamento (R)

Os coeficientes de dispersão-difusão **D** e os fatores de retardamento **R** são dois parâmetros importantes à modelagem matemática de movimentação de solutos no solo (**Tabela 12**). Os dados experimentais das curvas de eluição de cloreto, necessárias à estimativa do **D**, encontram-se no **anexo I**.

Tabela 12: Coeficientes de dispersão-difusão (D) e fatores de retardamento (R) para os solos das colunas utilizadas.

Solo	Horiz.	Calagem	Fonte Cr	D (cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	R
LR	A	sem	SAL	0,47	141,75
LR	A	com	SAL	0,58	230,65
LR	B	sem	SAL	1,21	215,08
LR	A	sem	EDTA	0,80	141,75
LR	A	com	EDTA	0,82	230,65
LR	A	sem	RESÍDUO	0,79	141,75
LR	A	com	RESÍDUO	0,74	230,65
LV	A	sem	SAL	0,51	81,18
LV	A	com	SAL	0,52	122,02
LV	B	sem	SAL	0,58	72,21
LV	A	sem	EDTA	0,58	81,18
LV	A	com	EDTA	0,48	122,02
LV	A	sem	RESÍDUO	0,46	81,18
LV	A	com	RESÍDUO	0,77	122,02

Os valores de **D** para o LR e o LV variaram de 0,47 a 1,21 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> e de 0,46 a 0,77 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente. Os dados obtidos não evidenciaram uma relação nítida entre os coeficientes de dispersão-difusão e os diferentes solos, níveis de calagem, horizontes e fontes de crômio. Também não foram encontradas relações entre **D** e a velocidade de avanço da solução nos poros. Resultados semelhantes foram obtidos por **MATOS et al. (1995b)**, que lixiviaram zinco, cádmio, cobre e chumbo em amostras dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo e em dois Podzólicos Vermelhos-Amarelos com pH natural e alterado.

A mobilidade de solutos no solo tem sido associada à porosidade, à densidade e à velocidade de deslocamento da solução no solo. Vários autores verificaram que a dispersão relaciona-se com a velocidade (taxa) de avanço da solução  $q$  (NKEDI-KIZZA et al., 1983, WATSON & JONES, 1984 e SCHULIN et al., 1987). Sendo a macroporosidade o atributo físico responsável pela livre movimentação da água no solo, é de se esperar que esteja mais fortemente associada à dinâmica de solutos no mesmo. MATOS et al. (1995b) estudaram a associação entre algumas propriedades físicas do solo com os coeficientes de difusão-dispersão determinados em experimentos de lixiviação em colunas. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que a propriedade física que melhor explica a variação de  $D$  para os metais estudados é a velocidade de avanço da solução considerando como seção de escoamento a macroporosidade ( $VA_{m2} = q/(P_0 \geq 0,0490 \text{ mm})$ ), sendo portanto de grande importância em estudos de dispersão-difusão de metais no solo.

Como o fator de retardamento é um parâmetro que indiretamente expressa a capacidade do solo em reter íons, dependerá das interações entre a fase líquida e sólida que ocorram durante a percolação da solução do solo. Para o LR e o LV, os fatores de retardamento variaram de 141,75 a 230,64 e de 72,21 a 122,02, respectivamente. Os dados obtidos demonstram claramente que, para um mesmo tratamento, os fatores de retardamento foram maiores no LR em relação ao LV, refletindo a maior capacidade adsorptiva daquele solo. Essa maior capacidade adsorptiva, relacionada aos teores de argila, óxidos de ferro, alumínio e manganês seria responsável pela maior defasagem entre o avanço do solvente e o avanço do soluto no solo. O aumento do fator de retardamento  $R$  também foi observado em relação à calagem. No LR a calagem elevou o  $R$  de 141,75 para 230,65 nas colunas que receberam Cr-SAL. Já no LV, esse aumento foi de 81,18 para 122,02. Outros autores, estudando a adsorção de vários elementos em diferentes solos já haviam observado que a adsorção relaciona-se com o tipo e o pH do solo.

**MATOS et al. (1995a)** também encontraram associação entre atributos do solo relacionados à adsorção e os valores de **R. HASSAN & GARRISSON (1996)** observaram que a adsorção de diferentes metais, entre eles o Cr(III), aumenta com o aumento do pH do solo. Segundo **CAMARGO & RAIJ (1989)**, estudando a lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , detectaram que as alterações na carga líquida do solo provocadas pela modificação do pH estariam relacionadas com a movimentação dos íons no solo.

O efeito da matéria orgânica pode ser evidenciado nitidamente observando-se os teores de ácido fúlvico nos horizontes A e B dos dois solos. No LR, o fator de retardamento foi maior no horizonte B do que no horizonte A (215,08 e 141,75, respectivamente), possivelmente em decorrência do seu menor teor de ácido fúlvico. No horizonte A, o crômio deve estar interagindo com esses ácidos, formando compostos de maior solubilidade do que se estivesse reagindo com os óxidos de ferro, alumínio e manganês. No LV, onde os teores de ácido fúlvico nos dois horizontes são próximos e pequenos, esse efeito não pôde ser evidenciado. No LV, a reatividade do crômio com o solo foi maior no horizonte subsuperficial provavelmente em função dos maiores teores de óxidos de ferro, alumínio e manganês em relação ao horizonte superficial.

## **7.8. Curvas de eluição do crômio**

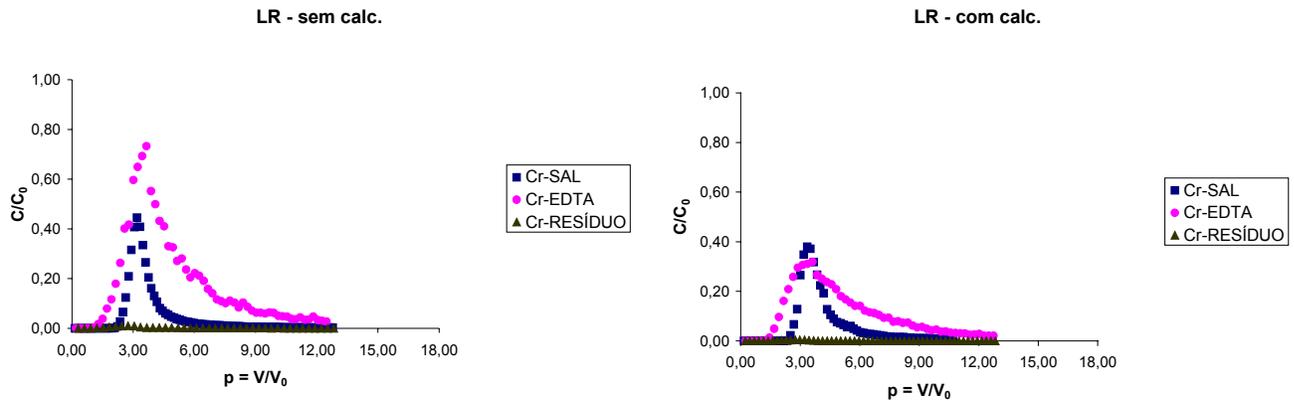
As curvas de eluição de crômio serão mostradas de maneira pouco convencional, uma vez que uma mesma curva é repetida em gráficos diferentes. Esse sistema de apresentação resultou em uma facilidade de interpretação dos dados muito superior em relação à apresentação de cada curva separadamente. Os dados experimentais necessários à construção das curvas de eluição do crômio encontram-se no **anexo II**.

A análise qualitativa foi feita observando-se o formato das curvas de eluição. Observações importantes nesse sentido dizem respeito à inclinação da curva (tanto na fase correspondente à adsorção quanto na dessorção), início da recuperação do elemento, e valor máximo de  $C/C_0$ . **MATOS (1995)** analisou qualitativamente curvas de eluição de zinco, cádmio, cobre e chumbo, utilizando tais critérios. A altura da curva de eluição, ou seja, o valor máximo de  $C/C_0$  obtido em cada curva é uma medida direta da concentração máxima de crômio recuperada no efluente. O início da recuperação do elemento no efluente, ou seja, a partir de quantos volumes de poro  $p=V/V_0$  a concentração relativa  $C/C_0$  começa a ser detectada, é uma medida da defasagem entre o avanço do solvente e o avanço do metal (soluto). As inclinações da curva nos lados esquerdo e direito fornecem informações relacionadas às taxas de adsorção e dessorção do elemento ao solo.

#### **7.8.1. Efeito das diferentes fontes nas curvas de eluição do crômio**

As curvas de eluição obtidas experimentalmente agrupadas de maneira a evidenciar o efeito das diferentes fontes de crômio para cada tratamento são apresentadas na **figura 13**. Os gráficos mostram que os valores máximos de  $C/C_0$  foram sempre menores com a aplicação de Cr-RESÍDUO em relação à aplicação de Cr-EDTA e Cr-SAL. É importante ressaltar que os valores máximos de  $C/C_0$  foram muito pequenos (quase nulos) com a aplicação de Cr-RESÍDUO no LR, em ambos os níveis de calagem. Esse resultado é importante, pois mostra a pequena recuperação do crômio aplicado sob a forma de resíduo de curtume no LR.

## LATOSSOLO ROXO



## LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

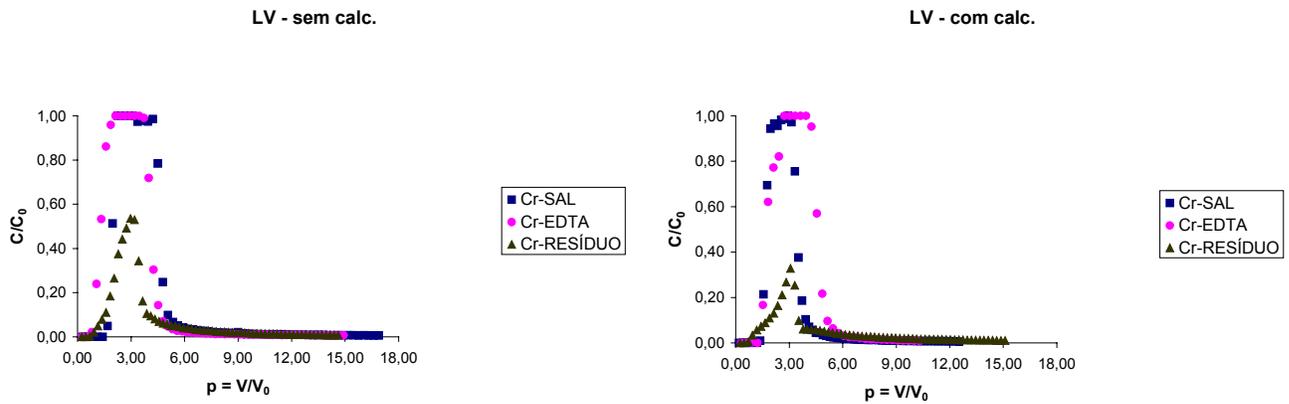


Figura 13: Curvas de eluição comparando as diferentes fontes de cromo para os horizontes A dos solos e dos níveis de calagem utilizados.

No entanto, esse resultado precisa ser interpretado cuidadosamente, pois no LV, de pequena capacidade adsorptiva em relação ao LR, também ocorreu acentuada redução nos valores máximos de  $C/C_0$  com a aplicação de Cr-RESÍDUO. **MASSCHELEYN et al. (1992)** detectaram que, entre tantos outros fatores, a adsorção do Cr(III) nos sólidos em suspensão também teria grande importância na química deste metal. **AQUINO NETO (1998)**, aplicando lodo de curtume em solos idênticos aos aqui utilizados, cita que o cromo presente em resíduo de curtume

estaria predominantemente na forma Cr(III), associada a compostos de baixa solubilidade e ligado às proteínas do tecido cutâneo, em formas complexadas que se disponibilizariam muito lentamente e em pequenas quantidades. Esse fato, indica em uma primeira análise, um menor risco de contaminação de aquíferos subterrâneos nesses solos quando o crômio aplicado provém de resíduo de curtume. Entretanto, é importante ressaltar que a eluviação do crômio foi realizada em um período de tempo curto. É provável que parte do crômio que ficou retido na coluna esteja ligada ao material particulado orgânico do resíduo. Com o decorrer do tempo, a mineralização desse material orgânico deverá liberar o crômio à solução. Esse crômio liberado, se não for adsorvido pelo solo, estará suscetível a posterior lixiviação, podendo atingir aquíferos subterrâneos. **JAMES & BARTLETT (1983b)**, estudando interações entre o crômio e sua oxidação redução e a complexação com a matéria orgânica, constataram que em condições ótimas de oxidação poderá ocorrer a lenta transformação de Cr(III) em Cr(VI), que estaria mais suscetível à movimentação no solo.

Os resultados permitiram evidenciar diferenças quanto ao início da recuperação do crômio no efluente somente com a aplicação de Cr-EDTA no LR. Nesse caso, o início da recuperação do efluente ocorreu antes do que com a aplicação das outras fontes. **CUNHA et al. (1996)** lixivaram duas formas de zinco (em solução salina e complexado com EDTA em solos semelhantes aos aqui utilizados, observando maior recuperação de zinco no solo de textura média em relação ao de textura argilosa, o que está de acordo com os resultados aqui obtidos. Segundo os autores, a maior mobilidade observada para o zinco aplicado na forma Zn-EDTA pode ser atribuída ao fato de que, ao formar um complexo estável com o EDTA, seu movimento passaria a ser condicionado pela solubilidade e reatividade do complexo formado, uma vez que o metal estaria protegido dos sítios de adsorção do solo.

Quando se observa a inclinação da curva, em qualquer lado, não é possível evidenciar diferenças marcantes com a aplicação de Cr-SAL ou de Cr-RESÍDUO. Exceção refere-se à inclinação da curva resultante da aplicação de Cr-EDTA no LR. Nesse caso, tanto a adsorção como a dessorção do crômio foram mais lentas. As menores inclinações das curvas do crômio aplicado com EDTA no LR são muito importantes do ponto de vista prático, pois estão relacionadas à taxa com que o crômio pode ser adsorvido e dessorvido pelo solo. A taxa de adsorção do crômio complexado com EDTA foi mais lenta em relação ao aplicado com sal ou resíduo, implicando maiores cuidados com a disposição desse metal no solo. Nesse caso, a adição de crômio ao solo deveria ser feita mais lentamente, diminuindo os riscos de percolação pelo perfil do solo. Entretanto, o que precisa ser destacado é a dessorção muito mais lenta de crômio aplicado com EDTA em comparação com as outras fontes, resultando uma área sob a curva maior em relação à obtida para as duas outras fontes. A área maior sob a curva representa uma maior quantidade eluviada do metal. Do ponto de vista prático, tais resultados sugerem que a descontaminação do LR poderá ser favorecida com a aplicação de EDTA. O aspecto da descontaminação de solos contaminados ainda tem recebido pouca atenção dos pesquisadores, possivelmente em função de os estudos em coluna de lixiviação serem ainda recentes e pouco explorados.

Os resultados são muito importantes, mostrando que a movimentação do crômio no perfil é grandemente influenciada pelas características do líquido contaminante. De uma maneira geral, foi possível notar que a eluviação do crômio foi maior com a aplicação de Cr-EDTA. A menor movimentação foi obtida com a aplicação de Cr-RESÍDUO, ressaltando-se que, no caso do LR, praticamente não houve eluviação. A aplicação do crômio sob a forma de Cr-SAL resultou em eluviações intermediárias. A grande eluviação do crômio quando aplicado na forma de Cr-EDTA demonstra que esse complexante aumenta os riscos de contaminação de aquíferos subterrâneos. Por outro lado, a lenta e prolongada dessorção, observada especialmente no LR, de grande capacidade adsorptiva,

sugere que o uso desse complexante poderia ser utilizado na descontaminação desses solos, desde que observados os riscos de contaminação de águas subterrâneas.

### 7.8.2. Efeito dos diferentes solos nas curvas de eluição do crômio

O efeito dos diferentes solos utilizados na eluição do crômio é apresentado na **figura 14**. Os valores máximos de crômio recuperado  $C/C_0$  foram sempre maiores no LV, indicando sua menor capacidade adsortiva quando comparado ao LR. Essa menor capacidade adsortiva pode ser devida aos menores teores de óxidos de ferro, alumínio e em especial de manganês (III,IV) daquele solo, colóides citados como envolvidos na reação e movimentação de um elemento por diversos autores (**BOHN et al., 1985, FULLER & WARRICK, 1986 e TAN, 1993**). É importante ressaltar que quando se aplicou Cr-RESÍDUO no LR, nos dois níveis de calagem, a recuperação de crômio no efluente foi próxima a zero. Tal resultado provavelmente é decorrente da adsorção do crômio aos particulados orgânicos do resíduo.

No LV foi possível observar que o início da recuperação de crômio no efluente ocorreu antes do que no LR, indicando uma menor defasagem entre o deslocamento do soluto e a solução deslocadora naquele solo. Esse resultado pode ser explicado pelos menores valores do fator de retardamento **R** encontrados para o LV. O fator de retardamento é um importante parâmetro que expressa a defasagem entre o avanço do solvente e o avanço do soluto (crômio). **MATOS et al. (1995a,b)** encontraram resultados semelhantes. Esse resultado é importante, pois está relacionado com o tempo que o crômio levará para atingir uma determinada profundidade de interesse.

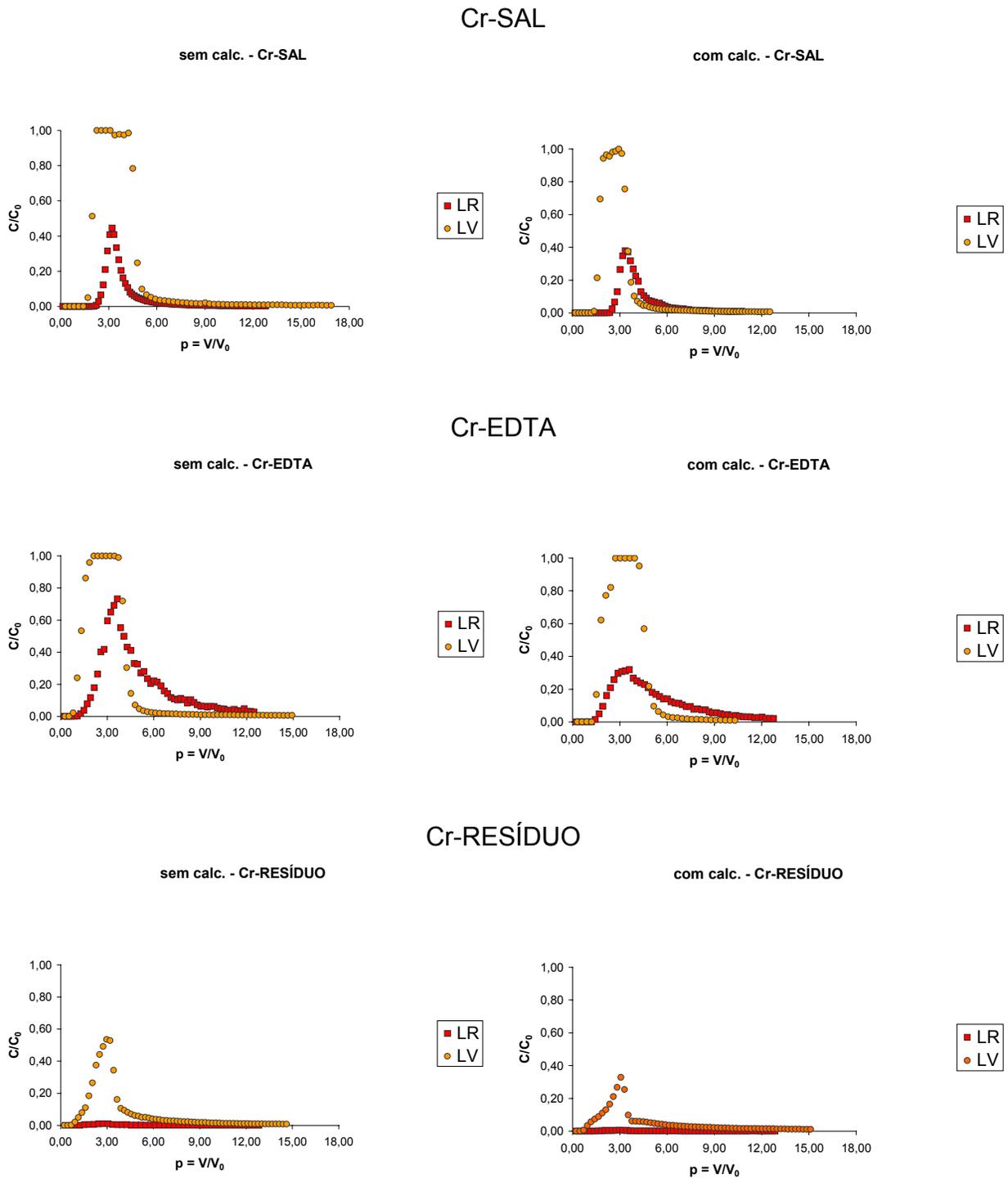


Figura 14: Curvas de eluição de crômio comparando os diferentes solos para cada nível de calagem e fonte de crômio utilizados no horizonte A.

A inclinação da curva de eluição, foi maior no LV em relação ao LR. Resultados semelhantes foram obtidos em solos similares por **CUNHA et al. (1996)** e **MATOS (1995a,b)**, mostrando que a taxa de recuperação de crômio no efluente também foi maior no solo de textura média em relação ao mais argiloso. Esse resultado é importante do ponto de vista prático, indicando que a recuperação do crômio no efluente do LV é mais rápida do que no LR, resultado de uma maior velocidade de avanço do soluto. Portanto, no LV, os riscos do crômio atingir aquíferos subterrâneos mais rapidamente seriam maiores em relação ao LR.

De maneira geral, essa maior eluição do crômio no LV em relação ao LR era esperada. Os resultados podem ser explicados pelo fato de o LR ter características que favorecem uma maior adsorção de crômio em relação ao LV. Entre essas características, podem-se citar os maiores teores de argila e de óxidos de ferro, alumínio e manganês, em especial de manganês facilmente reduzível. Esses resultados reforçam a idéia de que a disposição de um resíduo não pode ser feita utilizando-se os mesmos critérios para solos com características diferentes.

### **7.8.3. Efeito dos diferentes níveis de calagem nas curvas de eluição do crômio**

O efeito da calagem nas curvas de eluição do crômio para os diferentes tratamentos utilizados é apresentado na **figura 15**. Os gráficos mostram que os valores máximos de  $C/C_0$ , início da recuperação de crômio no efluente e inclinação da curva em ambos os lados foram muito semelhantes para quase todas as colunas. A calagem só conseguiu reduzir os valores de  $C/C_0$  máximos no LR com aplicação de Cr-EDTA e no LV com aplicação de Cr-RESÍDUO.

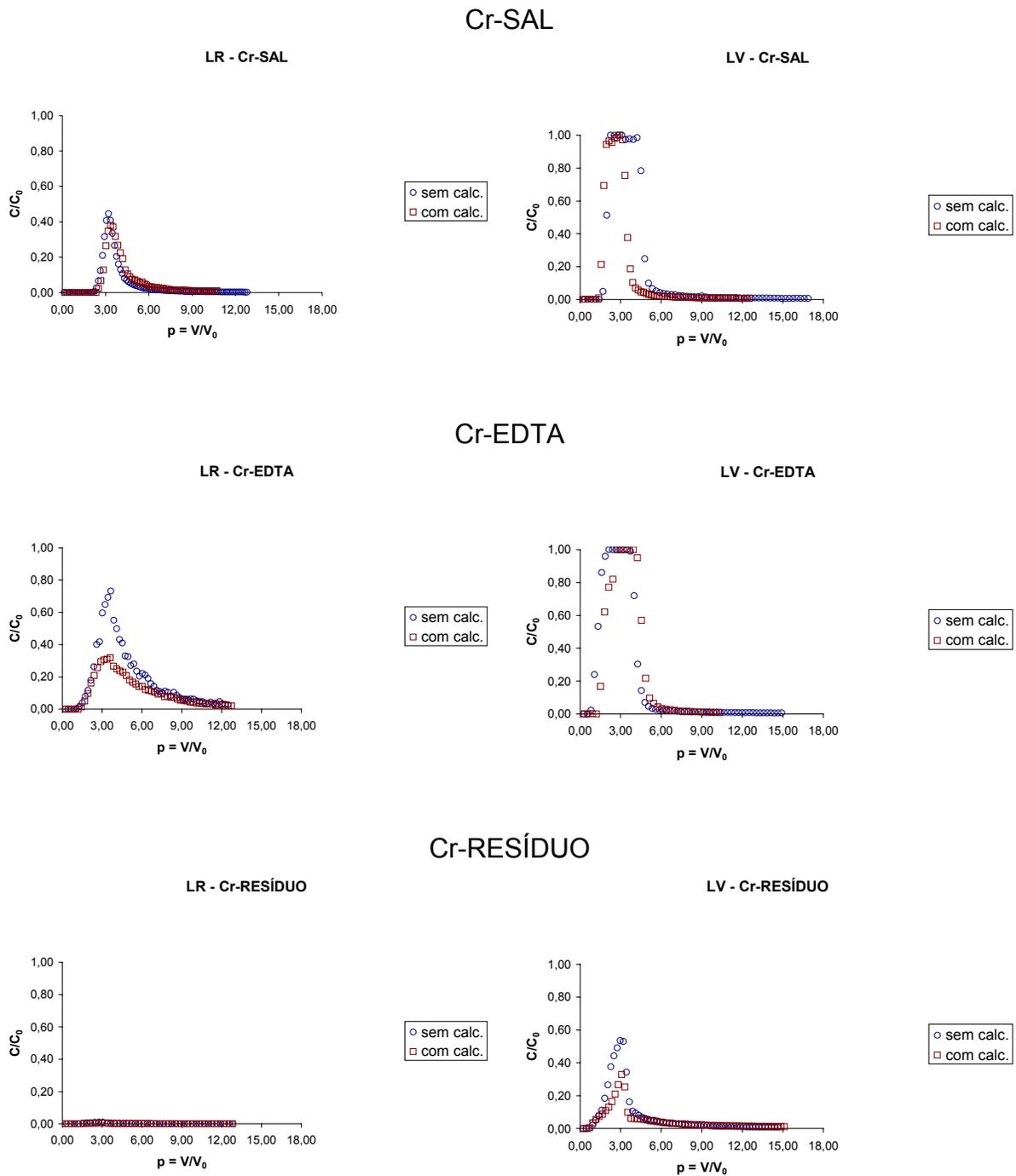


Figura 15: Curvas de eluição de crômio comparando os diferentes níveis de calagem para os solos e fontes de crômio utilizados.

O pH do solo tem importante papel na adsorção e, conseqüentemente, influiria na movimentação de crômio (**BARTLETT & JAMES, 1988**). Esses autores, trabalhando com adsorção e redução de crômio no solo, citam que o pH altera a quantidade de cargas positivas e negativas dos colóides do solo, especialmente da matéria orgânica e dos óxidos de Fe(III), Al(III) e Mn(III,IV). **CAMARGO & RAIJ (1989)**, verificaram que a alteração na carga líquida do solo, provocada pela mudança do pH, modificou a movimentação de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{SO}_4^{2-}$  em colunas de solo.

Nesse sentido, parece razoável supor que a calagem seria um procedimento eficiente no controle da eluição do crômio, principalmente considerando que os solos utilizados apresentam elevados teores de óxidos, suscetíveis a alterações de carga por modificações do pH. Contudo, isso não ocorreu. **BARROW (1978)** já havia alertado para o fato de que estudos de adsorção em condições estáticas não refletem o que acontece no campo, pois podem superestimar a retenção de metais pelo solo. Nesse sentido, os resultados reforçam a necessidade de estudar a movimentação de metais em condições dinâmicas, considerando-se o avanço da frente contaminante através do perfil do solo.

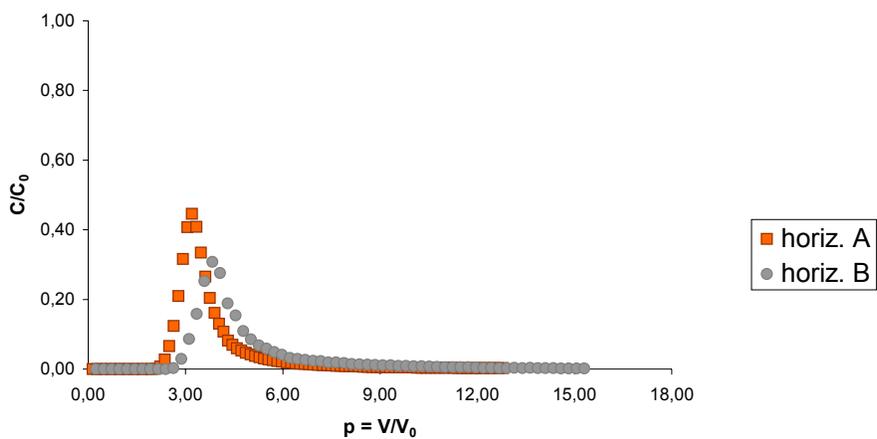
Os mecanismos propostos na literatura para explicar a influência da calagem na adsorção geralmente surgiram em experimentos de incubação, em condições de contato prolongado do líquido contaminante em agitação com o solo, onde o tempo necessário para que as reações cinéticas ocorram não constitui fator limitante. No entanto, em condições de avanço rápido de um solvente contendo altas concentrações do soluto, é possível que o tempo de contato com o solo não seja suficiente para que as reações de adsorção ocorram, o que poderia explicar os resultados aqui obtidos.

A pouca ou nenhuma influência da calagem nas curvas de eluição do crômio causa certa apreensão, indicando que essa prática agrícola não seria eficiente no sentido de minimizar a movimentação desse metal aplicado em concentrações elevadas e com elevada taxa de avanço da frente de molhamento pelo solo.

#### **7.8.4. Efeito da matéria orgânica do solo nas curvas de eluição do crômio**

No LR, observou-se que para o horizonte A (com maiores teores de ácidos fúlvicos) a concentração máxima relativa de crômio recuperada no efluente foi maior (**Figura 16**). Além disso, no horizonte A, a recuperação de crômio no efluente iniciou antes do que no horizonte B. As amostras dos horizontes A e B utilizadas apresentam pH diferentes (4,34 e 5,26, respectivamente). No entanto, conforme observado para todos outros tratamentos, o pH do solo teve pouca ou nenhuma influência na movimentação do crômio, o que permitiu comparar os horizontes A e B quanto à influência da matéria orgânica na movimentação do crômio. **GAO et al. (1997)** verificaram que a adsorção de vários metais no solo estaria relacionada com a formação de complexos entre os metais e a matéria orgânica do solo. **KING (1988)** observou que metais associados a compostos orgânicos de baixo peso molecular como o ácido fúlvico formariam compostos de maior solubilidade em relação a uma solução salina do metal. **SPOSITO et al. (1981)**, estudando o efeito de complexantes na solubilidade de metais, concluíram que os ácidos fúlvicos de elevada acidez são as substâncias orgânicas capazes de promover maior solubilização dos metais. No LV, com baixos teores de ácido fúlvico e com recuperação quase total de crômio em ambos os horizontes, tal efeito não pôde ser evidenciado.

### LR - Cr-SAL



### LV - Cr-SAL

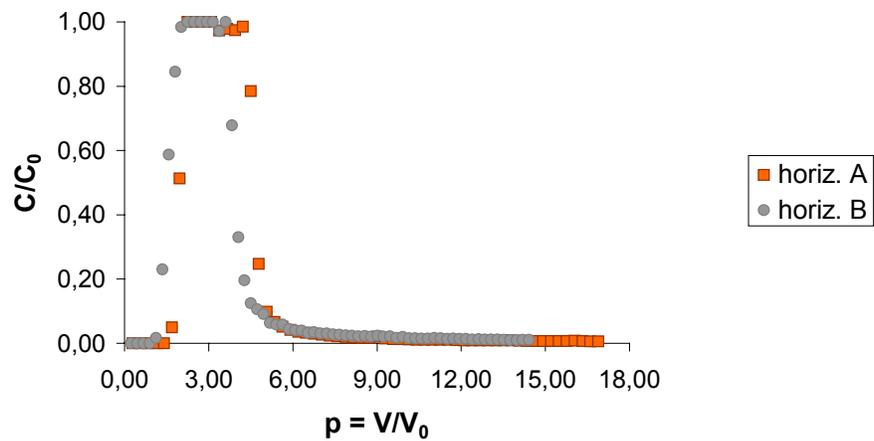


Figura 16: Curvas de eluição de crômio comparando os diferentes horizontes para os solos, utilizando como pulso Cr-SAL

#### **7.8.5. Considerações gerais sobre as curvas de eluição do cromo**

Os resultados mostraram que alguns fatores tiveram maior influência na movimentação do cromo do que outros. O primeiro deles refere-se às características do solo. No LR, com textura argilosa, maiores teores de óxidos de Fe(III), Al(III) e Mn(III,IV) em relação ao LV de textura média, observaram-se as maiores eluições de cromo. Nesse sentido, fica evidente que a disposição de contaminantes não poderia ser feita sob condições iguais em solos de características diferentes.

Considerando-se um mesmo solo, o fator que mais influenciou a movimentação foi a fonte de cromo. Esse resultado é muito importante, pois mostra que os estudos de movimentação de cromo devem considerar as características do líquido contaminante. Os resultados aqui obtidos mostraram nitidamente que o cromo aplicado na forma de Cr-RESÍDUO apresentou um comportamento completamente diferente em relação à aplicação de Cr-EDTA. Esses resultados merecem consideração, indicando claramente que estudos futuros onde se busque analisar a movimentação de metais em resíduos devem ser conduzidos utilizando-se o resíduo em questão ou, ao menos, considerar outras características que poderiam estar influenciando, e não somente a complexação com a matéria orgânica. Entre essas características do resíduo, estariam o pH, a presença de outras substâncias e de particulados orgânicos.

A influência da matéria orgânica do solo foi estudada comparando-se as curvas de eluição do cromo aplicado na forma de Cr-SAL no horizonte A e B dos solos. Observou-se diferença na movimentação entre os dois horizontes no LR, atribuída aos diferentes teores de ácidos fúlvicos. No LV, de baixos teores de ácidos fúlvicos, como a recuperação de cromo foi quase total em ambos horizontes, tal efeito não pôde ser evidenciado. Deve-se ressaltar a importância do

fracionamento da matéria orgânica do solo em estudos de movimentação de metais no solo, uma vez que os teores totais de matéria orgânica não permitiram evidenciar efeitos diferenciados nessa movimentação.

Outro aspecto muito importante, refere-se à comparação dos efeitos da calagem em relação aos efeitos da matéria orgânica (ácidos fúlvicos) na movimentação. Até recentemente, os estudos de adsorção de metais ao solo eram feitos em condições estáticas, isto é, sem considerar o avanço da frente contaminante pelo perfil. Nesses estudos, onde o contaminante era agitado um certo tempo com o solo permitindo que as reações se processassem completamente (ou quase), os resultados mostravam que o pH do solo influenciaria sobremaneira na adsorção. Com isso, os pesquisadores inferiam que também a mobilidade seria afetada. No entanto, os resultados aqui obtidos para o LR mostraram que, em condições de rápido avanço de uma frente contaminante contendo elevadas concentrações do metal, provavelmente a matéria orgânica, mais especificamente os teores de ácidos fúlvicos tiveram maior relevância do que o pH na movimentação. Atualmente, tem-se dado ênfase em sistemas de cultivo que resultem na manutenção e/ou aumento dos teores de matéria orgânica do solo, destacando-se entre eles o plantio direto. Se, concomitantemente ao aumento dos teores de matéria orgânica, houver aumento dos teores de ácido fúlvico, o crômio poderá ter sua mobilidade aumentada, elevando assim o risco de contaminação de aquíferos subterrâneos. Tais resultados, em que pese serem restritos às condições experimentais, contribuem para nortear pesquisas futuras a respeito da disposição de metais pesados no solo.

## 7.9. Aplicação do MRTM

Aplicou-se o MRTM ("multireaction and transport model") para simular a movimentação do cromo nas diferentes colunas conduzidas. Utilizou-se somente uma formulação do modelo, contendo os parâmetros  $K_F$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_S$ . Os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  foram mantidos constantes e iguais a  $0,1 \text{ h}^{-1}$  para todos os tratamentos. A utilização de uma formulação somente, deveu-se às limitações computacionais. Em trabalhos conduzidos no exterior, o ajuste dos coeficientes é feito com auxílio de programas computacionais, pelo método dos mínimos quadrados, o que facilita sobremaneira a sua obtenção. No presente trabalho, tais coeficientes foram obtidos manualmente, por tentativa, limitando assim uma exploração mais aprofundada das potencialidades do modelo. Após as simulações, calcularam-se os coeficientes de correlação ( $r$ ) entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo. Todos os  $r$  foram significativos a 1 % pelo teste t. Tais coeficientes, bem como os parâmetros utilizados encontram-se na **tabela 13**. Os coeficientes de correlação  $r$  apresentaram grande variação para os diferentes tratamentos, indo de 0,435 a 0,976. Os maiores  $r$  para o LR foram obtidos nas colunas que receberam Cr-SAL, em especial no horizonte A com calagem e no horizonte B sem calagem (iguais a 0,976 e 0,962, respectivamente). Para o LV, os maiores  $r$  foram obtidos para o horizonte B que recebem Cr-SAL e para o horizonte A sem calagem que recebeu Cr-EDTA (iguais a 0,976 e 0,962, respectivamente). Tais resultados indicam um ótimo ajuste entre os dados obtidos experimentalmente e os simulados pela formulação do modelo utilizada. No entanto, alguns tratamentos, como no LR que recebeu Cr-EDTA, tanto sem como com calagem, os coeficientes de correlação, embora sejam significativos a 1 %, (iguais a 0,435 e 0,553, respectivamente), indicam que a formulação do modelo não conseguiu descrever satisfatoriamente a movimentação do cromo. Neste caso, a significância do  $r$  deve-se ao elevado número de pontos observados em cada coluna. **SELIM et al. (1990)** trabalharam com lixiviação de Cr(VI), em

concentração aplicada  $C_0$  cinco vezes menor que a aqui utilizada e com uma taxa de fluxo  $q$  bastante inferior também, variando de 0,17 a 1,13  $\text{cm h}^{-1}$ , obtendo coeficientes de correlação variando entre 0,965 e 0,986. Esses maiores coeficientes de correlação poderiam ser devido ao melhor ajuste dos parâmetros (feito computacionalmente) de diferentes formulações do modelo. No entanto, é possível que o MRTM consiga descrever melhor a movimentação de cromo somente em alguns tipos de solos e para uma determinada faixa de valores dos parâmetros.

Tabela 13: Parâmetros utilizados no MRTM para a simulação das curvas de eluição e coeficientes de correlação.

Solo	Horiz.	Calagem	Fonte Cr	r		$K_F$ exper	$K_F$ ajust	$k_1, k_2$	$k_S$
						..... $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$ .....	.....	..... $\text{h}^{-1}$ .....	.....
LR	A	sem	SAL	0,928	**	63,9	15,0	0,1	0,35
LR	A	com	SAL	0,976	**	104,2	10,0	0,1	1,1
LR	B	sem	SAL	0,962	**	78,0	25,0	0,1	0,48
LR	A	sem	EDTA	0,435	**	63,9	6,0	0,1	0,3
LR	A	com	EDTA	0,553	**	104,2	3,0	0,1	0,97
LR	A	sem	RESÍDUO	0,943	**	63,9	2,0	0,1	4,0
LR	A	com	RESÍDUO	0,909	**	104,2	1,5	0,1	8,5
LV	A	sem	SAL	0,881	**	23,7	15,0	0,1	0,0
LV	A	com	SAL	0,846	**	35,7	10,0	0,1	0,0
LV	B	sem	SAL	0,976	**	21,5	5,0	0,1	0,0
LV	A	sem	EDTA	0,962	**	23,6	10,0	0,1	0,0
LV	A	com	EDTA	0,887	**	35,7	20,0	0,1	0,0
LV	A	sem	RESÍDUO	0,909	**	23,6	23,6	0,1	0,4
LV	A	com	RESÍDUO	0,811	**	35,7	8,0	0,1	2,0

$K_F$  exper.: obtido experimentalmente das isotermas de adsorção de cromo;  $K_F$  ajust.: obtido para ajustar as curvas simuladas às obtidas experimentalmente;  $k_1$  e  $k_2$ : mantidos constantes para todos os tratamentos; \*\*: significativo a 1 % pelo teste t.

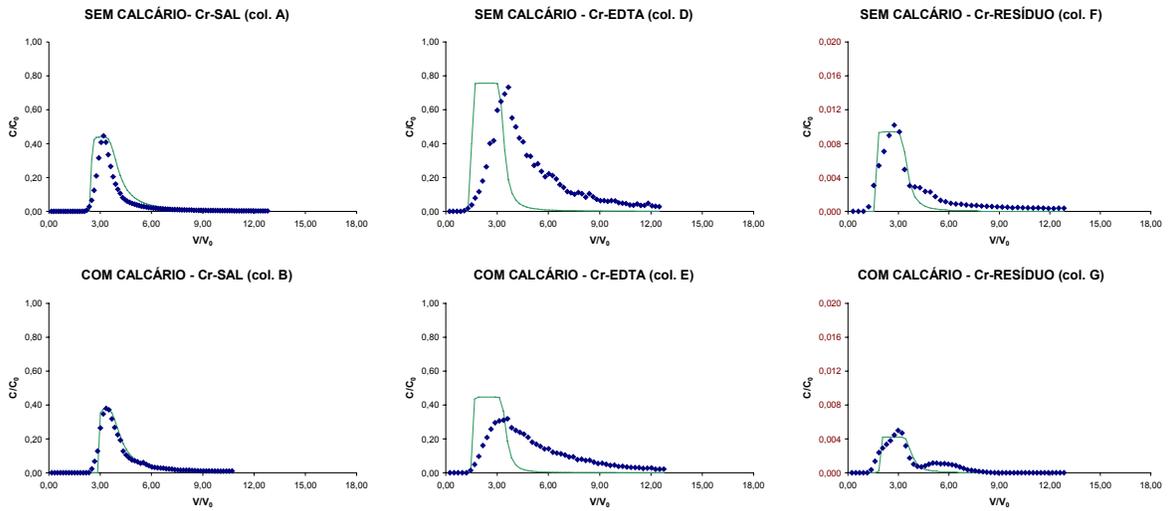
É necessário ressaltar que os coeficientes de partição  $K_F$  utilizados na simulação foram diferentes (e geralmente muito menores) para a maioria das colunas daqueles obtidos nas isotermas de adsorção (**figura 12**). **AMACHER & SELIM (1994)** também alteraram os parâmetros obtidos nos estudos de adsorção para ajustar as curvas simuladas aos dados experientais. Essa diminuição nos

valores de  $K_F$  fez-se necessária para que o início de recuperação de crômio no efluente obtido pela simulação fosse próximo ao obtido experimentalmente. Isso porque, à medida que aumenta o valor desse parâmetro, a curva inteira é deslocada para a direita e à medida que ele diminui, observa-se o deslocamento para a esquerda. Uma hipótese para explicar o ocorrido refere-se à condução dos estudos de adsorção utilizando-se somente uma solução salina de crômio (em nitrato de cálcio), sem considerar que algumas colunas receberam o soluto complexado com EDTA e outras associado a um resíduo. No entanto, essa hipótese sozinha não conseguiria explicar as diferenças entre os  $K_F$  calculados a partir das isotermas de adsorção e os utilizados na simulação nas colunas que receberam Cr-SAL. Portanto, uma segunda hipótese é a de que os  $K_F$  calculados das isotermas ( $K_F$  **exper**) foram obtidos sob condições experimentais estáticas (nos estudos de adsorção), isto é, somente agitando-se a solução contaminante com o solo, sem considerar o avanço do soluto pelo perfil do solo. Em condições dinâmicas (na coluna de lixiviação), o contato entre o adsorvente (superfície do solo) e o adsorvato (crômio) seria bem menor em relação ao obtido em condições estáticas, quando o líquido contaminante é vigorosamente agitado com o solo durante um período de tempo relativamente muito maior. Portanto, como o  $K_F$  expressa a relação entre o elemento na solução e o adsorvido, um menor contato em condições dinâmicas na coluna explicaria os menores valores desse parâmetro em relação aos obtidos experimentalmente nos estudos de adsorção. De qualquer maneira, tais resultados mostram claramente que os estudos de adsorção, ao menos nas condições em que foram realizados, foram inadequados à obtenção desse parâmetro.

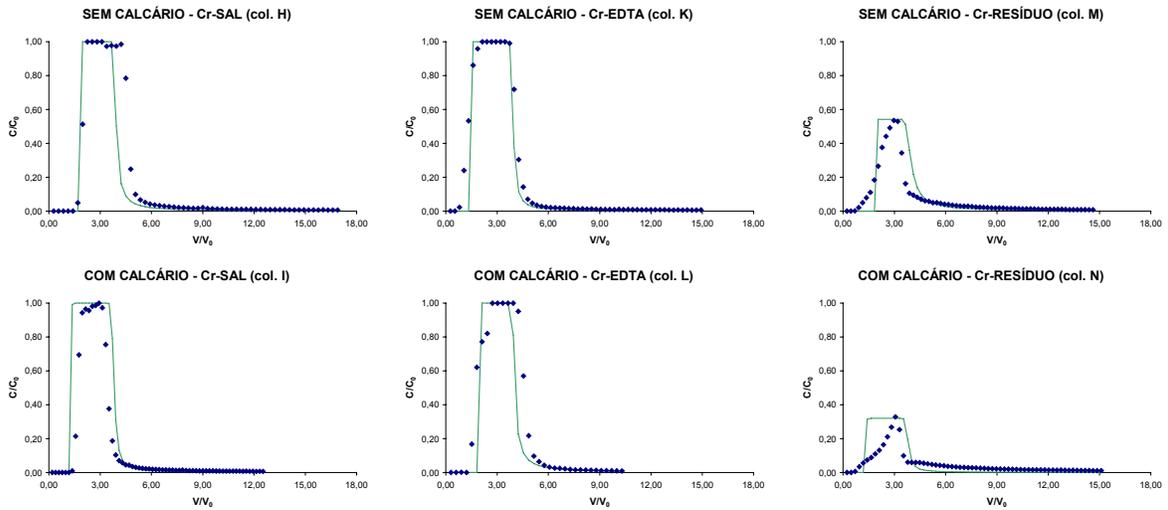
Na **figura 17** são apresentadas as curvas de eluição simuladas e as obtidas experimentalmente. A observação dos gráficos permite uma análise bem mais completa da aplicação do modelo e de seus parâmetros do que a consideração isolada dos coeficientes de correlação  $r$  apresentados na **tabela 13**.

## Horizonte A

### Latossolo Roxo



### Latossolo Vermelho-Amarelo



## Horizonte B



Figura 17: Curvas de eluição obtidas experimentalmente (pontos) e simuladas pelo MRTM (linha contínua). É importante ressaltar que a escala do eixo Y encontra-se ampliada nas colunas F e G.

Observa-se que, para o LR, houve boa coincidência entre as duas curvas (simulada e experimental) para todas as colunas que receberam aplicação de Cr-SAL. Observa-se também que no LR, a coincidência das duas curvas foi muito ruim para as colunas que receberam Cr-EDTA. No LV, essa coincidência entre as curvas experimentais e simuladas só foi ruim nas colunas que receberam Cr-RESÍDUO. É necessário destacar que o ajuste da maioria das curvas foi feito modificando-se os  $K_F$  obtidos experimentalmente nos estudos de adsorção, conforme comentado anteriormente. Algumas colunas, como as do LV com aplicação de Cr-SAL, apresentaram boa coincidência visual de formatos, mesmo tendo um  $r$  mais baixo. O menor  $r$  ocorreu devido às larguras do topos das duas curvas serem diferentes. A largura do topo é decorrência do tempo de aplicação do pulso,  $t_p$ , um parâmetro medido diretamente durante a condução dos experimentos em colunas e, portanto, não pode ser modificado no modelo. No presente trabalho, a aplicação de uma lâmina de 1 cm de líquido na superfície não conseguiu manter o fluxo perfeitamente constante durante toda a lixiviação em algumas colunas, o que poderia explicar o ocorrido. **SELIM et al. (1990)** conseguiram a manutenção de um fluxo uniforme durante toda a lixiviação utilizando uma bomba peristáltica para aplicar o pulso e a solução deslocadora.

Outro parâmetro de ajuste do modelo foi o  $k_S$ , que corresponde à taxa das reações irreversíveis entre o elemento na solução  $c$  e o elemento adsorvido irreversivelmente à fase sólida  $s_{irr}$ . Tal parâmetro determina a altura da curva, ou seja, qual o valor máximo de  $C/C_0$  atingido. Para uma mesma curva, aumentando-se o valor de  $k_S$ , obtém-se uma diminuição na concentração relativa máxima. Os resultados mostram claramente que, quando a concentração máxima relativa obtida foi igual a 1,0,  $k_S$  foi nulo.

Na aplicação do modelo, os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  foram mantidos sempre constantes e igual a  $0,1 \text{ h}^{-1}$ . No presente trabalho, a adoção de um valor constante facilitou sobremaneira a obtenção dos demais parâmetros. Em teoria,  $k_1$  e  $k_2$

deveriam ter sido ajustados individualmente para cada coluna, uma vez que expressam as taxas de reação direta e inversa entre  $c$  e  $s_1$ . Além disso, possivelmente o ajuste resultaria num valor de  $k_1$  maior do que o de  $k_2$ . No entanto, a adoção de valores constantes, embora arbitrária, não representou grande alteração nos formatos das curvas. Em simulações prévias, observou-se uma pequena (às vezes imperceptível) alteração no formato de diversas curvas com a variação desses parâmetros numa faixa de valores de 0,1 a 50,0  $h^{-1}$ .

Nas colunas do LR que receberam aplicação de Cr-EDTA e Cr-RESÍDUO, e do LV que receberam Cr-RESÍDUO, as curvas simuladas pelo modelo e as obtidas experimentalmente não se ajustaram visualmente (embora o  $r$  tenha sido significativo). Ou seja, nessas colunas, o modelo não conseguiu descrever a movimentação do cromo. Em todas essas curvas, observou-se que a formulação utilizada do modelo não foi capaz de ajustar principalmente a inclinação do lado ascendente da curva, relativo à adsorção (lado esquerdo). Simulações prévias mostraram que a inclinação da curva simulada poderia ser alterada modificando-se os valores do coeficiente de dispersão-difusão  $D$ . No entanto, esse parâmetro foi obtido experimentalmente e, portanto, não poderia ser alterado. Esse coeficiente foi calculado de acordo com metodologia utilizada por **SELIM et al. (1990)**, **AMACHER & SELIM (1994)** e **MA & SELIM (1997)**. Todos esses autores aplicaram previamente um pulso de uma solução salina de cloreto (em nitrato de cálcio) para obtenção do  $D$ . Ou seja, esse coeficiente foi estimado considerando-se como solvente uma solução diluída de nitrato de cálcio. Para as colunas aqui utilizadas com aplicação de Cr-SAL, os valores de  $D$  utilizados mostraram-se adequados à obtenção de um bom ajuste das curvas. No entanto, com exceção do LV que recebeu Cr-EDTA, nas demais colunas que receberam Cr-EDTA e Cr-RESÍDUO o ajuste foi insatisfatório. Nesses casos, simulações com valores diferentes dos obtidos experimentalmente para  $D$  melhoraram o ajuste. Tais resultados sugerem que, em estudos futuros, o pulso de cloreto deverá considerar também as características do solvente do contaminante a ser aplicado.

## 7.10. Exemplo de simulação da movimentação do crômio ao longo do perfil

A comparação entre a curva de eluição simulada pelo modelo e a obtida experimentalmente tem como propósito principal avaliar se o modelo consegue ou não descrever a movimentação do soluto no solo. A obtenção de um bom ajuste significa que o modelo, ao menos em teoria, pode ser utilizado na predição da movimentação do soluto. Ou seja, o objetivo final do modelo não é a obtenção das curvas de eluição, mas prever a movimentação do soluto no solo. O modelo pode ser utilizado para determinar o tempo necessário para que uma solução com uma dada concentração atinja uma certa profundidade ou para calcular a concentração do elemento em um dado tempo e profundidade, conhecendo-se a concentração no líquido de entrada (pulso aplicado).

Nesse sentido, selecionaram-se duas colunas com ótimo ajuste para simular a movimentação do crômio no perfil em um determinado tempo. As colunas selecionadas foram as do horizonte B do LR e do LV, que receberam Cr-SAL (colunas C e J). Os coeficientes de correlação foram respectivamente 0,962 e 0,976. O tempo selecionado para simulação foi de 7,07 e 1,71 h depois do início da aplicação do pulso para as duas colunas. Esse tempo correspondeu a 1 h após o término da aplicação do pulso em cada coluna. O tempo escolhido, embora arbitrário, procura exemplificar uma situação que poderia ser observada no campo, em condições reais de aplicação de um contaminante. Esse tempo corresponderia, na prática, à simulação da movimentação do crômio no solo uma hora após a aplicação da fonte contaminante contendo crômio. Os resultados dessa simulação para as duas colunas encontram-se nas **tabelas 14 e 15**, respectivamente.

Tabela 14: Concentrações de cromo simuladas pelo MRTM na coluna 1 h após a aplicação de um pulso de Cr-SAL no horizonte B do LR utilizado.

Profundid. z cm	Conc. Solução c mg L <sup>-1</sup>	Adsorvido Equilíbrio S <sub>e</sub> ..... mg kg <sup>-1</sup> .....	Adsorvido Fase 1 S <sub>1</sub> ..... mg kg <sup>-1</sup> .....	Adsorvido irrevers. S <sub>irr</sub> ..... mg kg <sup>-1</sup> .....	Total adsorv. S
0,00	16,5	75,2	0,185	512,8	588,3
0,25	28,3	93,0	0,185	499,5	592,7
0,50	43,1	109,8	0,185	483,9	593,9
0,75	60,8	125,7	0,185	467,1	592,9
1,00	81,2	140,8	0,185	449,5	590,5
1,25	104,1	155,3	0,185	431,6	587,1
1,50	129,0	168,9	0,185	413,4	582,5
1,75	155,0	181,5	0,185	395,1	576,8
2,00	181,1	193,0	0,185	376,6	569,8
2,25	206,4	203,2	0,185	358,2	561,5
2,50	229,6	211,9	0,182	339,8	551,8
2,75	249,7	219,0	0,176	321,5	540,6
3,00	266,0	224,5	0,175	303,4	528,0
3,25	278,1	228,4	0,171	285,6	514,2
3,50	285,9	230,9	0,166	268,2	499,3
3,75	289,7	232,1	0,165	251,2	483,5
4,00	290,1	232,3	0,164	234,7	467,1
4,25	287,9	231,6	0,162	218,6	450,4
4,50	283,6	230,2	0,156	203,2	433,5
4,75	278,0	228,4	0,155	188,2	416,8
5,00	271,6	226,3	0,153	173,9	400,3
5,25	264,7	224,0	0,149	160,0	384,2
5,50	257,6	221,7	0,142	146,7	368,5
5,75	250,6	219,3	0,141	133,9	353,3
6,00	243,6	216,9	0,139	121,6	338,6
6,25	236,8	214,4	0,137	109,8	324,3
6,50	230,1	212,0	0,134	98,4	310,6
6,75	223,6	209,7	0,132	87,5	297,3
7,00	217,2	207,3	0,128	77,0	284,5
7,25	211,0	204,9	0,123	67,0	272,1
7,50	204,7	202,5	0,121	57,4	260,0
7,75	198,4	200,1	0,116	48,2	248,3
8,00	191,7	197,4	0,110	39,4	236,8
8,25	184,1	194,2	0,109	31,0	225,3
8,50	174,4	190,1	0,106	23,1	213,3
8,75	160,4	184,0	0,100	15,8	199,9
9,00	138,2	173,6	0,098	9,3	182,9
9,25	101,4	153,6	0,093	4,0	157,8
9,50	43,3	110,0	0,087	0,8	110,9
9,75	1,6	29,8	0,086	0,0	29,9
10,00	1,6	29,8	0,086	0,0	29,9

Tabela 15: Concentrações de cromo simuladas na coluna 1 h após a aplicação de um pulso de Cr-SAL no horizonte B do LV utilizado, considerando  $s_{irr} = 0$

Profundid. z	Conc. Solução c	Adsorvido Equilíbrio $s_e$	Adsorvido Fase 1 $s_1$	Total adsorv. S
cm	mg L <sup>-1</sup>	..... mg kg <sup>-1</sup> .....		
0,00	0,00	0,15	0,048	0,2
0,25	0,01	0,65	0,047	0,7
0,50	0,02	1,04	0,047	1,1
0,75	0,05	1,38	0,047	1,4
1,00	0,08	1,69	0,047	1,7
1,25	0,12	2,00	0,046	2,0
1,50	0,16	2,29	0,046	2,3
1,75	0,21	2,57	0,046	2,6
2,00	0,27	2,85	0,045	2,9
2,25	0,33	3,12	0,045	3,2
2,50	0,40	3,39	0,045	3,4
2,75	0,48	3,65	0,045	3,7
3,00	0,56	3,91	0,044	4,0
3,25	0,66	4,18	0,044	4,2
3,50	0,76	4,44	0,044	4,5
3,75	0,86	4,69	0,043	4,7
4,00	0,98	4,95	0,043	5,0
4,25	1,10	5,21	0,043	5,3
4,50	1,23	5,47	0,042	5,5
4,75	1,38	5,73	0,042	5,8
5,00	1,53	5,99	0,042	6,0
5,25	1,69	6,25	0,042	6,3
5,50	1,86	6,51	0,041	6,5
5,75	2,03	6,77	0,041	6,8
6,00	2,23	7,03	0,041	7,1
6,25	2,43	7,30	0,040	7,3
6,50	2,64	7,56	0,040	7,6
6,75	2,86	7,83	0,040	7,9
7,00	3,10	8,10	0,039	8,1
7,25	3,35	8,37	0,039	8,4
7,50	3,61	8,65	0,039	8,7
7,75	3,89	8,92	0,038	9,0
8,00	4,18	9,20	0,038	9,2
8,25	4,49	9,48	0,038	9,5
8,50	4,81	9,77	0,038	9,8
8,75	5,15	10,05	0,037	10,1
9,00	5,50	10,34	0,037	10,4
9,25	5,88	10,64	0,037	10,7
9,50	6,27	10,93	0,036	11,0
9,75	6,68	11,23	0,036	11,3
10,00	7,08	11,52	0,036	11,6

O modelo simulou as quantidades de crômio na solução  $c$ , as adsorvidas nas fases sólidas  $s_e$ ,  $s_1$ ,  $s_{irr}$  e o total adsorvido  $S$  em incrementos de 0,25 cm de profundidade. Observou-se que grande parte do crômio aplicado no LR ainda permaneceu no solo após 1 h da aplicação do pulso. Uma parte encontra-se adsorvida irreversivelmente, o que poderia representar menor risco de movimentação desse metal. No entanto, em profundidade próxima aos 5 cm, foram encontradas concentrações elevadas na solução, ao redor de  $280 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse crômio na solução está, a princípio, disponível para ser deslocado a maiores profundidades com a aplicação de mais solução deslocadora (no campo, seria pela água da chuva). Já no LV, as pequenas quantidades, tanto na solução como adsorvidas indicam que o crômio já foi quase totalmente lixiviado do perfil. A simulação do modelo indica que não existe crômio associado à fase irreversível do solo, de difícil lixiviação. Ou seja, praticamente todo o crômio aplicado já atingiu profundidades superiores a 10 cm. Esse comportamento do crômio em solução pode ser visualizado na **figura 18**. O monitoramento dos teores de crômio em solução é muito importante do ponto de vista prático, pois indica a quantidade prontamente disponível ao deslocamento, tanto pela aplicação de uma solução deslocadora como pela água da chuva ou de irrigação.

Até a presente data, nas condições brasileiras, os estudos de lixiviação de metais utilizando a teoria do deslocamento miscível são escassos. As simulações aqui apresentadas são provenientes de uma aplicação exploratória desse modelo. A aplicação de somente uma formulação do modelo possibilitou avaliar uma pequena parcela de sua capacidade para prever a movimentação de crômio nos solos estudados. Mesmo assim, os resultados obtidos sugerem que se trata de uma metodologia promissora na predição do deslocamento de metais pesados e, que por isso, deverá merecer atenção por parte dos pesquisadores e dos órgãos relacionados com a proteção do ambiente.

**Concentração de crômio na solução  
após 1 h da aplicação do pulso  
(simulação)**

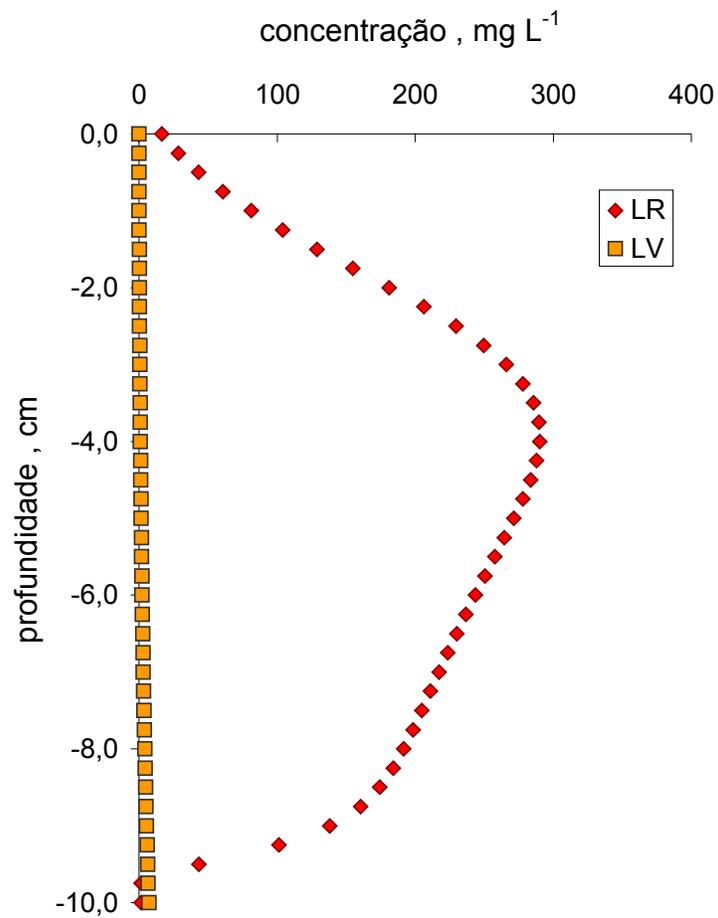


Figura 18: Simulação das concentrações de crômio na solução em profundidade nos horizontes B do LR e do LV (colunas C e J) após 1 h da aplicação de um pulso de Cr-SAL

## 8. CONCLUSÕES

1. A eluição do cromo foi influenciada pelos atributos dos solos utilizados, sendo maior no LV em comparação com o LR, indicando maiores cuidados com a aplicação de fontes de cromo naquele solo. Nesse sentido, aplicações de fontes contendo cromo devem necessariamente considerar as características do solo receptor.
2. A eluição do cromo em um mesmo solo foi nitidamente influenciada pela fonte de cromo. As maiores eluições foram observadas com a aplicação de Cr-EDTA, e as menores com Cr-RESÍDUO. A aplicação de Cr-SAL propiciou um comportamento intermediário. Tais resultados mostram que aplicações de fontes de cromo no solo devem considerar as características do líquido contaminante. Esta recomendação aplica-se também a estudos sobre a movimentação de cromo no solo, tendo em vista que a complexação do cromo com EDTA, muito utilizada para imitar o resíduo, não conseguiu reproduzir o comportamento do metal quando presente em resíduo de curtume.
3. A calagem do solo, em que pese ter elevado o pH do LR e do LV para 5,5 e 5,7, respectivamente, teve pouca ou nenhuma influência na diminuição da eluição do cromo. Tal resultado causa certa apreensão, pois a calagem, em que pese aumentar a capacidade adsorviva do solo, não se mostrou como prática eficiente no sentido de diminuir a mobilidade do cromo aplicado em

elevada concentração e sob condições de rápido avanço do líquido contaminante.

4. Houve diferenças na movimentação entre os dois horizontes somente no LR. Nesse solo, a movimentação foi maior no horizonte superficial em relação ao subsuperficial, possivelmente pela formação de compostos solúveis entre o crômio e o ácido fúlvico presente na matéria orgânica. Esse resultado deve ser visto com muita atenção, pois, atualmente, tem-se dado ênfase às práticas de preparo e de manejo do solo conservacionistas (como o plantio direto, por exemplo), que visam manter ou aumentar os teores de matéria orgânica. Se, concomitantemente aos aumentos dos teores de matéria orgânica, ocorrerem incrementos nos teores de ácidos fúlvicos, a eluviação do crômio poderá ser favorecida, aumentando assim os riscos de contaminação dos aquíferos subterrâneos.
  
5. A aplicação exploratória do MRTM resultou em bom ajuste entre as curvas de eluição simuladas e as obtidas experimentalmente em algumas das colunas estudadas. Tais resultados indicam que o MRTM poderá se tornar uma ferramenta promissora na quantificação da movimentação de crômio no solo, havendo, contudo, necessidade da realização de mais estudos.

## 9. LITERATURA CITADA

- ABDELSAMAD, H.; WATSON, P.R. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Applied Surface Science*, v. 108, n.3, p.371-377. 1997.
- AIDE, M.T.; CUMMINGS, M.F. The influence of pH and phosphorus on the adsorption of chromium (VI) on boehmite. *Soil Sci.*, v.162, n.8, p.599-603. 1997.
- ALCÂNTARA, M.A.K. de. *Formas e disponibilidade de zinco às plantas em solos arenosos do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1993. 113 p. (Dissertação M.S.).
- AMACHER, M.C.; SELIM, H.M. Mathematical models to evaluate retention and transport of chromium(VI) in soil. *Ecological modeling*, v. 74, p. 205-230, 1994.
- AMACHER, M.C.; SELIM, H.M.; ISKANDAR, I.K. Kinetics of chromium(VI) and cadmium retention in soils; a nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 52, 398-408, 1988.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. *Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico-vermelho-amarelo*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1993. 163p. (Tese D.S.)
- AMOOZEGARD-FARD, A.; FÜLLER, W.H.; WARRICK, A.W. An approach to predicting the movement of selected pollution metals in soils. *J. Environ. Qual.*, v.13, n.2, p.290-297, 1984.
- AQUINO NETO, V. de. *Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de curtume*. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, 1998. 111 p. (Dissertação M.S.)

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. *Guia brasileiro do couro*. Rio Grande do Sul: ABQTIC, 1995. 86p.
- BARROW, N.J. The description of phosphorus adsorption curves. *J. Soil Sci.*, v.29, p.447-462, 1978.
- BARTLETT, R.J. Chromium redox mechanisms in soils: should we worry about Cr(VI)? In: CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P. *Chromium environmental issues*. Milano: FrancoAngeli, 1997. p.1-20.
- BARTLETT, R.J.; JAMES, B.R. Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: NRIAGU, J.A.; NIEBOER, F. (ed.). *Chromium in the natural and human environments*. New York: John Wiley and Sons, 1988. Cap. 10, p.267-304.
- BARTLETT, R.J., KIMBLE, J.M. Behaviour of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *J. Environ. Qual.*, v.5., p.383-386, 1976.
- BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement. II: Behaviour of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.26, n.2, p.125-128, 1962.
- BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement. V: Exchange process. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.27, p.623-627, 1963.
- BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Chloride-36 diffusion during stable and unstable flow through glass beads. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.28, n.5, p.591-595, 1964.
- BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. *Soil Chemistry*. New York: John Wiley. 1985. 341 p.
- BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB. 1979. cap. 11: Curtumes. p.233-278.
- BRESSLER, E., LAWFER, A. Anion exclusion and coupling effects on nonsteady transport through unsaturated soils. II: Laboratory and numerical experiments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.38, p.213-218, 1974.
- BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soil Sci.*, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

- CAMARGO, O.A. de. *Análise de um modelo envolvendo cinética e equilíbrio para estudo do movimento do fósforo no solo*. Campinas: Instituto Agronômico, 1980. 29p. (Boletim técnico n.66).
- CAMARGO, O.A. de; BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Transport of inorganic phosphorous in an Alfissol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.43, p.884-890. 1979.
- CAMARGO, O.A. de; van RAIJ, B. Movimento do gesso em amostras de latossolos com diferentes propriedades eletroquímicas. *R. bras. Ci. Solo*, v. 13, p.275-280, 1989.
- CAMARGO, O.A. de; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim técnico n.106).
- CAMPOS, T.M.; ELBACHÁ, A.T. Avaliação do fator de retardamento por adsorção no transporte de zinco em solos argilosos. In: SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS-REGEO'91, Rio de Janeiro, 1991. Anais... Rio de Janeiro, 1991. p.271-282.
- CAREY, P.L.; McLAREN, R.G; CAMERON, K.C.; SEDCOLE, J.R. Leaching of copper, chromium, and arsenic through some free-draining New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*, v.34, n.4, p.583-597. 1996.
- CARY, E.E., ALLAWAY, W.H., OLSON, O.E. Control of the chromium concentrations in food plants. I. Absorption and translocation of chromium in plants. *J. Agric. Food Chem.*, v.25, p.300-304, 1977.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. *Introdução ao controle de poluição ambiental*. São Paulo: CETESB, 1992. 201p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. *Resíduos sólidos industriais*. 2.ed. São Paulo: CETESB, 1993. 234p.
- COREY, J.C.; NIELSEN, D.R.; KIRKHAM, D. Miscible displacement of nitrate through soil columns. *Soil Sci. Amer. Proc.*, v.31, n.4, p.497-501, 1967.
- CUNHA, R.C. de A.; CAMARGO, O.A. de; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. *R. bras. Ci. Solo*, v.18, n.1, p.15-20, 1994.

- CUNHA, R.C. de A.; CAMARGO, O.A. de; KINJO, T. Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizonte superficial de um podzóico e de um latossolo. *R. bras. Ci. Solo*, v.20, n.3, p.371-378, 1996.
- DEFELIPO, B.V., NOGUEIRA, A.V., LOURES, E.G., ALVAREZ, V.H. Eficiência agronômica do lodo de esgoto proveniente de uma indústria siderúrgica. *R. bras. Ci. Solo*, v.15, p.389-393, 1991.
- DE JONG, E. The movement of sewage effluent through soil columns: the major ions (Na, Ca, Mg, Cl and SO<sub>4</sub>). *J. Environ. Qual.*, v. 7, n. 1, p.133-136, 1978.
- EARY, L.E.; RAID, D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.55, n.3, p.676-683. 1991.
- EGREJA FILHO, F.B.; PEREIRA NETO, J.T. Metais pesados na compostagem: uma contribuição ao estado da arte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 18, 1995. Salvador. (Disquete)
- ELLIOT, H.A., LIBERATI, M.R., HUANG, C.P. Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption by acid subsoils. *Water, Air, Soil Poll.*, v.37, p.379-389, 1986.
- FENDORF, S.; EICK, M.J.; GROSSL, P.; SPARKS, D.L. Arsenate and chromate retention on goethite. 1. Surface structure. *Environmental science and technology*, v. 31, n. 2, p. 315-320, 1997.
- FULLER, W.H.; WARRICK, A.W. *Soils in waste treatment and utilization*. v.2. Boca Raton: CRC Press, 1986.
- GAO, S.A.; WALKER, W.J.; DAHLGREN, R.A.; BOLD, J. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water Air and Soil Pollution*. v.93, n.1-4, p.331-345. 1997.
- GLOEDEN, E. *Monitoramento da qualidade da água das zonas não saturada e saturada em área de fertirrigação com vinhaça*. São Paulo: Instituto de Geociências, USP, 1994. 158 p. (Dissertação M.S.).
- GOCHFELD, M. Setting the research agenda for chromium risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, v.92, p.3-5, 1991.

- GROSSL, P.R.; EICK, M.; SPARKS, D.L.; AINSWORTH, C.C. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environmental science and technology*, v. 31, n.2, p.321-326, 1997.
- GUTTERRES, M. Tecnologia da produção do couro. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1996, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: UFRGS, 1996.
- HASSAN, S.M.; GARRISON, A.W. Distribution of chromium species between soil and porewater. *Chemical Speciation and Bioavailability*. v.8, n.3-4, p.85-103. 1996.
- HORNBY, W.J., ZABICK, J.D., CRAWLEY, W. Factors which affect soil pore liquid: a comparison of currently available samplers with two new designs. *Ground Water Monitoring*, p.61-66, spring, 1986.
- IMHOFF, K., MÜLLER, W.J. Disposal of sewage and others water-borne wastes. 1973. p.3-27.
- JAMES, B.R; BARTLETT, R.J. Behaviour of chromium in soils. V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. *J. Environ. Qual.*, v.12, n.2. p.169-172, 1983a.
- JAMES, B.R; BARTLETT, R.J. Behaviour of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. *J. Environ. Qual.*, v.12, n.2. p.173-176, 1983b.
- JAMES, B.R.; BARTLETT, R.J. Behaviour of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *J. Environ. Qual.*, v.12, n.2. p.177-181, 1983c.
- JURY, W.A.; FLÜHLER, H. Transport of chemicals through soil: mechanisms, models, and field applications. *Adv. Agron.*, v.47, p,141-201, 1992.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press, 1988, p.193-199.
- KATZ, S.A. The analytical biochemistry of chromium. *Environmental Health Perspectives*, v.92, p.13-16, 1991.
- KHALSA, D.S.; STAUTH, C. *Longevidade do cérebro*. Rio de Janeiro: Objetiva, 1997. 451p.

- KIEHL, E.J. Manual de edafologia. São Paulo: Agronômica Ceres, 1979. 264p.
- KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical reviews in environmental science and technology*. v.29, n.1, p.1-46. 1999.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, v.17, n.2, p.239-246, 1988.
- KIRKHAM, D.; POWERS, W.L. *Advanced soil physics*. New York: John Wiley and Sons, 1972. Cap. 8 - Miscible displacement. p.379-427.
- KORTE, N.E., SKOPP, J. FÜLLER, W.H., NIEBLA, E.E., ALESII, B.A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci.*, v.122, n.6, p. 350-359, 1976.
- LEITE, S.G. Recuperação ambiental de áreas mineradas a céu aberto com utilização de lodo de curtume. *Setor couro*, mar., p. 6-11, 1992.
- LOLLAR, R.M., KALLENBERGER, W.E. *Field investigation and evaluation of land treating tannery sludges*. Cincinnati: U. S. Environmental Protection Agency, 1986. 123p. (Report nº EPA/600/2-86/033)
- LONGO, R.M. *Efeito da vinhaça in natura e biodigerida em propriedades de um solo cultivado com cana-de-açúcar*. Campinas: Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, 1994. 98p. (Dissertação .M.S.).
- LOSI, M.E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W.T. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. v.13, n.11, p.1727-1735,
- MA, L.; SELIM, H.M. Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.61, p.1299-1307, 1997.
- MAISEL, H., GNUGNOLI, G. *Simulation of discrete stochastic systems*. Sci. Research Assoc.; Inc., Chicago, 1972, 465.
- MAKINO, T.; KAMEWADA, K.; HATTA, T.; TAKAHASHI, Y.; SAKURAI, Y. Determination of optimal chromium oxidative conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 64, n.1-3, p.435-441. 1998.

- MASSCHELEYN, P.H.; PARDUE, J.H.; DELAUNE, R.D.; PATRICK, W.H. Chromium redox chemistry in a lower Mississippi Valley bottomland hardwood wetland. *Environmental Science & Technology.*, v.26, n.6, p.1217-1226, 1992.
- MATOS, A.T. *Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1995. 110p. (Tese D.S.).
- MATOS, A.T. de; COSTA, L.M. da; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. I. Curvas de eluição dos metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, Viçosa. Anais... Viçosa: SBCS, UFV, 1995a. p.2333-2336.
- MATOS, A.T. de; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. da; MARTINEZ, J.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. II. Correlação com algumas propriedades físicas dos solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, Viçosa. Anais... Viçosa: SBCS, UFV, 1995b. p.2333-2336.
- MATTIAZZO PREZOTTO, M.E. Química ambiental e agronomia. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20, 1992, Piracicaba. Anais... Campinas: Fundação Cargill, 1992. p.157-178.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soil*. New York, Oxford: University press, 1994. 406p.
- McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Sci.*, v. 162, n. 7, p. 487-500, 1997.
- MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiol. Rev.*, v.49, p.163-239, 1969.
- MESSIAS, A. S. *Uso agrônomo de resíduo crômico industrial: um estudo de caso*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1997. 211p. (Tese D.S.).

- MILLER, W.P.; McFEE, W.W.; KELLY, J.M. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.*, v.12, n.4, p.579-584, 1983.
- MORTVEDT, J.J., GIORDANO, P.M. Response of zinc and chromium in municipal waste applied to soil. *J. Environ. Qual.*, v.4, p.170-174, 1975.
- NELSON, A.B. Use of vacuum tanks with shallow vacuum lysimeters. *Ground Water*, Dublin, v.23, n.6, p.802-803, 1985.
- NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Miscible displacement in soils: I. Experimental information. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v.25, p.1-5, 1961.
- NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Miscible displacement. III: Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v.26, p.216-221, 1962.
- NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Miscible displacement. IV: Mixing in glass beds. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v.27, p.10-13, 1963.
- NIELSEN, D.R., Van GENUCHTEN, M.T., BIGGAR, J.W. Water flow and solute transport process in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, v.22, n.9, p.89-108, 1986.
- NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J.W.; Van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J.; SELIM, H.M.; DAVIDSON, J.M.; NIELSEN, D.R. Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated Oxisol. *Water Resour. Res.*, v.19, n.3, p.691-700, 1983.
- NRIAGU, J.O. Production and uses of chromium. In: NRIAGU, J.A., NIEBOER, F. (ed.). *Chromium in the natural and human environments*. New York: John Wiley and Sons, 1988. p. 81-104.
- OLIVEIRA, J.B. de; MENK, J.R.F.; ROTTA, C.C. *Levantamento pedológico semidetalhado dos solos do Estado de São Paulo. Quadricula de Campinas*. Rio de Janeiro: IBGE, 1979. 172p.
- OMAE, S. *Adsorção e deslocamento dos metais pesados, cromo, chumbo e cádmio em alguns solos do Estado de São Paulo*. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1986. 183p. (Tese D.S.)

- PEIRANO, M.M.F.; PEIRANO JÚNIOR, M.M.F. Curtumes sem lançar efluentes líquidos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 18, 1995, Salvador (Disquete).
- QUAGGIO, J.A. Reação do solo e seu controle. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 1, 1986, Piracicaba. *Anais*. Campinas: Fundação Cargill, 1986. p.53-89.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C.; *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- RAIJ, B. van; CAMARGO, O.A. de. Nitrate elution from soil columns of three Oxisols and one Alfisol. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 10, Moscou. *Anais...* 1974. p.384-391.
- RAO, P.S.C.; ROLSTON, D.E.; JESSUP, R.E.; DAVIDSON, J.M. Solute transport in aggregated porous media: theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 44, p. 1139-1146, 1980.
- REDDY, K.R.; PARUPUDI, U.S.; DEVULAPALLI, S.N.; XU, C.Y. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*. v.55, n.1-3, p.135-158. 1997.
- REICHARDT, K. Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. Campinas: Fundação Cargill, 1985. 466p.
- SCHULIN, R.; WIERENGA, P.J.; FLÜHLER, H.; LEUENBERGER, J. Solute transport through a stony soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, v.51, p.36-42, 1987.
- SELBACH, P.A.; TEDESCO, M.J.; GIANELO, C.; CAVALET, L.E. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. *Revista do Couro*, nov., p.83-94. 1991.
- SELIM, H.M. Modeling the transport and retention of inorganics in soils. *Adv. Agron.*, v.27, p.331-384, 1992.
- SELIM, H.M.; AMACHER, M.C. *Reactivity and transport of heavy metals in soils*. New York: Boca Raton. 1997. 201p.

- SELIM, H.M., AMACHER, M.C., ISKANDAR, I.K. *Modeling the transport of heavy metals in soils*. Hanover: U. S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, 1990. 155p. (Monograph 90-2)
- SELIM, H.M.; ISKANDAR, I.K. Modeling nitrogen transport and transformations in soils. I. Theoretical considerations. *Soil Sci.*, v. 131, n.4, p. 233-241, 1981.
- SENGÜL, F; GÜREL, O. Pollution profile of leather industries; waste characterization and pretreatment of pollutants. *Wat. Sci. Tech.*, v.38, n.2, p.87-96, 1993.
- SHIVAS, S.A.J. The environmental effects of chromium in tannery sludge as fertilizer. *J. Am. Leather Chem. As.*, v.74, p.330-377, 1978.
- SHUPACK, S.I. The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. *Environmental Health Perspectives*, v.92, p.7-11, 1991.
- SKOPP, J., WARRICK, A.W. A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.38, p.545, 1984.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry in soils*. New York: Oxford University press. 1984. 234p.
- SPOSITO, G., HOLTZCLAW, K.M., Le VESQUE-MADORE, C.S. Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge. I: Determination of stability constants and linear correlation analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, v.45, p.465-468, 1981.
- STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 19 ed. Washington: American Public Health Association, 1995. p.3.33-3.39, 4.1-5.6.
- TAN, K.H. *Principles of soil chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1993. 362p.
- 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: Faculdade de Agronomia, 1994. 81p. (Tese D.S.)

- VALOCCHI, A.J. Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective  $K_d$  approach. *Water Resour. Res.*, v.20, n.4, p.499-503, 1984.
- Van GENUCHTEN, M.T., WIERENGA, P.T. In: KLUTE, A. (ed.). *Methods of soil analysis*. Part I: Physical and mineralogical methods. Madison: ASA, SSSA, 1986. p.1025-1031.
- WATSON, K.K.; JONES, M.J. Algebraic equations for solute movement during adsorption. *Water Resour. Res.*, v.20, n.8, p.1131-1136, 1984.
- WENG, C.H.; HUANG, C.P.; ALLEN, H.E.; CHENG, A.H.D.; SANDERS, P.F. Chromium leaching behavior in soil derived from chromite ore processing waste. *Science of the Total Environment*. v.154, n.1; p.71-86. 1994.
- WILLIAMS, D.E., VLAMIS, J., PUKITE, A.H., COREY, J.E. Metal movement in sludge-amended soils: a nine-years study. *Soil Sci.*, v.143, n.2, p.124-131, 1987.

## ANEXO I

Dados obtidos para as curvas de eluição de cloreto

Anexo 1.1: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna A (LR, horizonte A, sem calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	P V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,20	0,085	0,379	0,014	24	4,79	2,036	23,700	0,901
2	0,40	0,170	0,236	0,009	25	4,99	2,121	25,700	0,977
3	0,60	0,255	0,199	0,008	26	5,19	2,206	26,200	0,996
4	0,80	0,339	0,221	0,008	27	5,39	2,291	26,300	1,000
5	1,00	0,424	0,216	0,008	28	5,59	2,375	26,200	0,996
6	1,20	0,509	0,216	0,008	29	5,79	2,460	24,500	0,932
7	1,40	0,594	0,241	0,009	30	5,99	2,545	22,300	0,848
8	1,60	0,679	0,240	0,009	31	6,19	2,630	18,000	0,684
9	1,80	0,764	0,242	0,009	32	6,39	2,715	13,500	0,513
10	2,00	0,848	0,253	0,010	33	6,59	2,800	8,990	0,342
11	2,20	0,933	0,530	0,020	34	6,79	2,884	5,670	0,216
12	2,40	1,018	2,420	0,092	35	6,99	2,969	3,340	0,127
13	2,60	1,103	6,490	0,247	36	7,19	3,054	1,810	0,069
14	2,80	1,188	11,200	0,426	37	7,39	3,139	1,030	0,039
15	2,99	1,273	15,700	0,597	38	7,59	3,224	0,696	0,026
16	3,19	1,357	21,500	0,817	39	7,79	3,309	0,362	0,014
17	3,39	1,442	23,000	0,875	40	7,99	3,393	0,325	0,012
18	3,59	1,527	23,800	0,905	41	8,19	3,478	0,300	0,011
19	3,79	1,612	24,900	0,947	42	8,39	3,563	0,275	0,010
20	3,99	1,697	25,200	0,958	43	8,59	3,648	0,250	0,010
21	4,19	1,782	25,300	0,962	44	8,79	3,733	0,200	0,008
22	4,39	1,866	25,200	0,958	45	8,98	3,818	0,200	0,008
23	4,59	1,951	25,000	0,951					

Anexo 1.2: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna B (LR, horizonte A, com calagem, Cr-SAL)

AMOTR Número	TEMPO h	P V/Vo	CONC mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,12	0,139	0,107	0,004
2	0,25	0,278	0,109	0,004
3	0,37	0,417	0,113	0,005
4	0,49	0,555	0,118	0,005
5	0,62	0,694	0,143	0,006
6	0,74	0,833	0,539	0,022
7	0,86	0,972	3,650	0,150
8	0,99	1,111	8,680	0,356
9	1,11	1,250	16,200	0,664
10	1,23	1,388	20,700	0,848
11	1,36	1,527	23,100	0,947
12	1,48	1,666	23,900	0,980
13	1,61	1,805	24,200	0,992
14	1,73	1,944	24,400	1,000
15	1,85	2,083	24,300	0,996
16	1,98	2,222	23,900	0,980
17	2,10	2,360	23,000	0,943
18	2,22	2,499	19,000	0,779
19	2,35	2,638	12,000	0,492
20	2,47	2,777	6,110	0,250
21	2,59	2,916	2,380	0,098
22	2,72	3,055	0,742	0,030
23	2,84	3,193	0,305	0,013
24	2,96	3,332	0,200	0,008
25	3,09	3,471	0,164	0,007
26	3,21	3,610	0,153	0,006
27	3,33	3,749	0,151	0,006
28	3,46	3,888	0,149	0,006
29	3,58	4,027	0,148	0,006
30	3,70	4,165	0,144	0,006

Anexo 1.3: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna C (LR, horizonte B, sem calagem, Cr-SAL)

AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC mmol/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC Mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,50	0,179	0,240	0,010	23	11,50	4,114	11,500	0,467
2	1,00	0,358	0,242	0,010	24	12,00	4,293	10,100	0,411
3	1,50	0,537	0,253	0,010	25	12,50	4,472	9,060	0,368
4	2,00	0,716	0,267	0,011	26	13,00	4,651	8,330	0,339
5	2,50	0,894	0,263	0,011	27	13,50	4,830	6,890	0,280
6	3,00	1,073	0,270	0,011	28	14,00	5,009	6,590	0,268
7	3,50	1,252	0,285	0,012	29	14,50	5,188	5,700	0,232
8	4,00	1,431	0,301	0,012	30	15,00	5,367	4,810	0,196
9	4,50	1,610	1,110	0,045	31	15,50	5,545	4,040	0,164
10	5,00	1,789	3,500	0,142	32	16,00	5,724	3,560	0,145
11	5,50	1,968	7,790	0,317	33	16,50	5,903	3,040	0,124
12	6,00	2,147	11,400	0,463	34	17,00	6,082	2,510	0,102
13	6,50	2,325	14,700	0,598	35	17,50	6,261	2,120	0,086
14	7,00	2,504	18,200	0,740	36	18,00	6,440	1,650	0,067
15	7,50	2,683	20,500	0,833	37	18,50	6,619	1,420	0,058
16	8,00	2,862	22,300	0,907	38	19,00	6,798	1,200	0,049
17	8,50	3,041	23,500	0,955	39	19,50	6,976	0,987	0,040
18	9,00	3,220	23,800	0,967	40	20,00	7,155	0,816	0,033
19	9,50	3,399	22,100	0,898	41	20,50	7,334	0,600	0,024
20	10,00	3,578	19,500	0,793	42	21,00	7,513	0,397	0,016
21	10,50	3,757	16,100	0,654	43	21,50	7,692	0,195	0,008
22	11,00	3,935	13,200	0,537					

Anexo 1.4: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna D (LR, horizonte A, sem calagem, Cr-EDTA)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,11	0,152	0,168	0,007
2	0,22	0,304	0,183	0,008
3	0,33	0,456	0,199	0,008
4	0,45	0,608	0,226	0,010
5	0,56	0,760	0,764	0,032
6	0,67	0,912	2,160	0,091
7	0,78	1,064	4,490	0,189
8	0,89	1,216	7,990	0,337
9	1,00	1,368	12,800	0,540
10	1,12	1,520	17,900	0,755
11	1,23	1,672	21,000	0,886
12	1,34	1,824	23,200	0,979
13	1,45	1,977	23,600	0,996
14	1,56	2,129	23,700	1,000
15	1,67	2,281	23,000	0,970
16	1,78	2,433	21,500	0,907
17	1,90	2,585	19,500	0,823
18	2,01	2,737	15,500	0,654
19	2,12	2,889	12,200	0,515
20	2,23	3,041	7,580	0,320
21	2,34	3,193	3,620	0,153
22	2,45	3,345	1,670	0,070
23	2,57	3,497	0,863	0,036
24	2,68	3,649	0,501	0,021
25	2,79	3,801	0,365	0,015
26	2,90	3,953	0,296	0,012
27	3,01	4,105	0,254	0,011
28	3,12	4,257	0,238	0,010
29	3,23	4,409	0,251	0,011
30	3,35	4,561	0,234	0,010

Anexo 1.5: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna E (LR, horizonte A, com calagem, Cr-EDTA)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,22	0,197	0,174	0,007
2	0,43	0,395	0,159	0,006
3	0,65	0,592	0,149	0,006
4	0,87	0,789	0,155	0,006
5	1,08	0,987	0,529	0,021
6	1,30	1,184	3,95	0,160
7	1,52	1,381	10,8	0,437
8	1,73	1,579	17,4	0,704
9	1,95	1,776	21,5	0,870
10	2,17	1,973	23,5	0,951
11	2,38	2,171	24,2	0,980
12	2,60	2,368	24,5	0,992
13	2,82	2,565	24,7	1,000
14	3,03	2,763	23,8	0,964
15	3,25	2,960	19,4	0,785
16	3,47	3,157	10,8	0,437
17	3,68	3,355	4,29	0,174
18	3,90	3,552	1,22	0,049
19	4,12	3,749	0,461	0,019
20	4,33	3,947	0,266	0,011
21	4,55	4,144	0,227	0,009
22	4,77	4,341	0,22	0,009
23	4,98	4,539	0,207	0,008
24	5,20	4,736	0,198	0,008

Anexo 1.6: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna F (LR, horizonte A, sem calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,13	0,149	0,146	0,006
2	0,27	0,298	0,163	0,007
3	0,40	0,446	0,168	0,007
4	0,54	0,595	0,178	0,007
5	0,67	0,744	0,189	0,008
6	0,80	0,893	0,455	0,019
7	0,94	1,042	2,65	0,109
8	1,07	1,191	7,14	0,293
9	1,20	1,339	12,6	0,516
10	1,34	1,488	17,2	0,705
11	1,47	1,637	20,5	0,840
12	1,61	1,786	21,8	0,893
13	1,74	1,935	23,4	0,959
14	1,87	2,083	24,1	0,988
15	2,01	2,232	24,4	1,000
16	2,14	2,381	23,9	0,980
17	2,27	2,530	22,2	0,910
18	2,41	2,679	21	0,861
19	2,54	2,827	13,2	0,541
20	2,68	2,976	8,6	0,352
21	2,81	3,125	4,82	0,198
22	2,94	3,274	2,41	0,099
23	3,08	3,423	1,33	0,055
24	3,21	3,572	0,801	0,033
25	3,34	3,720	0,544	0,022
26	3,48	3,869	0,404	0,017
27	3,61	4,018	0,323	0,013
28	3,75	4,167	0,29	0,012
29	3,88	4,316	0,263	0,011
30	4,01	4,464	0,248	0,010
31	4,15	4,613	0,233	0,010
32	4,28	4,762	0,227	0,009

Anexo 1.7: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna G (LR, horizonte A, com calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,10	0,178	0,155	0,006
2	0,20	0,355	0,162	0,006
3	0,30	0,533	0,166	0,007
4	0,40	0,711	0,174	0,007
5	0,50	0,888	0,459	0,018
6	0,61	1,066	3,780	0,149
7	0,71	1,244	12,500	0,492
8	0,81	1,421	18,500	0,728
9	0,91	1,599	22,200	0,874
10	1,01	1,776	25,000	0,984
11	1,11	1,954	25,400	1,000
12	1,21	2,132	24,900	0,980
13	1,31	2,309	24,800	0,976
14	1,41	2,487	22,300	0,878
15	1,51	2,665	16,500	0,650
16	1,61	2,842	9,260	0,365
17	1,71	3,020	4,220	0,166
18	1,82	3,198	1,620	0,064
19	1,92	3,375	0,653	0,026
20	2,02	3,553	0,422	0,017
21	2,12	3,731	0,284	0,011
22	2,22	3,908	0,252	0,010
23	2,32	4,086	0,247	0,010
24	2,42	4,263	0,252	0,010
25	2,52	4,441	0,227	0,009
26	2,62	4,619	0,231	0,009

Anexo 1.8: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna H (LV, horizonte A, sem calagem, Cr-SAL)

AMOSTR. Número	TEMPO h	P V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,04	0,195	0,160	0,007
2	0,08	0,390	0,169	0,007
3	0,13	0,584	0,168	0,007
4	0,17	0,779	0,189	0,008
5	0,21	0,974	1,880	0,078
6	0,25	1,169	12,500	0,521
7	0,29	1,363	20,300	0,846
8	0,34	1,558	22,900	0,954
9	0,38	1,753	23,800	0,992
10	0,42	1,948	23,900	0,996
11	0,46	2,143	23,000	0,958
12	0,51	2,337	23,900	0,996
13	0,55	2,532	23,100	0,963
14	0,59	2,727	23,500	0,979
15	0,63	2,922	24,000	1,000
16	0,67	3,116	17,000	0,708
17	0,72	3,311	5,330	0,222
18	0,76	3,506	1,270	0,053
19	0,80	3,701	0,577	0,024
20	0,84	3,896	0,363	0,015
21	0,88	4,090	0,365	0,015
22	0,93	4,285	0,274	0,011
23	0,97	4,480	0,254	0,011
24	1,01	4,675	0,264	0,011
25	1,05	4,869	0,256	0,011

Anexo 1.9: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna I (LV, horizonte A, com calagem, Cr-SAL)

AMOSTR	TEMPO	P	CONC	Crelat.
Número	h	V/Vo	mmol/L	C/Co
1	0,11	0,170	0,011	0,000
2	0,23	0,340	0,008	0,000
3	0,34	0,510	0,009	0,000
4	0,45	0,680	0,045	0,002
5	0,57	0,850	5,100	0,199
6	0,68	1,019	15,100	0,590
7	0,80	1,189	21,700	0,848
8	0,91	1,359	24,000	0,938
9	1,02	1,529	24,700	0,965
10	1,14	1,699	24,900	0,973
11	1,25	1,869	24,900	0,973
12	1,36	2,039	25,400	0,992
13	1,48	2,209	25,300	0,988
14	1,59	2,379	25,500	0,996
15	1,70	2,549	25,600	1,000
16	1,82	2,719	21,100	0,824
17	1,93	2,888	10,500	0,410
18	2,05	3,058	2,420	0,095
19	2,16	3,228	0,285	0,011
20	2,27	3,398	0,081	0,003
21	2,39	3,568	0,039	0,002
22	2,50	3,738	0,031	0,001
23	2,61	3,908	0,023	0,001

Anexo 1.10: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna J (LV, horizonte B, sem calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,05	0,175	0,086	0,003
2	0,11	0,349	0,102	0,004
3	0,16	0,524	0,102	0,004
4	0,21	0,698	2,010	0,081
5	0,26	0,873	9,130	0,370
6	0,32	1,047	16,800	0,680
7	0,37	1,222	19,000	0,769
8	0,42	1,396	22,300	0,903
9	0,48	1,571	23,100	0,935
10	0,53	1,746	24,200	0,980
11	0,58	1,920	24,400	0,988
12	0,64	2,095	24,100	0,976
13	0,69	2,269	24,300	0,984
14	0,74	2,444	24,700	1,000
15	0,79	2,618	23,000	0,931
16	0,85	2,793	17,500	0,709
17	0,90	2,967	8,680	0,351
18	0,95	3,142	4,740	0,192
19	1,01	3,317	2,090	0,085
20	1,06	3,491	0,874	0,035
21	1,11	3,666	0,508	0,021
22	1,16	3,840	0,274	0,011
23	1,22	4,015	0,172	0,007
24	1,27	4,189	0,149	0,006
25	1,32	4,364	0,153	0,006
26	1,38	4,539	0,151	0,006

Anexo 1.11: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna K (LV, horizonte A, sem calagem, Cr-EDTA)

AMOSTR	TEMPO	p	CONC	Crelat.
Número	h	V/Vo	mmol/L	C/Co
1	0,08	0,023	0,149	0,006
2	0,17	0,045	0,165	0,007
3	0,25	0,068	1,85	0,076
4	0,33	0,091	12,8	0,529
5	0,42	0,113	20,7	0,855
6	0,50	0,136	23,2	0,959
7	0,59	0,158	23,9	0,988
8	0,67	0,181	24,1	0,996
9	0,75	0,204	24,2	1,000
10	0,84	0,226	23,5	0,971
11	0,92	0,249	15,1	0,624
12	1,00	0,272	4,07	0,168
13	1,09	0,294	0,669	0,028
14	1,17	0,317	0,322	0,013
15	1,26	0,340	0,288	0,012
16	1,34	0,362	0,247	0,010
17	1,42	0,385	0,228	0,009
18	1,51	0,408	0,211	0,009
19	1,59	0,430	0,23	0,010
20	1,67	0,453	0,215	0,009

Anexo 1.12: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna L (LV, horizonte A, com calagem, Cr-EDTA)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,05	0,265	0,160	0,006
2	0,10	0,530	0,182	0,007
3	0,15	0,795	0,313	0,013
4	0,20	1,060	4,780	0,194
5	0,25	1,325	18,300	0,741
6	0,30	1,590	23,700	0,960
7	0,35	1,855	24,500	0,992
8	0,40	2,120	24,600	0,996
9	0,45	2,385	24,600	0,996
10	0,50	2,650	24,700	1,000
11	0,55	2,915	24,200	0,980
12	0,60	3,180	18,500	0,749
13	0,65	3,444	4,120	0,167
14	0,70	3,709	0,562	0,023
15	0,75	3,974	0,301	0,012
16	0,80	4,239	0,251	0,010
17	0,85	4,504	0,217	0,009
18	0,90	4,769	0,254	0,010
19	0,95	5,034	0,221	0,009

Anexo 1.13: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna M (LV, horizonte A, sem calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,27	0,197	0,154	0,006
2	0,54	0,395	0,155	0,006
3	0,81	0,592	0,200	0,008
4	1,07	0,789	0,383	0,015
5	1,34	0,987	14,000	0,560
6	1,61	1,184	21,700	0,868
7	1,88	1,381	23,900	0,956
8	2,15	1,578	25,000	1,000
9	2,42	1,776	23,900	0,956
10	2,69	1,973	23,900	0,956
11	2,95	2,170	24,600	0,984
12	3,22	2,368	24,600	0,984
13	3,49	2,565	22,100	0,884
14	3,76	2,762	13,400	0,536
15	4,03	2,960	4,650	0,186
16	4,30	3,157	1,070	0,043
17	4,57	3,354	0,395	0,016
18	4,84	3,551	0,260	0,010
19	5,10	3,749	0,213	0,009
20	5,37	3,946	0,194	0,008
21	5,64	4,143	0,193	0,008
22	5,91	4,341	0,185	0,007

Anexo 1.14: Dados de coleta de cloreto no efluente da coluna N (LV, horizonte A, com calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mmol/L	Crelat. C/Co
1	0,10	0,229	0,212	0,007
2	0,20	0,458	0,211	0,007
3	0,30	0,687	0,832	0,028
4	0,40	0,916	9,010	0,306
5	0,50	1,146	20,400	0,694
6	0,60	1,375	26,200	0,891
7	0,70	1,604	29,400	1,000
8	0,80	1,833	28,400	0,966
9	0,90	2,062	28,800	0,980
10	1,00	2,291	28,900	0,983
11	1,10	2,520	28,900	0,983
12	1,20	2,749	25,900	0,881
13	1,30	2,979	14,800	0,503
14	1,40	3,208	4,800	0,163
15	1,51	3,437	1,450	0,049
16	1,61	3,666	0,706	0,024
17	1,71	3,895	0,429	0,015
18	1,81	4,124	0,354	0,012
19	1,91	4,353	0,316	0,011
20	2,01	4,582	0,294	0,010
21	2,11	4,812	0,287	0,010
22	2,21	5,041	0,280	0,010
23	2,31	5,270	0,288	0,010
24	2,41	5,499	0,288	0,010

## ANEXO II

Dados obtidos para as curvas de eluição de crômio

Anexo 2.1: Dados de coleta de crômio no efluente da coluna A (LR, horizonte A, sem calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	P V/Vo	CONC. mg/L	C relat. C/Co	AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	C relat. C/Co
1	0,33	0,139	0,012	0,0000	48	15,83	6,673	7,265	0,0145
2	0,66	0,278	0,012	0,0000	49	16,16	6,812	6,792	0,0136
3	0,99	0,417	0,006	0,0000	50	16,49	6,951	6,277	0,0126
4	1,32	0,556	0,010	0,0000	51	16,82	7,090	5,997	0,0120
5	1,65	0,695	0,004	0,0000	52	17,15	7,229	5,704	0,0114
6	1,98	0,834	0,015	0,0000	53	17,48	7,368	5,314	0,0106
7	2,31	0,973	0,012	0,0000	54	17,81	7,507	5,007	0,0100
8	2,64	1,112	0,008	0,0000	55	18,14	7,646	4,774	0,0095
9	2,97	1,251	0,000	0,0000	56	18,47	7,785	4,516	0,0090
10	3,30	1,390	0,000	0,0000	57	18,80	7,925	4,262	0,0085
11	3,63	1,529	0,000	0,0000	58	19,13	8,064	4,096	0,0082
12	3,96	1,668	0,002	0,0000	59	19,46	8,203	3,929	0,0079
13	4,29	1,807	0,004	0,0000	60	19,79	8,342	3,757	0,0075
14	4,62	1,946	0,044	0,0001	61	20,12	8,481	3,204	0,0064
15	4,95	2,085	0,526	0,0011	62	20,45	8,620	3,032	0,0061
16	5,28	2,224	3,456	0,0069	63	20,78	8,759	2,913	0,0058
17	5,61	2,363	13,716	0,0274	64	21,11	8,898	2,771	0,0055
18	5,94	2,502	32,861	0,0657	65	21,44	9,037	2,699	0,0054
19	6,27	2,642	61,868	0,1237	66	21,77	9,176	2,571	0,0051
20	6,60	2,781	104,710	0,2094	67	22,10	9,315	2,468	0,0049
21	6,93	2,920	157,739	0,3155	68	22,43	9,454	2,416	0,0048
22	7,26	3,059	203,558	0,4071	69	22,76	9,593	2,346	0,0047
23	7,59	3,198	222,786	0,4456	70	23,09	9,732	2,263	0,0045
24	7,92	3,337	204,172	0,4083	71	23,42	9,871	2,179	0,0044
25	8,25	3,476	167,129	0,3343	72	23,75	10,010	2,104	0,0042
26	8,58	3,615	132,686	0,2654	73	24,08	10,149	2,060	0,0041
27	8,91	3,754	102,122	0,2042	74	24,41	10,288	1,956	0,0039
28	9,24	3,893	80,417	0,1608	75	24,74	10,427	1,898	0,0038
29	9,57	4,032	65,054	0,1301	76	25,07	10,566	1,846	0,0037
30	9,90	4,171	53,396	0,1068	77	25,40	10,705	1,802	0,0036
31	10,23	4,310	40,537	0,0811	78	25,73	10,844	1,757	0,0035
32	10,56	4,449	34,791	0,0696	79	26,06	10,983	1,627	0,0033
33	10,89	4,588	29,973	0,0599	80	26,39	11,122	1,606	0,0032
34	11,22	4,727	26,633	0,0533	81	26,72	11,261	1,611	0,0032
35	11,55	4,866	23,409	0,0468	82	27,05	11,400	1,530	0,0031
36	11,88	5,005	21,138	0,0423	83	27,38	11,539	1,463	0,0029
37	12,21	5,144	18,763	0,0375	84	27,71	11,678	1,456	0,0029
38	12,54	5,283	16,921	0,0338	85	28,04	11,817	1,441	0,0029
39	12,87	5,422	15,163	0,0303	86	28,37	11,956	1,397	0,0028
40	13,20	5,561	13,696	0,0274	87	28,70	12,095	1,333	0,0027
41	13,53	5,700	12,598	0,0252	88	29,03	12,234	1,328	0,0027
42	13,86	5,839	11,633	0,0233	89	29,36	12,373	1,262	0,0025
43	14,19	5,978	10,625	0,0213	90	29,69	12,512	1,265	0,0025
44	14,52	6,117	9,578	0,0192	91	30,02	12,651	1,207	0,0024
45	14,85	6,256	8,979	0,0180	92	30,35	12,790	1,211	0,0024
46	15,18	6,395	8,343	0,0167	93	30,68	12,929	1,164	0,0023
47	15,50	6,534	7,762	0,0155					

Anexo 2.2: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna B (LR, horizonte A, com calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,15	0,167	0,000	0,0000	33	4,95	5,525	29,891	0,0598
2	0,30	0,335	0,000	0,0000	34	5,10	5,692	24,597	0,0492
3	0,45	0,502	0,000	0,0000	35	5,25	5,859	20,937	0,0419
4	0,60	0,670	0,000	0,0000	36	5,40	6,027	17,093	0,0342
5	0,75	0,837	0,000	0,0000	37	5,55	6,194	15,953	0,0319
6	0,90	1,004	0,000	0,0000	38	5,70	6,362	14,691	0,0294
7	1,05	1,172	0,000	0,0000	39	5,85	6,529	13,739	0,0275
8	1,20	1,339	0,000	0,0000	40	6,00	6,697	13,315	0,0266
9	1,35	1,507	0,000	0,0000	41	6,15	6,864	11,851	0,0237
10	1,50	1,674	0,000	0,0000	42	6,30	7,031	11,419	0,0228
11	1,65	1,842	0,000	0,0000	43	6,45	7,199	10,112	0,0202
12	1,80	2,009	0,000	0,0000	44	6,60	7,366	9,210	0,0184
13	1,95	2,176	0,000	0,0000	45	6,75	7,534	8,403	0,0168
14	2,10	2,344	0,355	0,0007	46	6,90	7,701	7,639	0,0153
15	2,25	2,511	11,560	0,0231	47	7,05	7,868	7,485	0,0150
16	2,40	2,679	33,443	0,0669	48	7,20	8,036	7,665	0,0153
17	2,55	2,846	64,110	0,1282	49	7,35	8,203	7,554	0,0151
18	2,70	3,013	132,304	0,2646	50	7,50	8,371	6,787	0,0136
19	2,85	3,181	173,736	0,3475	51	7,65	8,538	6,221	0,0124
20	3,00	3,348	189,926	0,3799	52	7,80	8,706	5,773	0,0115
21	3,15	3,516	185,716	0,3714	53	7,95	8,873	5,655	0,0113
22	3,30	3,683	158,858	0,3177	54	8,10	9,040	5,448	0,0109
23	3,45	3,851	133,585	0,2672	55	8,25	9,208	5,296	0,0106
24	3,60	4,018	112,158	0,2243	56	8,40	9,375	5,172	0,0103
25	3,75	4,185	95,881	0,1918	57	8,55	9,543	5,264	0,0105
26	3,90	4,353	63,699	0,1274	58	8,71	9,710	4,669	0,0093
27	4,05	4,520	52,491	0,1050	59	8,86	9,877	4,617	0,0092
28	4,20	4,688	44,477	0,0890	60	9,01	10,045	4,497	0,0090
29	4,35	4,855	37,668	0,0753	61	9,16	10,212	4,583	0,0092
30	4,50	5,022	35,419	0,0708	62	9,31	10,380	4,638	0,0093
31	4,65	5,190	32,453	0,0649	63	9,46	10,547	4,928	0,0099
32	4,80	5,357	27,826	0,0557	64	9,61	10,715	4,942	0,0099

Anexo 2.3: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna C (LR, horizonte B, sem calagem, Cr-SAL)

AM. Núm.	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. Núm.	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,58	0,239	0,000	0,0000	33	19,16	7,891	8,534	0,0171
2	1,16	0,478	0,000	0,0000	34	19,74	8,130	7,260	0,0145
3	1,74	0,717	0,000	0,0000	35	20,32	8,369	7,051	0,0141
4	2,32	0,956	0,000	0,0000	36	20,90	8,608	6,298	0,0126
5	2,90	1,196	0,000	0,0000	37	21,48	8,847	5,811	0,0116
6	3,48	1,435	0,000	0,0000	38	22,06	9,086	5,594	0,0112
7	4,06	1,674	0,000	0,0000	39	22,64	9,325	5,288	0,0106
8	4,65	1,913	0,000	0,0000	40	23,23	9,564	4,777	0,0096
9	5,23	2,152	0,000	0,0000	41	23,81	9,804	4,450	0,0089
10	5,81	2,391	0,000	0,0000	42	24,39	10,043	4,125	0,0083
11	6,39	2,630	1,397	0,0028	43	24,97	10,282	3,956	0,0079
12	6,97	2,869	14,539	0,0291	44	25,55	10,521	3,481	0,0070
13	7,55	3,108	43,015	0,0860	45	26,13	10,760	3,041	0,0061
14	8,13	3,348	79,031	0,1581	46	26,71	10,999	2,734	0,0055
15	8,71	3,587	126,353	0,2527	47	27,29	11,238	2,899	0,0058
16	9,29	3,826	153,819	0,3076	48	27,87	11,477	2,859	0,0057
17	9,87	4,065	137,969	0,2759	49	28,45	11,716	2,637	0,0053
18	10,45	4,304	94,095	0,1882	50	29,03	11,956	2,275	0,0046
19	11,03	4,543	76,735	0,1535	51	29,61	12,195	2,044	0,0041
20	11,61	4,782	54,508	0,1090	52	30,19	12,434	1,789	0,0036
21	12,19	5,021	42,496	0,0850	53	30,77	12,673	1,587	0,0032
22	12,77	5,260	34,028	0,0681	54	31,35	12,912	1,547	0,0031
23	13,35	5,500	29,427	0,0589	55	31,94	13,151	1,912	0,0038
24	13,94	5,739	24,188	0,0484	56	32,52	13,390	1,515	0,0030
25	14,52	5,978	20,708	0,0414	57	33,10	13,629	1,641	0,0033
26	15,10	6,217	16,253	0,0325	58	33,68	13,869	1,306	0,0026
27	15,68	6,456	14,859	0,0297	59	34,26	14,108	1,228	0,0025
28	16,26	6,695	13,273	0,0265	60	34,84	14,347	1,242	0,0025
29	16,84	6,934	11,915	0,0238	61	35,42	14,586	1,063	0,0021
30	17,42	7,173	11,316	0,0226	62	36,00	14,825	1,118	0,0022
31	18,00	7,412	9,545	0,0191	63	36,58	15,064	1,085	0,0022
32	18,58	7,652	9,686	0,0194					

Anexo 2.4: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna D (LR, horizonte A, sem calagem, Cr-EDTA)

AM. Núm.	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. Núm.	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,20	0,215	0,000	0,0000	30	6,00	6,458	95,567	0,1911
2	0,40	0,431	0,000	0,0000	31	6,20	6,673	78,881	0,1578
3	0,60	0,646	0,000	0,0000	32	6,40	6,888	70,583	0,1412
4	0,80	0,861	0,000	0,0000	33	6,60	7,103	58,375	0,1168
5	1,00	1,076	1,891	0,0038	34	6,80	7,319	54,770	0,1095
6	1,20	1,292	8,735	0,0175	35	7,00	7,534	50,505	0,1010
7	1,40	1,507	19,031	0,0381	36	7,20	7,749	55,649	0,1113
8	1,60	1,722	39,376	0,0788	37	7,40	7,964	51,903	0,1038
9	1,80	1,937	57,956	0,1159	38	7,60	8,180	41,728	0,0835
10	2,00	2,153	89,618	0,1792	39	7,80	8,395	52,045	0,1041
11	2,20	2,368	131,590	0,2632	40	8,00	8,610	43,163	0,0863
12	2,40	2,583	200,526	0,4011	41	8,20	8,825	35,612	0,0712
13	2,60	2,798	208,829	0,4177	42	8,40	9,041	31,460	0,0629
14	2,80	3,014	298,167	0,5963	43	8,60	9,256	31,383	0,0628
15	3,00	3,229	324,562	0,6491	44	8,80	9,471	29,542	0,0591
16	3,20	3,444	346,323	0,6926	45	9,00	9,686	31,758	0,0635
17	3,40	3,659	366,205	0,7324	46	9,20	9,902	30,774	0,0615
18	3,60	3,875	275,714	0,5514	47	9,40	10,117	25,206	0,0504
19	3,80	4,090	249,502	0,4990	48	9,60	10,332	24,251	0,0485
20	4,00	4,305	216,113	0,4322	49	9,80	10,547	22,982	0,0460
21	4,20	4,520	205,187	0,4104	50	10,00	10,763	18,927	0,0379
22	4,40	4,736	164,823	0,3296	51	10,20	10,978	18,270	0,0365
23	4,60	4,951	162,651	0,3253	52	10,40	11,193	21,881	0,0438
24	4,80	5,166	135,652	0,2713	53	10,60	11,409	17,449	0,0349
25	5,00	5,381	140,297	0,2806	54	10,80	11,624	17,765	0,0355
26	5,20	5,597	118,010	0,2360	55	11,00	11,839	23,843	0,0477
27	5,40	5,812	102,114	0,2042	56	11,20	12,054	16,368	0,0327
28	5,60	6,027	110,888	0,2218	57	11,40	12,270	15,026	0,0301
29	5,80	6,242	105,766	0,2115	58	11,60	12,485	13,734	0,0275

Anexo 2.5: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna E (LR, horizonte A, com calagem, Cr-EDTA)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,20	0,241	0,000	0,0000	28	5,61	6,736	56,141	0,1123
2	0,40	0,481	0,000	0,0000	29	5,81	6,976	52,275	0,1046
3	0,60	0,722	0,000	0,0000	30	6,01	7,217	46,592	0,0932
4	0,80	0,962	0,000	0,0000	31	6,21	7,457	47,029	0,0941
5	1,00	1,203	0,000	0,0000	32	6,41	7,698	38,610	0,0772
6	1,20	1,443	6,849	0,0137	33	6,61	7,938	39,742	0,0795
7	1,40	1,684	24,538	0,0491	34	6,81	8,179	36,469	0,0729
8	1,60	1,924	48,086	0,0962	35	7,01	8,420	36,854	0,0737
9	1,80	2,165	80,591	0,1612	36	7,21	8,660	31,157	0,0623
10	2,00	2,406	104,340	0,2087	37	7,41	8,901	27,118	0,0542
11	2,20	2,646	128,842	0,2577	38	7,61	9,141	28,055	0,0561
12	2,40	2,887	147,633	0,2953	39	7,81	9,382	24,810	0,0496
13	2,60	3,127	153,211	0,3064	40	8,01	9,622	21,579	0,0432
14	2,80	3,368	155,219	0,3104	41	8,21	9,863	22,606	0,0452
15	3,00	3,608	159,600	0,3192	42	8,41	10,103	18,613	0,0372
16	3,20	3,849	133,130	0,2663	43	8,61	10,344	18,900	0,0378
17	3,41	4,089	125,224	0,2504	44	8,81	10,585	17,034	0,0341
18	3,61	4,330	119,018	0,2380	45	9,01	10,825	15,905	0,0318
19	3,81	4,571	114,116	0,2282	46	9,21	11,066	15,508	0,0310
20	4,01	4,811	104,416	0,2088	47	9,41	11,306	15,081	0,0302
21	4,21	5,052	90,319	0,1806	48	9,61	11,547	12,447	0,0249
22	4,41	5,292	83,884	0,1678	49	9,81	11,787	13,241	0,0265
23	4,61	5,533	77,579	0,1552	50	10,02	12,028	14,067	0,0281
24	4,81	5,773	70,426	0,1409	51	10,22	12,268	10,447	0,0209
25	5,01	6,014	70,593	0,1412	52	10,42	12,509	10,259	0,0205
26	5,21	6,254	60,947	0,1219	53	10,62	12,750	10,494	0,0210
27	5,41	6,495	57,921	0,1158					

Anexo 2.6: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna F (LR, horizonte A, sem calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,37	0,306	0,000	0,0000
2	0,73	0,611	0,000	0,0000
3	1,10	0,917	0,000	0,0000
4	1,47	1,223	0,268	0,0005
5	1,84	1,528	1,528	0,0031
6	2,20	1,834	2,702	0,0054
7	2,57	2,139	3,533	0,0071
8	2,94	2,445	4,482	0,0090
9	3,30	2,751	5,093	0,0102
10	3,67	3,056	4,695	0,0094
11	4,04	3,362	2,468	0,0049
12	4,41	3,668	1,504	0,0030
13	4,77	3,973	1,441	0,0029
14	5,14	4,279	1,399	0,0028
15	5,51	4,584	1,179	0,0024
16	5,87	4,890	1,146	0,0023
17	6,24	5,196	0,867	0,0017
18	6,61	5,501	0,649	0,0013
19	6,98	5,807	0,571	0,0011
20	7,34	6,113	0,471	0,0009
21	7,71	6,418	0,437	0,0009
22	8,08	6,724	0,423	0,0008
23	8,45	7,029	0,380	0,0008
24	8,81	7,335	0,345	0,0007
25	9,18	7,641	0,345	0,0007
26	9,55	7,946	0,315	0,0006
27	9,91	8,252	0,300	0,0006
28	10,28	8,558	0,287	0,0006
29	10,65	8,863	0,272	0,0005
30	11,02	9,169	0,251	0,0005
31	11,38	9,474	0,241	0,0005
32	11,75	9,780	0,216	0,0004
33	12,12	10,086	0,231	0,0005
34	12,48	10,391	0,210	0,0004
35	12,85	10,697	0,202	0,0004
36	13,22	11,003	0,200	0,0004
37	13,59	11,308	0,203	0,0004
38	13,95	11,614	0,189	0,0004
39	14,32	11,919	0,175	0,0004
40	14,69	12,225	0,168	0,0003
41	15,05	12,531	0,188	0,0004
42	15,42	12,836	0,179	0,0004

Anexo 2.7: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna G (LR, horizonte A, com calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. número	TEMPO horas	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO horas	p V/Vo	CONC. Mg/L	Crelat. C/Co
1	0,15	0,229	0,000	0,0000	29	4,36	6,648	0,338	0,0007
2	0,30	0,458	0,000	0,0000	30	4,51	6,877	0,259	0,0005
3	0,45	0,688	0,000	0,0000	31	4,66	7,106	0,176	0,0004
4	0,60	0,917	0,000	0,0000	32	4,81	7,335	0,142	0,0003
5	0,75	1,146	0,000	0,0000	33	4,96	7,565	0,116	0,0002
6	0,90	1,375	0,173	0,0003	34	5,11	7,794	0,082	0,0002
7	1,05	1,605	0,682	0,0014	35	5,26	8,023	0,060	0,0001
8	1,20	1,834	1,195	0,0024	36	5,41	8,252	0,033	0,0001
9	1,35	2,063	1,453	0,0029	37	5,56	8,482	0,016	0,0000
10	1,50	2,292	1,670	0,0033	38	5,71	8,711	0,000	0,0000
11	1,65	2,522	1,896	0,0038	39	5,86	8,940	0,000	0,0000
12	1,80	2,751	2,227	0,0045	40	6,01	9,169	0,000	0,0000
13	1,95	2,980	2,495	0,0050	41	6,16	9,399	0,000	0,0000
14	2,10	3,209	2,346	0,0047	42	6,31	9,628	0,000	0,0000
15	2,25	3,438	1,584	0,0032	43	6,46	9,857	0,000	0,0000
16	2,40	3,668	0,867	0,0017	44	6,61	10,086	0,000	0,0000
17	2,56	3,897	0,502	0,0010	45	6,76	10,315	0,000	0,0000
18	2,71	4,126	0,372	0,0007	46	6,91	10,545	0,000	0,0000
19	2,86	4,355	0,346	0,0007	47	7,06	10,774	0,000	0,0000
20	3,01	4,585	0,411	0,0008	48	7,21	11,003	0,000	0,0000
21	3,16	4,814	0,501	0,0010	49	7,36	11,232	0,000	0,0000
22	3,31	5,043	0,576	0,0012	50	7,51	11,462	0,000	0,0000
23	3,46	5,272	0,571	0,0011	51	7,67	11,691	0,000	0,0000
24	3,61	5,502	0,529	0,0011	52	7,82	11,920	0,000	0,0000
25	3,76	5,731	0,534	0,0011	53	7,97	12,149	0,000	0,0000
26	3,91	5,960	0,505	0,0010	54	8,12	12,379	0,000	0,0000
27	4,06	6,189	0,472	0,0009	55	8,27	12,608	0,000	0,0000
28	4,21	6,418	0,424	0,0008	56	8,42	12,837	0,000	0,0000

Anexo 2.8: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna H (LV, horizonte A, sem calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. Número	TEMPO h	P V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,05	0,281	0,000	0,0000	31	1,41	8,725	8,197	0,0164
2	0,09	0,563	0,000	0,0000	32	1,45	9,006	10,330	0,0207
3	0,14	0,844	0,000	0,0000	33	1,50	9,287	7,665	0,0153
4	0,18	1,126	0,000	0,0000	34	1,54	9,569	6,627	0,0133
5	0,23	1,407	0,190	0,0004	35	1,59	9,850	6,267	0,0125
6	0,27	1,689	24,650	0,0493	36	1,63	10,132	5,941	0,0119
7	0,32	1,970	256,446	0,5129	37	1,68	10,413	5,689	0,0114
8	0,36	2,252	500,000	1,0000	38	1,72	10,695	5,571	0,0111
9	0,41	2,533	500,000	1,0000	39	1,77	10,976	5,600	0,0112
10	0,45	2,814	500,000	1,0000	40	1,82	11,258	5,560	0,0111
11	0,50	3,096	500,000	1,0000	41	1,86	11,539	5,601	0,0112
12	0,54	3,377	486,625	0,9733	42	1,91	11,820	5,005	0,0100
13	0,59	3,659	488,937	0,9779	43	1,95	12,102	4,641	0,0093
14	0,64	3,940	487,005	0,9740	44	2,00	12,383	4,558	0,0091
15	0,68	4,222	492,615	0,9852	45	2,04	12,665	4,363	0,0087
16	0,73	4,503	392,268	0,7845	46	2,09	12,946	4,290	0,0086
17	0,77	4,784	123,728	0,2475	47	2,13	13,228	4,281	0,0086
18	0,82	5,066	49,152	0,0983	48	2,18	13,509	4,258	0,0085
19	0,86	5,347	33,127	0,0663	49	2,22	13,790	4,244	0,0085
20	0,91	5,629	25,693	0,0514	50	2,27	14,072	3,806	0,0076
21	0,95	5,910	20,961	0,0419	51	2,31	14,353	3,666	0,0073
22	1,00	6,192	18,013	0,0360	52	2,36	14,635	3,616	0,0072
23	1,04	6,473	16,274	0,0325	53	2,41	14,916	3,464	0,0069
24	1,09	6,755	14,760	0,0295	54	2,45	15,198	3,346	0,0067
25	1,13	7,036	13,458	0,0269	55	2,50	15,479	3,397	0,0068
26	1,18	7,317	11,787	0,0236	56	2,54	15,761	3,255	0,0065
27	1,23	7,599	10,720	0,0214	57	2,59	16,042	3,770	0,0075
28	1,27	7,880	9,791	0,0196	58	2,63	16,323	3,284	0,0066
29	1,32	8,162	9,048	0,0181	59	2,68	16,605	3,224	0,0064
30	1,36	8,443	8,474	0,0169	60	2,72	16,886	3,058	0,0061

Anexo 2.9: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna I (LV, horizonte A, com calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,17	0,196	0,000	0,0000	33	5,55	6,457	8,762	0,0175
2	0,34	0,391	0,000	0,0000	34	5,72	6,653	8,047	0,0161
3	0,50	0,587	0,000	0,0000	35	5,89	6,848	7,492	0,0150
4	0,67	0,783	0,000	0,0000	36	6,05	7,044	6,974	0,0139
5	0,84	0,978	0,000	0,0000	37	6,22	7,240	7,107	0,0142
6	1,01	1,174	0,000	0,0000	38	6,39	7,435	6,451	0,0129
7	1,18	1,370	4,839	0,0097	39	6,56	7,631	6,276	0,0126
8	1,35	1,565	106,990	0,2140	40	6,73	7,827	6,973	0,0139
9	1,51	1,761	347,129	0,6943	41	6,90	8,022	5,910	0,0118
10	1,68	1,957	471,527	0,9431	42	7,06	8,218	5,606	0,0112
11	1,85	2,152	482,574	0,9651	43	7,23	8,414	5,554	0,0111
12	2,02	2,348	478,161	0,9563	44	7,40	8,609	5,027	0,0101
13	2,19	2,544	490,825	0,9817	45	7,57	8,805	4,884	0,0098
14	2,35	2,739	493,478	0,9870	46	7,74	9,001	4,836	0,0097
15	2,52	2,935	500,255	1,0000	47	7,90	9,196	4,782	0,0096
16	2,69	3,131	486,250	0,9725	48	8,07	9,392	4,546	0,0091
17	2,86	3,326	377,610	0,7552	49	8,24	9,588	4,589	0,0092
18	3,03	3,522	188,111	0,3762	50	8,41	9,783	4,323	0,0086
19	3,20	3,718	93,176	0,1864	51	8,58	9,979	4,487	0,0090
20	3,36	3,913	51,510	0,1030	52	8,75	10,175	4,011	0,0080
21	3,53	4,109	35,317	0,0706	53	8,91	10,370	3,933	0,0079
22	3,70	4,305	28,340	0,0567	54	9,08	10,566	4,139	0,0083
23	3,87	4,500	22,539	0,0451	55	9,25	10,762	3,821	0,0076
24	4,04	4,696	21,858	0,0437	56	9,42	10,957	3,764	0,0075
25	4,20	4,892	17,587	0,0352	57	9,59	11,153	3,789	0,0076
26	4,37	5,087	15,379	0,0308	58	9,75	11,349	3,638	0,0073
27	4,54	5,283	13,257	0,0265	59	9,92	11,544	3,999	0,0080
28	4,71	5,479	12,048	0,0241	60	10,09	11,740	3,408	0,0068
29	4,88	5,674	10,987	0,0220	61	10,26	11,936	3,355	0,0067
30	5,05	5,870	10,688	0,0214	62	10,43	12,131	3,254	0,0065
31	5,21	6,066	9,572	0,0191	63	10,60	12,327	3,580	0,0072
32	5,38	6,261	9,057	0,0181	64	10,76	12,523	3,106	0,0062

Anexo 2.10: Dados de coleta de crômio no efluente da coluna J (LV, horizonte B, sem calagem, Cr-SAL)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,07	0,225	0,000	0,0000	33	2,24	7,435	13,944	0,0279
2	0,14	0,451	0,000	0,0000	34	2,31	7,661	13,220	0,0264
3	0,20	0,676	0,000	0,0000	35	2,38	7,886	12,305	0,0246
4	0,27	0,901	0,000	0,0000	36	2,45	8,111	11,987	0,0240
5	0,34	1,127	8,275	0,0166	37	2,51	8,337	10,871	0,0217
6	0,41	1,352	114,857	0,2297	38	2,58	8,562	11,605	0,0232
7	0,48	1,577	293,778	0,5876	39	2,65	8,787	10,251	0,0205
8	0,54	1,803	422,758	0,8455	40	2,72	9,013	11,880	0,0238
9	0,61	2,028	491,885	0,9838	41	2,79	9,238	10,506	0,0210
10	0,68	2,253	500,000	1,0000	42	2,85	9,463	10,751	0,0215
11	0,75	2,478	500,000	1,0000	43	2,92	9,688	8,423	0,0168
12	0,82	2,704	500,000	1,0000	44	2,99	9,914	9,835	0,0197
13	0,88	2,929	500,000	1,0000	45	3,06	10,139	8,034	0,0161
14	0,95	3,154	500,000	1,0000	46	3,13	10,364	7,829	0,0157
15	1,02	3,380	485,637	0,9713	47	3,19	10,590	7,499	0,0150
16	1,09	3,605	500,000	1,0000	48	3,26	10,815	7,664	0,0153
17	1,16	3,830	339,522	0,6790	49	3,33	11,040	8,371	0,0167
18	1,22	4,056	164,939	0,3299	50	3,40	11,266	7,981	0,0160
19	1,29	4,281	98,197	0,1964	51	3,47	11,491	7,004	0,0140
20	1,36	4,506	62,474	0,1249	52	3,53	11,716	7,211	0,0144
21	1,43	4,732	53,000	0,1060	53	3,60	11,942	6,979	0,0140
22	1,50	4,957	45,427	0,0909	54	3,67	12,167	6,840	0,0137
23	1,56	5,182	31,738	0,0635	55	3,74	12,392	6,162	0,0123
24	1,63	5,408	29,467	0,0589	56	3,81	12,618	6,695	0,0134
25	1,70	5,633	29,083	0,0582	57	3,87	12,843	6,007	0,0120
26	1,77	5,858	22,309	0,0446	58	3,94	13,068	6,128	0,0123
27	1,84	6,083	20,135	0,0403	59	4,01	13,293	5,947	0,0119
28	1,90	6,309	19,719	0,0394	60	4,08	13,519	5,685	0,0114
29	1,97	6,534	16,566	0,0331	61	4,15	13,744	5,040	0,0101
30	2,04	6,759	17,400	0,0348	62	4,21	13,969	4,846	0,0097
31	2,11	6,985	15,264	0,0305	63	4,28	14,195	5,428	0,0109
32	2,17	7,210	15,312	0,0306	64	4,35	14,420	5,412	0,0108

Anexo 2.11: Dados de coleta de crômio no efluente da coluna K (LV, horizonte A, sem calagem, Cr-EDTA)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,08	0,266	0,000	0,0000	29	2,43	7,728	6,380	0,0128
2	0,17	0,533	0,000	0,0000	30	2,51	7,995	6,673	0,0133
3	0,25	0,799	10,918	0,0218	31	2,59	8,261	5,756	0,0115
4	0,33	1,066	119,803	0,2396	32	2,68	8,528	6,180	0,0124
5	0,42	1,332	266,501	0,5330	33	2,76	8,794	5,611	0,0112
6	0,50	1,599	430,546	0,8611	34	2,84	9,061	5,022	0,0100
7	0,59	1,865	479,506	0,9590	35	2,93	9,327	4,850	0,0097
8	0,67	2,132	500,000	1,0000	36	3,01	9,594	4,677	0,0094
9	0,75	2,398	500,000	1,0000	37	3,09	9,860	4,481	0,0090
10	0,84	2,665	500,000	1,0000	38	3,18	10,126	4,968	0,0099
11	0,92	2,931	500,000	1,0000	39	3,26	10,393	4,379	0,0088
12	1,00	3,198	500,000	1,0000	40	3,35	10,659	4,635	0,0093
13	1,09	3,464	500,000	1,0000	41	3,43	10,926	4,294	0,0086
14	1,17	3,731	495,191	0,9904	42	3,51	11,192	4,431	0,0089
15	1,25	3,997	359,585	0,7192	43	3,60	11,459	3,765	0,0075
16	1,34	4,264	151,839	0,3037	44	3,68	11,725	4,040	0,0081
17	1,42	4,530	71,513	0,1430	45	3,76	11,992	3,918	0,0078
18	1,51	4,797	35,263	0,0705	46	3,85	12,258	3,932	0,0079
19	1,59	5,063	23,263	0,0465	47	3,93	12,525	3,988	0,0080
20	1,67	5,330	17,259	0,0345	48	4,01	12,791	3,888	0,0078
21	1,76	5,596	13,976	0,0280	49	4,10	13,058	3,554	0,0071
22	1,84	5,863	12,022	0,0240	50	4,18	13,324	3,209	0,0064
23	1,92	6,129	10,402	0,0208	51	4,27	13,591	3,439	0,0069
24	2,01	6,396	9,790	0,0196	52	4,35	13,857	3,063	0,0061
25	2,09	6,662	8,906	0,0178	53	4,43	14,124	3,364	0,0067
26	2,17	6,929	8,565	0,0171	54	4,52	14,390	2,911	0,0058
27	2,26	7,195	7,793	0,0156	55	4,60	14,657	2,967	0,0059
28	2,34	7,462	7,376	0,0148	56	4,68	14,923	3,402	0,0068

Anexo 2.12: Dados de coleta de cromo no efluente da coluna L (LV, horizonte A, com calagem, Cr-EDTA)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,05	0,303	0,000	0,0000
2	0,10	0,606	0,000	0,0000
3	0,15	0,909	0,797	0,0016
4	0,20	1,212	0,150	0,0003
5	0,25	1,515	83,615	0,1672
6	0,30	1,818	310,534	0,6211
7	0,35	2,121	386,107	0,7722
8	0,40	2,425	410,349	0,8207
9	0,45	2,728	500,000	1,0000
10	0,50	3,031	500,000	1,0000
11	0,55	3,334	500,000	1,0000
12	0,60	3,637	500,000	1,0000
13	0,65	3,940	500,000	1,0000
14	0,70	4,243	476,072	0,9521
15	0,75	4,546	284,895	0,5698
16	0,80	4,849	108,381	0,2168
17	0,85	5,152	48,060	0,0961
18	0,90	5,455	31,815	0,0636
19	0,95	5,758	21,245	0,0425
20	1,00	6,061	15,795	0,0316
21	1,05	6,364	12,914	0,0258
22	1,10	6,667	12,392	0,0248
23	1,15	6,970	10,580	0,0212
24	1,20	7,274	9,172	0,0183
25	1,25	7,577	7,843	0,0157
26	1,30	7,880	7,968	0,0159
27	1,35	8,183	7,292	0,0146
28	1,40	8,486	6,811	0,0136
29	1,45	8,789	6,232	0,0125
30	1,50	9,092	5,617	0,0112
31	1,55	9,395	5,409	0,0108
32	1,60	9,698	4,946	0,0099
33	1,65	10,001	4,735	0,0095
34	1,70	10,304	4,507	0,0090

Anexo 2.13: Dados de coleta de crômio no efluente da coluna M (LV, horizonte A, sem calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. Mg/L	Crelat. C/Co
1	0,40	0,228	0,000	0,0000	33	13,21	7,538	13,341	0,0267
2	0,80	0,457	0,000	0,0000	34	13,61	7,766	11,771	0,0235
3	1,20	0,685	0,954	0,0019	35	14,01	7,995	11,455	0,0229
4	1,60	0,914	10,103	0,0202	36	14,41	8,223	11,226	0,0225
5	2,00	1,142	24,760	0,0495	37	14,81	8,451	10,196	0,0204
6	2,40	1,371	39,571	0,0791	38	15,21	8,680	9,550	0,0191
7	2,80	1,599	55,178	0,1104	39	15,61	8,908	9,230	0,0185
8	3,20	1,827	92,040	0,1841	40	16,01	9,137	9,483	0,0190
9	3,60	2,056	132,417	0,2648	41	16,41	9,365	9,057	0,0181
10	4,00	2,284	187,783	0,3756	42	16,81	9,594	8,074	0,0161
11	4,40	2,513	220,690	0,4414	43	17,21	9,822	7,749	0,0155
12	4,80	2,741	245,683	0,4914	44	17,61	10,050	7,815	0,0156
13	5,20	2,969	267,711	0,5354	45	18,01	10,279	7,095	0,0142
14	5,60	3,198	264,718	0,5294	46	18,41	10,507	6,778	0,0136
15	6,00	3,426	171,745	0,3435	47	18,81	10,736	6,602	0,0132
16	6,40	3,655	80,868	0,1617	48	19,21	10,964	6,780	0,0136
17	6,80	3,883	52,701	0,1054	49	19,61	11,192	6,481	0,0130
18	7,20	4,112	46,931	0,0939	50	20,01	11,421	5,819	0,0116
19	7,60	4,340	40,452	0,0809	51	20,41	11,649	5,651	0,0113
20	8,00	4,568	34,625	0,0693	52	20,81	11,878	5,502	0,0110
21	8,41	4,797	30,565	0,0611	53	21,21	12,106	5,361	0,0107
22	8,81	5,025	28,671	0,0573	54	21,61	12,335	5,133	0,0103
23	9,21	5,254	25,008	0,0500	55	22,01	12,563	5,107	0,0102
24	9,61	5,482	25,139	0,0503	56	22,41	12,791	5,051	0,0101
25	10,01	5,710	23,065	0,0461	57	22,81	13,020	4,914	0,0098
26	10,41	5,939	20,085	0,0402	58	23,21	13,248	4,488	0,0090
27	10,81	6,167	19,220	0,0384	59	23,61	13,477	4,380	0,0088
28	11,21	6,396	17,807	0,0356	60	24,01	13,705	4,437	0,0089
29	11,61	6,624	16,004	0,0320	61	24,41	13,933	4,230	0,0085
30	12,01	6,853	15,299	0,0306	62	24,81	14,162	4,194	0,0084
31	12,41	7,081	14,076	0,0282	63	25,22	14,390	4,005	0,0080
32	12,81	7,309	14,240	0,0285	64	25,62	14,619	3,979	0,0080

Anexo 2.14: Dados de coleta de crômio no efluente da coluna N (LV, horizonte A, com calagem, Cr-RESÍDUO)

AM. Número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co	AM. número	TEMPO h	p V/Vo	CONC. mg/L	Crelat. C/Co
1	0,15	0,236	0,000	0,0000	33	4,96	7,787	13,355	0,0267
2	0,30	0,472	0,000	0,0000	34	5,11	8,023	12,630	0,0253
3	0,45	0,708	2,992	0,0060	35	5,26	8,259	12,094	0,0242
4	0,60	0,944	16,916	0,0338	36	5,41	8,495	11,623	0,0232
5	0,75	1,180	28,199	0,0564	37	5,56	8,731	11,204	0,0224
6	0,90	1,416	36,506	0,0730	38	5,71	8,967	10,806	0,0216
7	1,05	1,652	44,121	0,0882	39	5,86	9,203	10,393	0,0208
8	1,20	1,888	54,924	0,1098	40	6,01	9,439	10,051	0,0201
9	1,35	2,124	65,365	0,1307	41	6,16	9,675	9,879	0,0198
10	1,50	2,360	82,155	0,1643	42	6,31	9,911	9,325	0,0187
11	1,65	2,596	105,440	0,2109	43	6,46	10,147	8,980	0,0180
12	1,80	2,832	133,856	0,2677	44	6,61	10,383	8,628	0,0173
13	1,95	3,068	164,299	0,3286	45	6,76	10,619	8,352	0,0167
14	2,10	3,304	126,806	0,2536	46	6,91	10,855	8,157	0,0163
15	2,25	3,540	49,237	0,0985	47	7,06	11,091	7,965	0,0159
16	2,40	3,775	30,478	0,0610	48	7,21	11,326	7,762	0,0155
17	2,55	4,011	29,777	0,0596	49	7,36	11,562	7,918	0,0158
18	2,71	4,247	29,463	0,0589	50	7,51	11,798	7,423	0,0148
19	2,86	4,483	29,008	0,0580	51	7,66	12,034	7,247	0,0145
20	3,01	4,719	27,247	0,0545	52	7,81	12,270	7,068	0,0141
21	3,16	4,955	25,572	0,0511	53	7,97	12,506	6,889	0,0138
22	3,31	5,191	23,816	0,0476	54	8,12	12,742	6,988	0,0140
23	3,46	5,427	22,256	0,0445	55	8,27	12,978	6,699	0,0134
24	3,61	5,663	21,096	0,0422	56	8,42	13,214	6,409	0,0128
25	3,76	5,899	19,775	0,0396	57	8,57	13,450	6,664	0,0133
26	3,91	6,135	18,235	0,0365	58	8,72	13,686	6,142	0,0123
27	4,06	6,371	17,183	0,0344	59	8,87	13,922	6,016	0,0120
28	4,21	6,607	16,352	0,0327	60	9,02	14,158	5,796	0,0116
29	4,36	6,843	15,584	0,0312	61	9,17	14,394	5,729	0,0115
30	4,51	7,079	14,864	0,0297	62	9,32	14,630	5,607	0,0112
31	4,66	7,315	14,272	0,0285	63	9,47	14,866	5,449	0,0109
32	4,81	7,551	13,763	0,0275	64	9,62	15,102	5,547	0,0111

## ANEXO III

Relação dos parâmetros de entrada e de saída utilizados  
no MRTM.

Anexo 3.1: Variáveis de entrada necessárias no MRTM:

n°	Nome	Definição
	USER	Nome do usuário ou qualquer outra informação (opcional)
	SOIL	Nome do solo ou qualquer outra informação (opcional)
	SOLUTE	Nome do soluto ou outra informação (opcional)
	DATE	Data, número do experimento, ou outra informação (opcional)
1	TH	Umidade volumétrica do solo, $\theta$ ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ )
2	ROU	Densidade do solo, $\rho_s$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
3	COL	Comprimento do solo na coluna ou perfil, $z$ (cm)
4	WFLUX	Fluxo de água, $q$ ( $\text{cm h}^{-1}$ )
5	CI	Concentração inicial do soluto na solução do solo, $C_i$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
6	CS	Concentração aplicada de soluto na solução do solo, $C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
7	D	Coefficiente de dispersão, $D$ ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )
8	KD	Coefficiente de partição, $K_F$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
9	NEQ	Ordem da reação de Freundlich, $n$ (adimensional)
10	K1	Coefficiente de reação, $k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )
11	K2	Coefficiente de reação, $k_2$ ( $\text{h}^{-1}$ )
12	W	Ordem da reação, $w$ (adimensional)
13	K3	Coefficiente de reação, $k_3$ ( $\text{h}^{-1}$ )
14	K4	Coefficiente de reação, $k_4$ ( $\text{h}^{-1}$ )
15	U	Ordem da reação, $u$ (adimensional)
16	KS	Coefficiente da reação irreversível, $k_{\text{irr}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )
17	K5	Coefficiente de reação, $k_5$ ( $\text{h}^{-1}$ )
18	K6	Coefficiente de reação, $k_6$ ( $\text{h}^{-1}$ )
19	IT	Número de interações
20	TPULSE	Duração do pulso, $t_p$ (h)
21	TTOTAL	Duração da simulação (h)
22	TPRINT	Intervalo entre as coletas (h)
23	DX	Incremento de distância, $\Delta z$ - calculado pelo programa (cm)
24	DT	Intervalo de tempo, $\Delta t$ - calculado pelo programa (cm)

Anexo 3.2. Variáveis de saída utilizadas no MRTM:

Nome	Definição
TIME	Tempo de simulação (h)
V/V0	Volumes de poro do efluente, $V/V_0$ (adimensional)
C/C0	Concentração relativa na solução efluente, $C/C_0$ (adimensional)
X	Profundidade do solo, $z$ (cm)
C	Concentração do soluto, $C$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
TOTAL	Total de soluto retido por unidade de volume, $s$ ( $\text{mg cm}^{-3}$ )
S1	Quantidade de $s_1$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
S2	Quantidade de $s_2$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
S3	Quantidade de $s_3$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
SIRR	Quantidade de $s_{irr}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
SEQ	Quantidade de $s_e$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
SINP	Total de soluto aplicado por unidade de área ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TSWATR	Total de soluto na solução do solo no perfil do solo ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TSEQ	Total adsorvido na fase de equilíbrio, $s_e$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TSKIN1	Total adsorvido na fase cinética, $s_1$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TSKIN2	Total adsorvido na fase cinética, $s_2$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TSKIN3	Total adsorvido na fase cinética, $s_3$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TSIRR	Total adsorvido na fase irreversível, $s_{irr}$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
TEFEL	Total no efluente ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
BAL	Balanço de massa do soluto (%)

Anexo 3.3. Parâmetros utilizados nas simulações:

n°	par.	unid.	LR							LV						
			Cr-SAL			Cr-EDTA		Cr-RESÍDUO		Cr-SAL		Cr-EDTA		Cr-RESÍDUO		
			horiz. A		horiz.B	horiz. A		horiz. A		horiz. A		horiz.B	horiz. A		horiz. A	
			s/calc.	c/calc.	s/calc.	s/calc.	c/calc.	s/calc.	c/calc.	s/calc.	c/calc.	s/calc.	c/calc.	s/calc.	c/calc.	s/calc.
col. A	col. B	col. C	col. D	col. E	col. F	col. G	col. H	col. I	col. J	col. K	col. L	col. M	col. N			
1	VPT	cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup>	0,5899	0,5899	0,4737	0,5899	0,5899	0,5899	0,5899	0,4424	0,4424	0,4526	0,4424	0,4424	0,4424	0,4424
2	ρ <sub>s</sub>	g.cm <sup>-3</sup>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
3	L	cm	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
4	q	cm.h <sup>-1</sup>	2,49	6,58	1,95	6,35	7,08	4,91	9,00	27,44	5,15	15,00	14,10	26,80	2,52	6,95
6	C <sub>0</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
7	D	cm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup>	0,471	0,577	1,212	0,800	0,823	0,793	0,737	0,508	0,524	0,583	0,58	0,484	0,463	0,770
8	K <sub>F</sub>	cm <sup>3</sup> .seg <sup>-1</sup>	63,869	104,210	78,009	63,869	104,210	63,869	104,210	23,659	35,694	21,487	23,649	35,694	23,649	35,694
	K <sub>F</sub> ajustado		15,0	10,0	25,0	6,0	3	2,0	1,5	15,0	10,0	5,0	10,0	20,0		8,0
9	N		0,46973	0,57555	0,39311	0,46973	0,57555	0,4697	0,57555	0,2521	0,2382	0,4263	0,2521	0,2382	0,2521	0,2382
10	K1	h <sup>-1</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
11	K2	h <sup>-1</sup>	10,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1
16	K <sub>S</sub>	h <sup>-1</sup>	0,35	1,1	0,48	0,3	0,97	4	8,5	0	0	0	0	0	0,4	2,0
20	T <sub>P</sub>	h	5,06	1,60	6,07	1,93	1,77	2,57	1,40	0,45	2,33	0,72	0,89	0,47	4,55	1,71
21	T <sub>TOT</sub>	h	30,35	9,61	37,16	11,60	10,62	15,42	8,42	2,75	10,76	4,35	4,68	1,70	25,62	9,62
22	interv	h	0,32989	0,15009	0,58064	0,19999	0,20030	0,36718	0,15030	0,0454	0,1682	0,0680	0,0836	0,05000	0,40024	0,15029