

Comportamento do Cr, Fe, Mn e Al em Zona Não Saturada, em Local Contaminado por Resíduos de Indústria de Couro no Município de Monte Aprazível/São Paulo

Célia Alves Surita

Agência Nacional de Águas - SAS- cesurita@ana.gov.br

Márcia Mika Saito, Nelson Ellert

Instituto de Geociências – USP - São Paulo – mmsaito@usp.br

Recebido: 10/07/02 – revisão: 14/05/03 – aceito: 01/07/03

RESUMO

Um experimento foi desenvolvido em campo aplicando efluentes de indústria de couro em solo em suas condições naturais (356 L m^{-2} em três episódios), para observar o comportamento do Cr, Fe, Mn e Al em zona não saturada. O monitoramento da variação da qualidade da solução do solo foi efetuado durante dois anos. Observou-se forte retenção do Cr pelo solo, porém, em algumas campanhas de amostragem este elemento foi detectado em solução do solo após forte impactação (aplicação de 189 L m^{-2} de efluentes). Os teores de Fe diminuíram com o tempo indicando reações de coprecipitação com o Cr. O Al e o Mn apresentaram aumento de disponibilidade acompanhada da diminuição gradativa do pH ($< 5,0$). O Mn, natural do meio, foi deslocado podendo ter sofrido redução direta de seus oxi-hidróxidos pela matéria orgânica e/ou Cr(III). Junto com o Mn, o Cr(VI) foi detectado em períodos de maior pluviosidade, indicando fenômenos de adsorção seguida de oxi-redução. Os sais, em elevada concentração nos efluentes, foram lixiviados em profundidade (até 4,00 m) acompanhados da disponibilização do Al e Mn, indicando a existência de mecanismos de troca iônica.

Palavras-chave: metal pesado, cromo, sais, efluentes, solo, contaminação

INTRODUÇÃO

As indústrias de couro do Brasil utilizam 20 a 40 m^3 de água por tonelada de pele processada (Claas e Maia, 1994), gerando anualmente cerca de 10 milhões de m^3 de efluentes e 500 mil toneladas de lodo. Estes resíduos contêm expressiva concentração de metais pesados, dentre os quais destaca-se o cromo (Cr), um constituinte de agente curtente empregado regularmente nos processos de beneficiamento de couro. Além do Cr, outras substâncias tóxicas podem compor os resíduos, como por exemplo, o 2,4,6-triclorofenol (preservante, germicida), o pentacloro-fenol (preservante, biocida), o fenol (corantes, tintas) (Barros *et al.*, 1993), além de elevadas concentrações de sais, sulfetos, álcalis e matéria orgânica.

Os efluentes gerados pelas indústrias de couro no Estado de São Paulo têm sido largamente dispostos em solos agrícolas, como fonte de matéria orgânica, nutrientes, umidade e para a correção de pH. Outra destinação muito comum é o lançamento de efluentes em corpos de águas superficiais, enquanto que o lodo tem sido, em geral, descartado em superfície do solo.

As áreas do Estado de São Paulo onde este tipo de contaminação vem ocorrendo caracterizam-se geologicamente pela Formação Adamantina, com sedimentos constituídos por bancos de arenitos de granulação fina a muito fina, alternados com bancos de lamitos, siltitos e argilitos (Almeida, *et al.*, 1980; Soares *et al.*, 1980). O solo (Argissolos Vermelho Amarelos) é constituído por argilas de baixa atividade, apresentando textura média ou arenosa em superfície (Oliveira *et al.* 1999), e onde os efeitos deletérios sobre o meio ambiente, a curto e longo prazo, são pouco conhecidos. Por esta razão, um experimento foi desenvolvido em campo, com a disposição de efluentes (cerca de 3.200 L) em uma área com 9 m^2 (divididos em três aplicações ao longo de um ano), seguida de monitoramento das variações da qualidade da solução do solo durante dois anos. Observou-se a mobilidade ou persistência de alguns componentes dos efluentes, incluindo o Cr e o Al. O Fe e o Mn (naturais do meio) também foram monitorados, devido à relação destes elementos com o Cr. Foi observada a lixiviação de cátions, principalmente o Na, além do K, Ca, Mg, por estarem em elevadas concentrações nos efluentes.

A importância em estudar o comportamento do Cr reside no fato de que, apesar de ser um importante consti-

tuínte traço no metabolismo da glicose e um nutriente essencial para a dieta diária (200 a 250 µg) (UNEP, 84), se absorvido em excesso poderá induzir a síntese de uma proteína envolvida na proliferação de células (o câncer). O pulmão é um órgão que pode acumular o Cr (UNEP, 84), portanto, um local primário de tumores (INCA, Ministério da Saúde, 2001).

O Cr pode se apresentar em meio aquoso em diferentes estados de oxidação, sendo a trivalente (Cr(III)) e a hexavalente (Cr(VI)) as formas mais comuns de ocorrência. O Cr(VI) é um agente com elevado potencial de mutagenicidade, sendo de 100 a 1.000 vezes mais tóxico que muitos compostos do Cr(III). Ao contrário do Cr(III), o Cr(VI) é facilmente absorvido pelas células (Merian, 1991). No Brasil, o limite máximo de concentração permitido em águas para consumo humano, tanto para o Cr(III) como para o Cr(VI), é de 0,05 mg L⁻¹ (Ministério da Saúde, Portaria 1469/2000). O Cr é uma das substâncias que integram a metodologia para a proteção da qualidade dos solos e águas subterrâneas que vem sendo desenvolvida no Estado de São Paulo, definindo-se como valores de alerta 70 mg kg⁻¹ e intervenção para solo no cenário agrícola em 300 mg kg⁻¹ (CETESB, 2001).

Os efeitos sobre o meio ambiente devido à elevada salinidade dos efluentes também foram observados, pois os sais em excesso podem provocar a liberação de elementos facilmente trocáveis. Sais em elevadas concentrações também podem provocar dilatação, deslocamento das partículas de argila, especialmente as expansivas, reduzindo a condutividade hidráulica da zona não saturada e a aeração do meio poroso não saturado e, o desenvolvimento de certas espécies de plantas pode ficar comprometido devido acúmulo de sais na zona radicular. O sódio é o principal elemento neste processo sendo que a sua porcentagem de troca é função das concentrações do Ca e do Mg, calculada pela razão de adsorção de sódio (RAS) (Fetter, 1993; McBride, 1994).

Em princípio, o Cr como os demais metais pesados (precipitados ou em solução) adicionados aos solos podem ser retidos e imobilizados por fenômenos de sorção em argilominerais, óxidos/oxi-hidróxidos ou matéria orgânica. No entanto, a disponibilidade e mobilização destes elementos no perfil de solo, dependem das formas de combinação com os diferentes componentes do meio, das transformações de suas associações ao longo do tempo, da saturação de locais específicos para a adsorção (Tessier *et al.*, 1979; Beckett, 1989; Puls, *et al.*, 1992; Asikainen e Nikolaidis, 1994), da cristalinidade e morfologia da superfície dos adsorventes, da variação do pH do meio (McBride, 1989), da matéria orgânica solúvel (possibilitando a perda gradual das ligações e liberação dos íons metálicos pesados) (Bell, *et al.*, 1991) e, da própria acumulação contínua ou intensa de com pH < 3, contaminantes (McBride *et al.*, 1997).

Em geral, o Cr(III) é a forma mais estável, porém o Cr(VI) pode permanecer em solução por longos períodos de tempo (Palmer e Wittbrodt, 1994). Em meio aquoso, em condições oxidantes a forma predominante é o Cr(III). Com a elevação do pH, em ambiente com ampla variação de Eh, podem ocorrer outras formas como, por exemplo, o Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃ ou Cr(OH)₄⁻. O Cr(VI) ocorre principalmente na forma de HCrO₄⁻ em pH < 6,5 ou como CrO₄²⁻, em pH > 6,5 (Richard e Bourg, 1991; Palmer e Wittbrodt, 1994). A mobilidade do Cr para o meio aquoso é controlada pela formação de hidróxidos ou óxidos, como por exemplo, o Cr(OH)₃ (s), ou Cr₂O₃ (em pH entre 6 e 12) (Nriagu *et al.* 1993), de coprecipitados com ferro: (Cr_xFe_{1-x})(OH)₃ (s), (Cr_xFe_{1-x})OOH, Fe_xCr_{2-x}O₃ (Eary e Rai, 1987, 1988, 1989), ou pela adsorção nas superfícies dos óxidos/oxihidróxidos de ferro, manganês e alumínio e de argilominerais (Schroeder e Lee, 1975; Griffin *et al.*, 1977; Dreiss, 1986; Charlet e Manceau, 1992). O Cr(III) adsorvido aos óxidos de Mn poderá, no entanto, ser oxidado e liberado como Cr(VI) juntamente com o Mn reduzido (Schroeder e Lee, 1975; Bartlett e James, 1979; Eary e Rai, 1987; Makino *et al.*, 1998).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do experimento, foi escolhida uma área com solo não contaminado, com características semelhantes às do solo que vem recebendo resíduos de curtimento.

Uma área de 9 m², sem vegetação, foi cercada por um muro de concreto de 0,80 m de altura (0,40 m abaixo da superfície do solo e 0,40 m acima), Para a coleta de solução do solo foram instalados 13 lisímetros de pressão de sucção a vácuo, a cada 0,50 m de profundidade para coleta de solução do solo e, um poço de águas do aquífero freático, compondo a estação experimental monitoramento (profundidade total: 7,50 m) para amostragem das águas do aquífero freático, compondo a estação experimental (Figura 1).

Os lisímetros de pressão de sucção consistiram de cápsulas porosas de cerâmica (6,0 cm de comprimento e 6,0 cm de diâmetro externo), seladas a tubos de PVC, estendendo-se da superfície até a profundidade de coleta. Os tubos foram fechados com tampas móveis (rolhas de borracha). Nesses amostradores a pressão de vácuo foi exercida através de um cilindro de aço fixo na tampa móvel. A condução da amostra à superfície foi realizada por sucção exercida num frasco (Erlenmeyer) conectado em série a uma mangueira de silicone permanentemente instalada

O solo foi perfurado com trado manual (Ø = 15 cm) para a instalação dos lisímetros e, as cápsulas porosas envolvidas com pó de sílica (≤ 200 mesh), para garantir o contato hidráulico. A porção superior da cápsula foi sela-

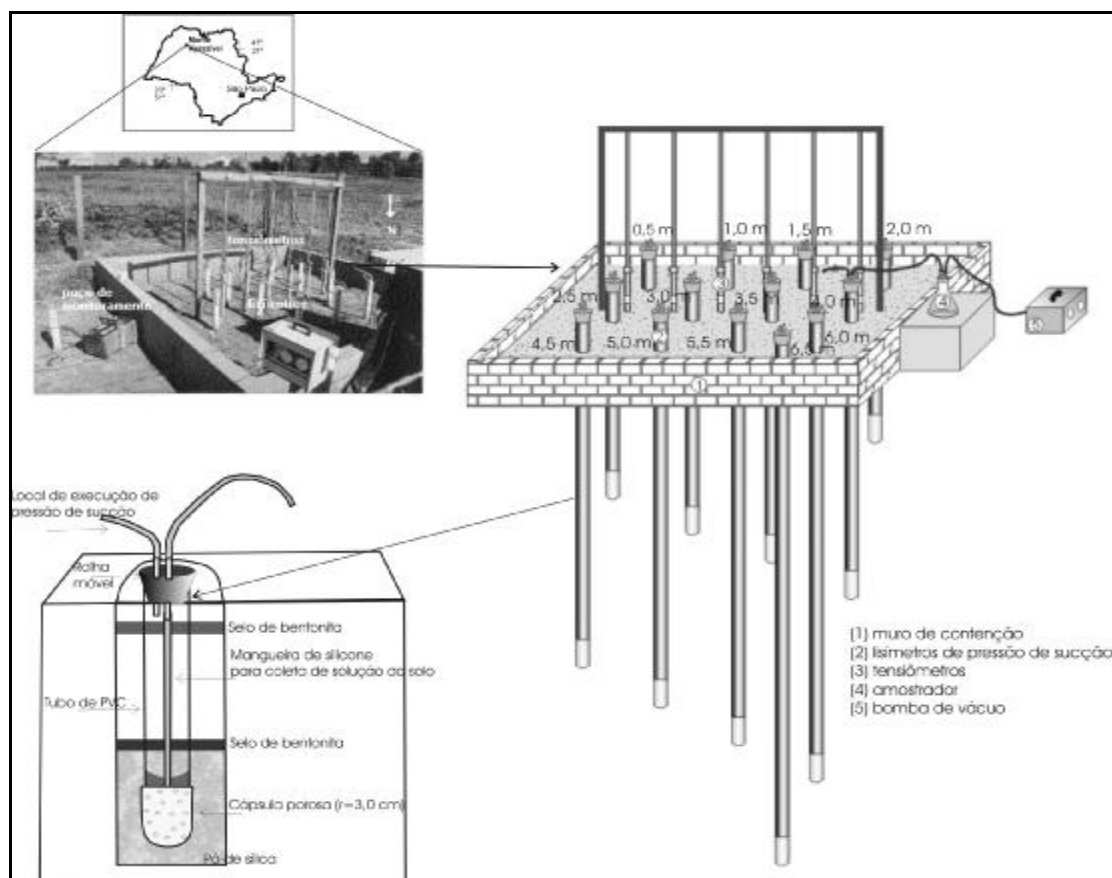


Figura 1 – (a) Estação experimental; (b) esquema de distribuição dos lisímetros de pressão de sucção em profundidade; (c) detalhe de instalação de um lisímetro.

da com bentonita hidratada (misturada com areia fina), para impedir a migração vertical de solutos ou que a pressão de sucção fosse efetuada fora da área de interesse. O restante do espaço anelar foi preenchido por material de perfuração peneirado, acima do qual foi instalado outro selo de bentonita, seguindo os procedimentos da ASTM (1996).

A distância vertical e lateral de 0,50 m entre os amostradores é, em princípio, suficiente para que estejam fora do raio de influência da pressão de vácuo exercido entre cada equipamento segundo estudos realizados por Morrison e Lowery (1990), Wu et al. (1995) e Lowery e Hart (1997).

Caracterização do solo, solução do solo, águas do aquífero e efluente.

Antes das aplicações de efluentes, o solo de referência não contaminado foi amostrado com trado manual a cada 0,50 m de profundidade, para a caracterização granulométrica (peneiramento e pipetagem); composição mineralógica (difração de raios X); pH (em água e em solução de KCl, 0,1 N); composição química (fluorescência de

raios X); capacidade de troca de cátions (CTC a pH 7) e, matéria orgânica (colorimetria - oxidação por dicromato de potássio).

Ao final do período de monitoramento da solução do solo e das águas do aquífero, o solo contaminado (não deformado) foi amostrado com martelo mecânico a cada 0,50 m de profundidade (até 4,40 m), com amostras subdivididas e submetidas a análises de matéria orgânica e química, e posterior avaliação do grau de contaminação. Este grau de contaminação foi calculado pelo fator de enriquecimento (**E**), uma medida de referência adimensional, definido por Middleton e Grant (1990), in Belkin e Sparck, (1993):

$$E = (X/Y)_{\text{contaminado}} / (X/Y)_{\text{não contaminado}}$$

Onde, X é a concentração do elemento potencialmente enriquecido e Y é a concentração do elemento de normalização.

O índice **E** foi normalizado pela média dos teores de níquel, devido à pequena variação da concentração em solo contaminado e por ser o elemento não detectado em

solução do solo (Surita, 1999). A indicação de enriquecimento do solo foi considerada quando $E > 1,5$ e a classificação do grau de contaminação do solo pelas diferentes classes do Índice de Geoacumulação (Igeo) propostas por Filho e Maddock (1997):

<u>classe 1</u>	<u>classe 2</u>	<u>classe 3</u>
$1,5 \leq E \leq 3,0$	$3,0 \leq E \leq 6,0$	$6,0 \leq E \leq 12,0$
<u>classe 4</u>	<u>classe 5</u>	<u>classe 6</u>
$12,0 \leq E \leq 24,0$	$24,0 \leq E \leq 48,0$	$48,0 \leq E \leq 96,0$

A solução do solo foi coletada utilizando-se uma pressão de vácuo constante, com duas bombas elétricas conectadas a um conjunto de seis a sete lisímetros. A água do aquífero foi coletada com uma bomba peristáltica com mangueira de polietileno, segundo as recomendações da norma NBR 13895 (ABNT 1997).

Em campo, as amostras de água foram submetidas a medidas de pH, Eh, condutividade elétrica específica (CE) e temperatura. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de ester-celulose $0,45 \mu\text{m}$ e divididas em duas frações. Uma fração foi acidificada em HNO_3 ($\text{pH} < 2$) para determinação da concentração de cátions (absorção atômica) e a outra sem preservantes, destinadas às análises de sódio e potássio e ânions (espectrofotômetro de chama, cromatógrafo de íons e espectrofotômetro visível).

Os efluentes dispostos na estação experimental foram coletados durante um dia de produção industrial, formando uma amostra representativa do processo diário. Desta amostra, uma alíquota foi destinada a determinações das concentrações de cátions, ânions, além de fenol (espectrofotômetro visível), carbono orgânico dissolvido, sólidos (gravimetria, sedimentação), óleos e graxas (extração), demanda química e bioquímica de oxigênio (Winkler e refluxo).

Previamente à disposição dos efluentes efetuou-se a caracterização da solução do solo e das águas do aquífero (*background*), em duas datas (28/02/96 e 25/03/96). Após a determinação dos parâmetros naturais do solo, foram dispostos aproximadamente 700 L de efluentes em 27/03/96, seguido de amostragem de água e solução de solo em 01/05/96, 01/06/96 e 09/07/96.

Em 05/09/96, procedeu-se a segunda disposição com cerca de 1.700 L de efluentes. Após a infiltração, notada pela diminuição do potencial matricial em 0,50 m de profundidade, a amostragem foi iniciada. O monitoramento prosseguiu com amostragem em 04/10/96, 27/11/96, 23/01/97 e 01/03/97.

A terceira e última disposição de cerca de 800 L ocorreu em 03/03/97, finalizado com a última coleta em 27/12/97.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Solo não contaminado

As amostras do solo não contaminado coletadas na estação experimental indicaram uma composição mineralógica relativamente homogênea em todo o perfil, caracterizada pela presença dominante de quartzo e de caulinita. A fração areia fina ($66 \pm 6 \%$) apresentou predominância em todo o perfil em relação à fração argila ($18 \pm 8 \%$) e silte ($< 10 \%$) (Figura 2). Segundo a classificação de Shepard (1954), até a profundidade de 2,00m o solo manteve-se essencialmente areno-argiloso e, de 2,50 m a 7,00 m, observou-se uma nítida gradação para termos mais arenosos.

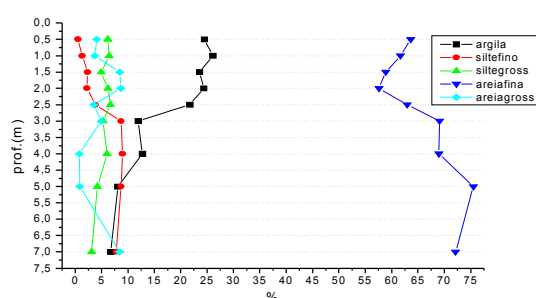


Figura 2 – Distribuição granulométrica (%) em perfil do solo da estação experimental.

Os valores de pH (em solução de KCl) estiveram abaixo de 5,0 em todo o perfil e o $\Delta\text{pH} > 0$ aumentando com o aumento de profundidade, indicando solo ácido e com predominância de cargas negativas. Quimicamente, o solo apresentou uma distribuição homogênea dos teores dos elementos analisados ao longo do perfil. Notou-se que as concentrações dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos aumentaram a partir de 2,00 m de profundidade e, uma variação nos teores de ferro, alumínio, cromo e sílica em 2,50 m de profundidade (Figura 3). A capacidade de troca de cátions variou entre 40 e 68 mmol.kg^{-1} e o teor de matéria orgânica inferior ou igual a 1 %.

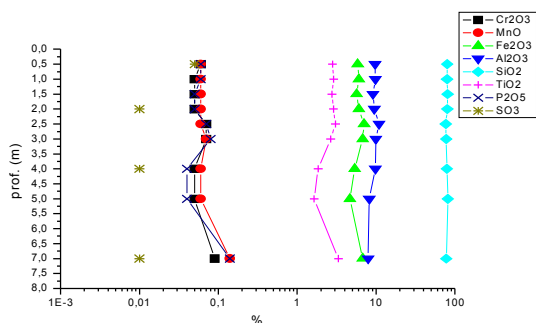


Figura 3 – Distribuição dos teores de óxidos (%) em perfil do solo da estação experimental.

TABELA 1 – Parâmetros físico-químicos e químicos (*background*) da solução do solo (a cada 0,50 m de profundidade) e, das águas do aquífero freático (sombreado), com a média de teores entre duas amostragens.

prof.(m)	pH	Eh (V)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Na	K	Mg	Ca mg L^{-1}	Ba	Cr(t)	Cr(VI)	Fe(t)	Mn	Al
0,50	7,6 (0,6)	0,095 (0,021)	220 (14)	11,30	22,50	3,90 (0,07)	7,92 (0,25)	< 0,18	<0,05	-	0,07 (0,02)	<0,02	<0,55
1,00	7,4 (0,4)	0,120 (0,000)	150 (14)	7,00	20,00	3,25 (0,85)	6,52 (1,94)	< 0,18	<0,05	-	0,05 (0,00)	0,02	n.d
1,50	7,3 (0,6)	0,140 (0,028)	280 (14)	9,00	34,00	5,65 (0,85)	11,37 (2,37)	n.d	n.d	-	0,07 (0,00)	0,02 (0,00)	<0,55
2,00	6,7 (0,3)	0,165 (0,049)	350 (57)	10,00	12,00	10,17 (2,58)	21,07 (6,97)	n.d	<0,05	-	0,13 (0,03)	0,04 (0,00)	<0,55
2,50	6,7 (0,1)	0,165 (0,064)	220 (14)	11,50	12,00	6,27 (0,32)	11,27 (0,04)	< 0,18	<0,05	-	0,10 (0,05)	0,02 (0,01)	n.d
3,00	6,6 (0,0)	0,170 (0,042)	185 (21)	3,80	8,80	6,47 (2,09)	8,95 (1,84)	< 0,18	<0,05	-	0,07 (0,00)	0,03 (0,01)	n.d
4,00	6,7	0,200	210	7,00	7,00	9,40	10,60	< 0,18	<0,05	-	0,19 (0,00)	0,03 (0,00)	-
4,50	6,8 (0,2)	0,190 (0,014)	220 (57)	2,60	4,90	11,87 (4,21)	14,02 (3,22)	< 0,18	<0,05	-	0,21 (0,07)	0,03 (0,00)	0,59
5,00	6,6 (0,4)	0,165 (0,021)	200 (42)	-	-	9,80 (1,13)	14,05 (1,13)	< 0,18	<0,05	-	0,10 (0,00)	0,04 (0,02)	n.d
5,50	5,8 (0,1)	0,210 (0,042)	185(7)	0,70	3,80	9,47 (0,18)	14,57 (1,10)	< 0,18	<0,05	-	<0,05	0,05 (0,01)	n.d
6,00	5,9 (0,1)	0,215 (0,035)	55 (7)	0,70	2,40	2,17 (0,25)	3,35 (1,97)	< 0,18	n.d	-	0,17	0,03	<0,55
6,50	5,6 (0,0)	0,195 (0,035)	50(0)	-	3,00	1,50 (0,35)	4,56 (0,66)	< 0,18	n.d	-	0,05	0,29 (0,09)	n.d
6,67	5,5 (0,1)	0,210 (0,000)	85 (7)	1,30	4,10	4,00	5,18	n.d	<0,05	-	0,24 (0,09)	0,03 (0,00)	<0,55

() = desvio padrão; < = abaixo do limite de detecção; - = não analisado; n.d = não determinado.

TABELA 2 – Caracterização dos efluentes dispostos na Estação Experimental.

Data aplicação	pH	CE μScm^{-1}	Cr	Mn	Fe	Al	Pb	Na	K	Ca	Mg	Ba	S	SO ₄	Cl	NH ₃	NO ₃	CO	DQO	DBO ₅	CaCO ₃	SS	SSed	Óleo Grax
mar/96 700L	7,1	11500	138,0	0,01	4,35	11,50	0,02	27400	44,0	354,5	24,7	0,40	19,3	4661	14670	-	36,0	1918	4081	957	496	4420	66,0	140
set/96 1,700L	7,5	10940	41,3	0,01	2,20	25,50	0,10	5800	22,5	452,6	15,0	0,50	25,6	576	3548	1058	1,2	-	3232	1395	-	780	-	221
mar/97 800L	7,8	9360	14,4	0,01	1,61	1,27	0,00	5900	43,0	479,0	19,0	0,12	37,5	64	2254	394	-	-	3838	795	-	410	1,0	92
média	7,5	10600	64,6	0,01	2,72	12,76	0,04	13033	36,5	428,7	19,6	0,34	27,5	1767	6824	726	18,6	-	3717	1049	-	1870	33,5	151
dp	0,4	1110	65,0	-	1,44	12,16	0,05	12442	12,1	65,6	4,9	0,20	9,2	2519	6826	470	24,6	-	437	310	-	2216	46,0	65

- = não analisado, CO = carbono orgânico, SSed = sólidos sedimentáveis, dp = desvio padrão.

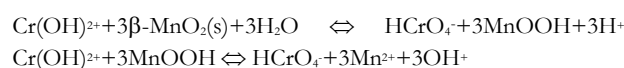
Solução do Solo (de referência)

A solução do solo de referência (*background*) apresentou pH levemente alcalino em superfície ($7,6 \pm 0,6$) diminuindo em profundidade; Eh com valor médio < 100 mV aumentando ao longo do perfil (200 mV); CE de cerca de $220 \mu\text{S cm}^{-1}$ em superfície, diminuindo com a profundidade a $85 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os íons alcalinos (Na e K) e alcalinos terrosos (Mg, Ca e Ba) apresentaram baixa concentração em solução ao longo de todo o perfil (Tabela 1). Os teores de Cr (total) e de Al (total) estiveram, de modo geral, abaixo do limite de detecção (<0,05 mg L^{-1}). O Fe (total) apresentou variação entre 0,10 e 0,20 mg L^{-1} , enquanto que o Mn de modo regular (0,03 mg L^{-1}) até 6,00 m, aumentando a sua concentração (0,29 mg L^{-1}) com aumento de umidade (zona da franja capilar).

Primeira Disposição de Efluentes

Após a primeira disposição de efluentes (700 L em 27/03/96), caracterizados pela elevada concentração de Cr, Na, Cl, SO₄, Ca, sólidos em suspensão (SS), DQO e DBO (Tabela 2), observaram-se mudanças nas características da solução do solo coletada a 0,50 m de profundidade, quando comparadas com a solução de solo de referência, durante o período monitorado (maio/96, junho/96 e julho/96).

O pH diminuiu gradativamente de 7,6 para 4,1 após a primeira aplicação de efluentes (Tabela 3). As concentrações dos sais aumentaram e a condutividade elétrica específica passou de 220 até $3.650 \mu\text{S cm}^{-1}$. A disponibilidade do Al teve início com a diminuição do pH para 5,5 e 4,1. Na profundidade de até 0,50 m o Al em solução pode ser de origem antropogênica mas também pode ter sido mobilizado do meio poroso pelos sais, principalmente pelo Na em elevada concentração. O Mn, natural do meio, apresentou aumento de concentração da solução do solo ($2,67 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 4), podendo ter sofrido a redução direta de seus óxidos/oxi-hidróxidos pela matéria orgânica (em pH < 5,5) (Leeper, 1947) como também pelo Cr(III) (com pH < 4,7), como indicam as seguintes reações (Eary e Rai, 1987; Nriagu et al., 1993):



A dificuldade de detecção do Cr(VI) em solução do solo, pode ser pelo NO₂⁻ (presente nos efluentes), segundo as reações simplificadas (Richard e Bourg, 1991; Nriagu et al., 1993):

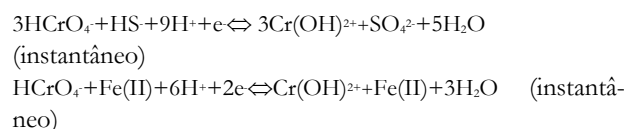


TABELA 3 – Parâmetros físico-químicos e químicos da solução do solo (a cada 0,50 m de profundidade), das águas do aquífero freático (sombreado) e índice pluviométrico, durante o monitoramento em maio/96, junho/96 e julho/96.

ata	Índice	rof.	pH	Eh	CE	Na	K	Ca	Mg	Ba	Cr	Cr(VI)	Fe	Mn	Al
	Pluviométrico (mm)	(m)		(V)	($\mu\text{S cm}^{-1}$)										
26/02/96	-	0,50	8,1	0,080	230	11,30	22,50	8,10	3,85	<0,18	<0,05	-	0,06	<0,02	<0,55
		1,00	7,6	0,120	160	7,00	20,00	5,15	2,65	<0,18	<0,05	-	0,06	<0,02	n.d
		1,50	7,7	0,155	290	9,00	34,00	9,70	5,05	n.d	n.d	-	-	0,02	n.d
		2,00	6,9	0,200	310	10,00	12,00	16,15	8,35	n.d	<0,05	-	0,10	0,04	n.d
		2,50	6,7	0,175	230	11,50	12,00	11,25	6,50	0,20	<0,05	-	0,15	0,02	n.d
		3,00	6,6	0,210	200	3,80	8,80	7,65	5,00	<0,18	<0,05	-	0,07	0,04	n.d
		4,00	6,7	0,200	210	7,00	7,00	10,60	9,40	0,86	<0,05	-	0,19	0,03	n.d
		4,50	6,6	0,200	260	2,60	4,90	16,30	14,85	0,61	<0,05	-	0,15	0,03	n.d
		5,00	6,9	0,180	230	-	-	14,85	10,60	0,88	<0,05	-	0,10	0,06	<0,55
		5,50	5,9	0,240	180	0,70	3,80	13,80	9,60	0,35	<0,05	n.d	<0,05	0,06	<0,55
		6,00	5,9	0,240	60	0,70	2,40	1,96	2,00	<0,18	n.d	n.d	0,17	<0,02	n.d
		6,50	5,6	0,215	50	-	3,00	5,03	1,50	<0,18	n.d	-	<0,05	0,20	<0,55
		6,70	5,5	0,210	90	1,30	4,10	5,18	4,00	n.d	<0,05	0,01	0,33	0,03	<0,55
		0,50	7,2	0,110	210	-	-	7,75	3,95	n.d	<0,05	-	0,09	<0,02	<0,55
		1,00	7,1	0,120	140	-	-	7,90	3,85	n.d	n.d	-	0,05	0,02	n.d
26/03/96	-	1,50	6,8	0,120	270	-	-	13,05	6,25	n.d	n.d	-	0,07	0,03	<0,55
		2,00	6,5	0,125	390	-	-	26,00	12,00	<0,18	n.d	-	0,16	0,04	<0,55
		2,50	6,6	0,115	210	-	-	11,30	6,05	<0,18	n.d	-	0,05	0,03	n.d
		3,00	6,6	0,135	170	-	-	10,25	7,95	<0,18	n.d	-	0,07	0,02	n.d
		4,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4,50	6,9	0,180	180	-	-	11,75	8,90	<0,18	n.d	-	0,28	0,03	0,59
		5,00	6,3	0,145	170	-	-	13,25	9,00	<0,18	n.d	-	<0,05	0,03	n.d
		5,50	5,7	0,180	190	-	-	15,35	9,35	0,23	n.d	-	<0,05	0,04	n.d
		6,00	5,8	0,190	50	-	-	4,75	2,35	n.d	n.d	0,01	<0,05	0,03	<0,55
		6,50	5,6	0,170	50	-	-	4,10	1,75	<0,18	n.d	n.d	0,05	0,38	n.d
		6,63	5,4	0,205	80	-	-	6,50	3,00	<0,18	<0,05	0,01	0,15	0,03	2,49
		0,50	6,4	0,245	1990	1380,38	102,50	170,00	49,00	0,18	<0,05	n.d	0,10	2,67	<0,55
		1,00	7,4	0,205	120	3,90	10,20	7,55	2,65	<0,18	n.d	n.d	0,15	<0,02	<0,55
		1,50	7,0	0,225	260	6,10	24,10	10,85	5,00	<0,18	n.d	n.d	0,37	<0,02	n.d
		2,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
01/05/96	119,1	2,50	6,6	0,245	200	10,40	11,90	9,40	6,55	0,34	n.d	n.d	0,21	0,02	<0,55
		3,00	6,9	0,235	190	-	-	-	-	-	n.d	n.d	-	-	-
		4,00	6,4	0,265	190	2,60	5,20	11,05	11,45	0,38	n.d	n.d	0,26	0,03	n.d
		4,50	6,6	0,270	160	1,60	4,00	17,50	9,05	0,49	n.d	n.d	0,15	0,05	n.d
		5,00	6,3	0,255	190	1,30	3,90	17,65	8,70	0,35	n.d	n.d	n.d	0,04	<0,55
		5,50	6,1	0,275	120	0,90	3,40	12,55	5,80	0,35	n.d	n.d	0,06	0,03	n.d
		6,00	5,8	0,280	50	0,50	2,40	5,85	2,20	<0,18	n.d	n.d	0,24	<0,02	n.d
		6,50	5,7	0,300	50	0,60	2,70	3,95	1,51	<0,18	n.d	n.d	0,06	n.d	n.d
		7,13	5,7	0,315	90	1,40	4,30	7,30	3,60	0,18	<0,05	0,01	0,15	0,05	1,20
		0,50	5,5	0,165	3650	676,08	33,80	43,00	13,50	<0,18	<0,05	n.d	0,24	1,40	0,80
		1,00	7,3	0,200	120	7,50	13,80	11,40	3,60	<0,18	n.d	n.d	0,17	n.d	<0,55
		1,50	8,0	0,150	270	10,00	37,50	11,00	4,80	0,18	n.d	n.d	0,08	<0,02	n.d
		2,00	7,1	0,195	450	13,80	43,80	37,90	14,70	0,66	n.d	n.d	0,16	0,08	n.d
		2,50	6,3	0,170	190	16,30	12,50	16,10	9,00	-	<0,05	n.d	-	0,10	-
		3,00	6,7	0,170	210	-	-	-	-	-	-	n.d	-	-	n.d
01/06/96	9,8	4,00	6,4	0,220	150	10,00	5,00	8,00	8,80	0,33	<0,05	n.d	0,15	0,02	-
		4,50	6,9	0,200	180	8,80	3,80	11,60	7,90	-	<0,05	n.d	0,25	0,07	-
		5,00	6,2	0,235	180	25,00	6,30	20,80	10,50	0,25	n.d	n.d	-	0,04	n.d
		5,50	5,8	0,245	110	8,80	2,50	9,90	4,80	0,25	n.d	n.d	<0,05	0,02	n.d
		6,00	5,8	0,225	70	1,30	1,30	6,60	2,10	<0,18	n.d	n.d	0,10	<0,02	n.d
		6,50	5,8	0,220	60	2,50	2,50	4,00	1,50	<0,18	<0,05	n.d	0,05	0,33	n.d
		6,77	5,8	0,205	100	3,80	5,00	7,10	2,80	<0,18	n.d	n.d	0,06	n.d	n.d
		0,50	4,1	0,235	1990	-	-	50,40	13,20	0,25	n.d	n.d	0,32	1,91	6,90
		1,00	7,1	0,150	100	8,00	17,50	5,30	1,80	<0,18	<0,05	n.d	0,36	<0,02	<0,55
		1,50	6,8	0,180	250	5,70	34,50	11,30	4,60	<0,18	n.d	n.d	0,06	<0,02	n.d
		2,00	6,7	0,195	430	4,10	39,50	32,00	13,20	0,59	n.d	n.d	0,11	0,06	n.d
		2,50	6,3	0,225	170	7,60	9,10	6,10	5,30	0,29	n.d	n.d	0,28	0,02	<0,55
		3,00	6,2	0,225	240	5,50	9,90	17,20	9,80	0,35	0,05	0,05	0,12	0,04	n.d
		4,00	6,2	0,225	150	5,00	5,10	8,30	9,00	0,31	n.d	n.d	0,16	0,02	n.d
		4,50	6,3	0,235	230	1,80	5,10	18,30	11,10	0,38	n.d	n.d	0,02	0,06	n.d
09/07/96	2,0	5,00	6,0	0,255	200	1,60	3,80	15,50	9,80	0,43	<0,05	n.d	0,06	0,02	n.d
		5,50	5,4	0,275	100	0,70	2,30	10,20	4,50	0,25	n.d	n.d	0,05	0,02	n.d
		6,00	5,4	0,280	60	0,60	2,20	6,50	2,20	<0,18	n.d	n.d	n.d	<0,02	n.d
		6,50	5,4	0,245	60	0,80	2,70	4,20	1,50	<0,18	n.d	n.d	n.d	0,26	n.d
		6,82	5,6	0,260	90	1,60	4,10	7,20	2,80	<0,18	<0,05	n.d	0,09	n.d	n.d

< = abaixo do limite de detecção; - = não analisado; n.d = não determinado.

* = disposição de 700 L em 27/03/96

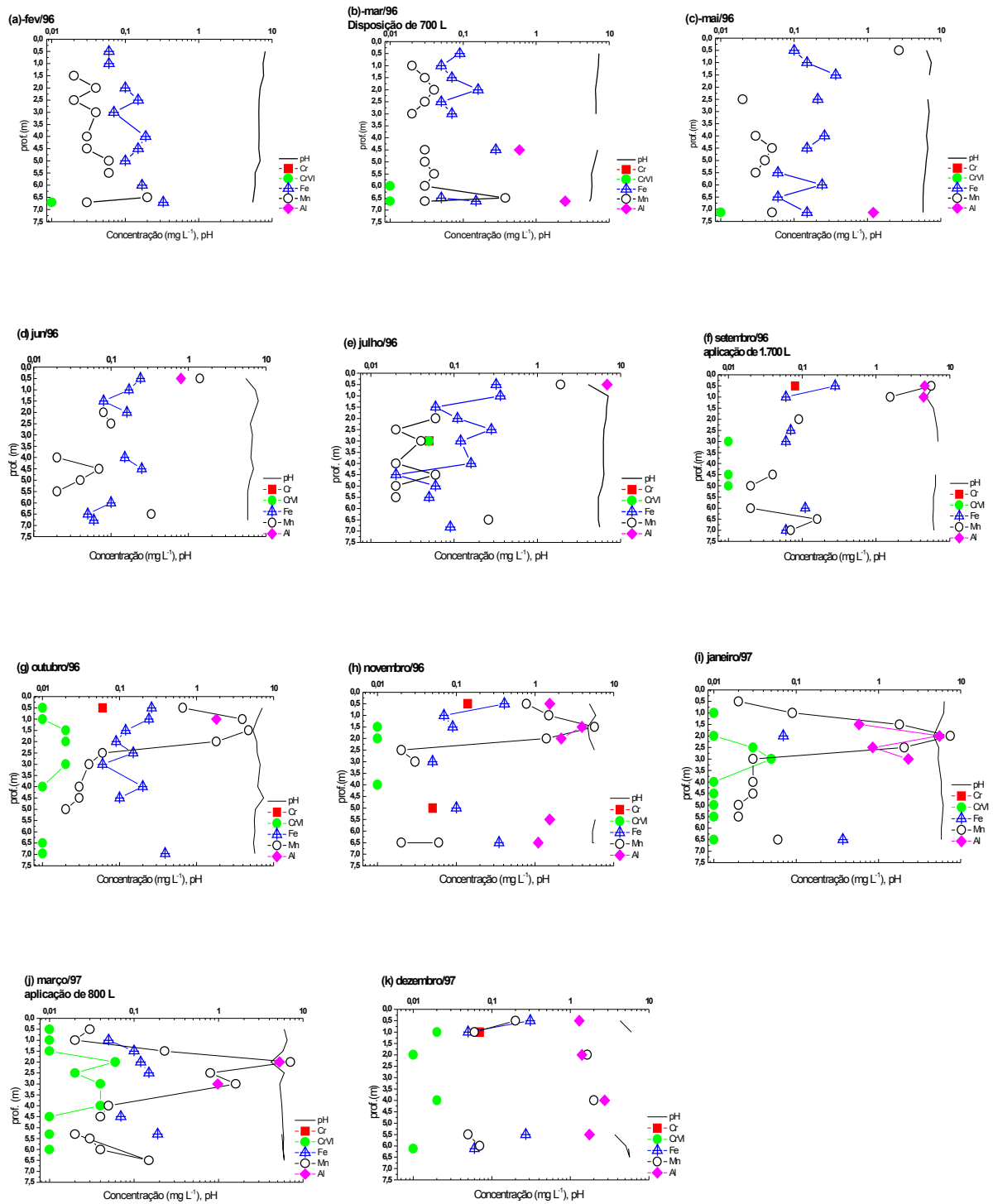


Figura 4 – Variação dos teores de Cr, Fe, Mn, Al (mg L⁻¹) e pH, em profundidade. Período de monitoramento de fevereiro/96 (a) a dezembro/97 (k). Nível da água no aquífero freático igual ou abaixo de 6,5 m, exceção em março/97 quando esteve a 5,3 m de profundidade.

TABELA 4 – Parâmetros físico-químicos e químicos da solução do solo (a cada 0,50 m de profundidade), das águas do aquífero freático (sombreado) e índice pluviométrico, durante o monitoramento em outubro/96, novembro/96, janeiro/97, março/97 e dezembro/97.

ata	Índice Pluviométrico (mm)	Prof.	pH	Eh (V)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Na	K	Ca	Mg mg L ⁻¹	Ba	Cr	Cr(VI)	Fe	Mn	Al
06/09/96	162,6 (08/96: 82,0)	0,50	6,0	0,160	1130	1160,00	40,00	336,30	54,00	1,54	0,08	-	0,28	5,60	4,55
		1,00	4,8	0,205	1450	850,00	85,00	772,50	157,50	2,79	<0,05	n.d	0,06	1,56	4,41
		1,50	6,0	0,185	830	35,00	34,00	15,00	4,30	<0,18	n.d	n.d	n.d	<0,02	n.d
		2,00	6,4	0,185	320	82,50	35,00	28,60	12,10	0,21	n.d	n.d	<0,05	0,09	n.d
		2,50	6,8	0,155	110	7,90	7,90	5,90	4,60	<0,18	n.d	n.d	0,07	<0,02	n.d
		3,00	6,9	0,145	90	7,50	9,80	7,40	7,50	<0,18	<0,05	0,01	0,06	n.d	n.d
		4,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4,50	6,4	0,165	190	14,60	4,40	20,80	10,80	<0,18	<0,05	0,01	<0,05	0,04	n.d
		5,00	6,4	0,145	180	12,50	4,40	28,50	22,80	<0,18	<0,05	0,01	<0,05	0,02	n.d
		5,50	6,0	0,160	50	4,80	2,50	9,90	4,50	<0,18	n.d	n.d	<0,05	<0,02	n.d
		6,00	6,0	0,165	40	4,70	2,40	9,40	4,30	<0,18	n.d	n.d	0,11	0,02	n.d
		6,50	5,9	0,155	30	1,00	2,60	5,10	1,80	<0,18	n.d	n.d	n.d	0,16	n.d
		7,00	6,1	0,180	50	1,30	5,10	7,10	3,50	<0,18	<0,05	n.d	0,06	0,07	n.d
		0,50	7,1	0,160	630	1010,00	10,00	85,50	16,60	n.d	0,06	0,01	0,26	0,66	n.d
		1,00	6,1	0,195	1180	1090,00	390,00	218,00	112,50	0,35	<0,05	0,01	0,24	3,93	1,80
04/10/96	82,0	1,50	5,4	0,230	1060	1640,00	190,00	150,00	85,50	5,65	<0,05	0,02	0,12	4,70	n.d
		2,00	6,0	0,200	425	600,00	70,00	161,50	49,00	3,50	n.d	0,02	0,09	1,80	-
		2,50	6,1	0,195	361	24,00	14,50	14,35	12,60	1,00	<0,05	n.d	0,15	0,06	n.d
		3,00	6,7	0,150	250	8,40	4,20	14,35	9,95	0,65	<0,05	0,02	0,06	0,04	n.d
		4,00	6,2	0,200	185	3,20	4,00	9,80	10,60	0,40	<0,05	0,01	0,20	0,03	n.d
		4,50	7,4	0,195	195	1,80	5,00	15,20	9,80	0,28	<0,05	n.d	0,10	0,03	n.d
		5,00	5,8	0,195	250	1,60	3,70	17,95	13,40	<0,18	n.d	n.d	<0,05	0,02	n.d
		5,50	5,6	0,215	826	0,90	2,10	7,55	3,90	<0,18	<0,05	n.d	n.d	<0,02	n.d
		6,00	5,7	0,255	55	0,30	1,80	4,60	2,23	<0,18	<0,05	n.d	n.d	n.d	n.d
		6,50	5,5	0,205	74	0,40	2,40	4,10	1,80	<0,18	-	0,01	-	-	-
		6,96	5,7	0,180	90	1,20	3,80	6,53	3,38	<0,18	<0,05	0,01	0,39	<0,02	<0,55
		0,50	4,9	0,285	2770	335,00	6,70	63,00	8,50	0,60	0,14	n.d	0,41	0,78	1,54
		1,00	5,9	0,240	7550	1420,00	60,00	92,00	34,75	<0,18	<0,05	n.d	0,07	1,50	<0,55
		1,50	4,7	0,275	11160	1940,00	100,00	130,00	77,50	2,98	<0,05	0,01	0,09	5,70	3,95
		2,00	4,9	0,270	6850	2000,00	180,00	126,50	47,80	18,63	<0,05	0,01	<0,05	1,40	2,15
		2,50	5,7	0,255	537	55,00	15,00	9,80	12,15	0,93	<0,05	n.d	n.d	0,02	n.d
27/11/96	181,9 (12/96: 229,0)	3,00	-	-	247	9,00	11,00	11,40	11,90	0,65	<0,05	-	0,05	0,03	n.d
		4,00	6,0	0,220	181	6,00	8,00	4,30	7,80	0,50	<0,05	0,01	n.d	<0,02	n.d
		4,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5,00	-	-	-	1,20	5,00	29,20	16,80	1,00	0,05	-	0,10	n.d	n.d
		5,50	5,8	0,230	78	0,40	2,30	8,65	3,58	<0,18	<0,05	n.d	n.d	n.d	1,54
		6,00	5,4	0,260	73	0,40	3,10	6,03	2,48	<0,18	<0,05	n.d	n.d	n.d	n.d
		6,50	5,4	0,260	56	0,40	2,60	4,38	2,05	<0,18	<0,05	n.d	n.d	0,06	n.d
		6,50	5,6	0,230	120	1,40	4,60	7,38	3,78	0,18	<0,05	n.d	0,35	0,02	1,10
		0,50	6,3	0,180	160	10,00	0,90	4,12	0,44	<0,18	<0,05	n.d	<0,05	0,02	n.d
		1,00	6,2	0,175	1060	179,60	17,50	8,50	3,55	0,25	<0,05	0,01	<0,05	0,09	n.d
		1,50	5,4	0,195	5480	1156,80	42,50	105,50	20,25	<0,18	<0,05	n.d	<0,05	1,80	0,58
		2,00	4,7	0,225	10170	1874,80	100,00	156,00	86,50	6,70	<0,05	0,01	0,07	7,46	5,50
		2,50	5,4	0,210	8240	1645,40	60,00	240,63	118,75	10,90	<0,05	0,03	<0,05	2,06	0,85
		3,00	5,3	0,215	6040	638,30	40,00	31,63	33,13	18,40	<0,05	0,05	<0,05	0,03	2,30
		4,00	5,8	0,195	230	4,60	4,60	6,95	12,30	0,55	<0,05	0,01	<0,05	0,03	n.d
23/01/97	321,1 (02/97: 134,7)	4,50	5,8	0,195	220	2,20	3,20	13,00	9,90	0,70	<0,05	0,01	<0,05	0,03	n.d
		5,00	6,1	0,180	250	1,50	3,60	27,80	11,50	0,65	<0,05	0,01	<0,05	0,02	<0,55
		5,50	6,0	0,180	150	2,10	2,10	6,95	3,85	0,30	<0,05	0,01	<0,05	0,02	n.d
		6,00	5,8	0,170	180	0,80	2,20	7,23	2,65	<0,18	<0,05	n.d	<0,05	<0,02	n.d
		6,50	5,8	0,160	150	0,80	2,30	3,90	1,88	<0,18	<0,05	n.d	<0,05	0,06	n.d
		6,50	5,8	0,215	180	1,80	3,90	7,70	3,30	0,23	<0,05	0,01	0,37	<0,02	<0,55
		0,50	6,0	0,220	90	9,00	6,90	4,20	1,30	n.d	<0,05	0,01	<0,05	0,03	n.d
		1,00	6,5	0,215	710	99,70	10,00	5,20	2,60	n.d	<0,05	0,01	0,05	0,02	<0,55
		1,50	5,8	0,245	2250	428,80	20,10	11,40	7,80	<0,18	<0,05	0,01	0,10	0,23	<0,55
		2,00	4,2	0,285	9230	1306,20	111,10	122,50	61,00	4,20	<0,05	0,06	0,12	7,12	5,26
		2,50	6,0	0,230	3110	448,70	20,00	15,10	13,50	1,41	<0,05	0,02	0,15	0,80	<0,55
		3,00	5,3	0,235	5590	817,60	30,20	50,75	102,00	4,63	<0,05	0,04	<0,05	1,60	0,98
		4,00	5,6	0,215	180	1,50	3,40	7,00	9,20	0,45	<0,05	0,04	n.d	0,05	<0,55
		4,50	5,7	0,220	200	0,80	5,80	10,70	10,10	0,31	<0,05	0,01	0,07	0,04	<0,55
		5,00	5,8	0,210	190	0,80	2,20	14,00	8,70	0,38	n.d	n.d	n.d	<0,02	n.d
01/03/97	134,7	5,50	5,9	0,195	80	0,40	4,20	8,40	26,00	0,88	n.d	n.d	n.d	0,03	n.d
		6,00	5,8	0,200	90	0,50	7,10	6,85	2,93	<0,18	<0,05	0,01	n.d	0,04	n.d
		6,50	6,0	0,195	80	0,80	2,20	4,98	2,38	<0,18	<0,05	n.d	n.d	0,15	n.d
		5,30	5,6	0,255	90	1,50	2,80	5,58	2,80	<0,18	<0,05	0,01	0,19	0,02	<0,55
		0,50	4,3	0,270	46	30,00	5,00	10,55	2,85	-	<0,05	-	0,31	0,20	1,30
		1,00	6,0	0,174	1290	270,00	30,00	10,75	3,95	-	0,07	0,02	0,05	0,06	<0,55
		1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		2,00	4,8	0,201	3320	575,00	54,00	18,40	8,50	-	n.d	0,01	<0,05	1,64	1,41
		2,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4,00	4,6	0,212	3220	194,00	18,00	250,00	200,00	-	<0,05	0,02	n.d	1,99	2,74
		4,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5,50	3,7	0,275	160	2,10	4,20	9,50	4,45	-	n.d	-	0,27	0,05	1,75
		6,00	5,1	0,209	436	1,50	7,10	98,00	18,80	-	<0,05	-	n.d	0,07	<0,55
		6,50	5,7	0,169	62	0,80	2,80	10,20	3,80	-	-	-	-	-	-
		6,12	5,5	0,178	94	1,30	3,60	7,40	3,50	-	<0,05	0,01	0,06	n.d	<0,55

< = abaixo do limite de detecção; - = não analisado; n.d = não determinado.

* = disposição de 1.700 L em 05/09/96

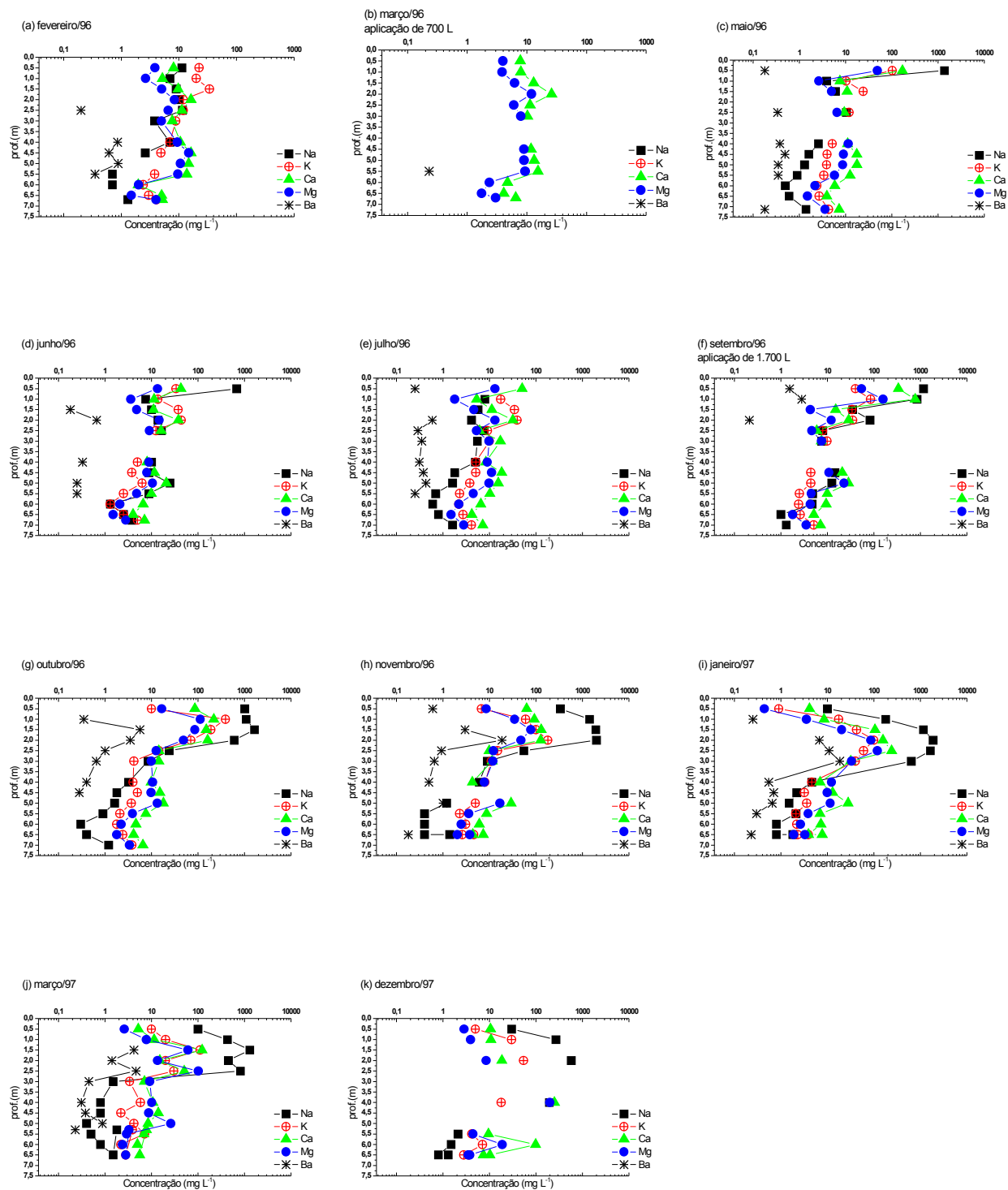
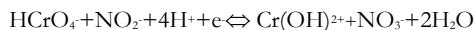


Figura 5 – Variação dos teores de Na, K, Ca, Mg (mg L⁻¹), em profundidade. Período de monitoramento de fevereiro/96 (a) a dezembro/97 (k).). Nível da água no aquífero freático igual ou abaixo de 6,5 m, exceção em março/97 quando esteve a 5,3 m de profundidade.

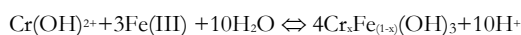


(relativamente rápido) atribuída a sua redução instantânea pelo Fe(II) e HS⁻, ou por uma redução relativamente rápida

Segunda Disposição de Efluentes

Com a segunda aplicação (1.700L em 05/09/96), observou-se a diminuição do pH em várias profundidades e variações elevadas nas concentrações da maioria dos elementos, ressaltando-se o Na, Mn e o Al, refletindo a composição de sais e o volume de efluente disposto (Figuras 4 e 5).

O Cr (total) foi detectado em solução a 0,50 m em três amostras coletadas após a infiltração dos efluentes indicando que durante esse período o solo não foi capaz de retê-lo. O Fe (total) apresentou uma tendência a diminuir sua concentração com o tempo, passando a estar abaixo do limite de detecção (Tabela 4), indicando a possível reação de coprecipitação com o Cr (Davis e Olsen, 1995):



No período de maior pluviosidade (janeiro, fevereiro e março) (Tabelas 3 e 4), observou-se presença de contaminantes a 3,00 m de profundidade (Figuras 4 e 5). O Mn e o Al foram detectados em elevadas concentrações em várias profundidades, sempre relacionados com o pH ácido (pH < 5,0), acompanhando a tendência de variação de concentração dos sais devido a lixiviação ou processo de difusão. É interessante observar que o Cr(VI) foi detectado durante o período de maior pluviosidade, quando o nível da água do aquífero freático se elevou até 5,30 m refletindo no aumento da extensão vertical da zona da franja capilar, isto é, aumento de umidade, possibilitando reações de óxi-redução entre o Cr e os óxi-hidróxidos de Mn.

O grau de contaminação foi calculado para vários elementos (Surita, 1999) e aqueles que apresentaram elevados índices de poluição foram o Na ($E \leq 16,4$) e SO_3 ($E \leq 43,4$). Níveis de poluição média ocorreram para o Cr ($E \leq 3,4$), Al ($E \leq 2,2$) e Ca ($E \leq 4,3$). O Mn, Ba e Si sofreram solubilização apresentando $E < 1,0$. Deve ser ressaltado que a maior disponibilização do Al e do Mn ocorreu em profundidades onde o solo apresentou maior enriquecimento em Na, particularmente entre 1,50 m e 2,00 m de profundidade, indicando que a troca iônica pode ser o mecanismo mais importante para explicar as variações observadas. O enriquecimento do solo por Cr e SO_3 ,

podem ter contribuído para a redução dos oxi-hidróxidos de Mn com posterior oxidação do Cr(III) para o Cr(VI), liberando o Mn e o Cr(VI) para a solução. Além do Mn em solução, que não é de origem antropogênica, o Ba, que não era previsto apresentar perigo de contaminação devido a sua associação com o SO_4 , mostrou depleção do meio sólido e, aumento dos teores em solução do solo (Figura 5). As maiores concentrações deste elemento também ocorreram em locais com maior enriquecimento do solo pelo Na.

Após a terceira disposição (03/97), a última amostragem da solução do solo permitiu identificar a migração de poluentes até a profundidade de 4,00 m.

CONCLUSÕES

O experimento conduzido em campo, com a disposição de cerca de 3.200 L de efluentes de indústria de couro em uma área de 9 m² mostrou a forte retenção do Cr pelo solo. A tendência de diminuição dos teores de Fe em solução (de 0,10-0,20 mg L⁻¹ a < 0,05 mg L⁻¹) com o tempo, indicaram possíveis reações de coprecipitação com o Cr. No entanto, o Cr foi detectado em solução do solo em quatro campanhas de amostragem após a infiltração de 1.700 L de efluentes, com concentrações de até 0,14 mg L⁻¹. Este dado indica que a saturação do solo com o Cr e/ou outros elementos em elevadas concentrações, permitiram que o Cr ocorresse em solução do solo. Pode-se constatar a diminuição gradativa do pH (< 4,0), acompanhada por aumento nas concentrações de Al e Mn além de Ba, disponíveis na solução do solo. A maior disponibilização destes elementos foi observada onde houve maior enriquecimento do solo em Na, indicando que a troca iônica pode ser um mecanismo importante na liberação destes elementos. O Mn, natural do meio pode ter sido reduzido pela matéria orgânica, como também pelo Cr(III), liberando o Mn e o Cr(VI) para a solução do solo, observado em períodos de maiores índices pluviométricos. Os sais foram lixiviados em profundidade (até 4,00 m) acompanhados da disponibilidade de Al e Mn.

Os resultados do experimento evidenciaram a capacidade de retenção do Cr pelo solo, mas que no caso específico de efluentes com elevada concentração de sais, o Na é o elemento mais perigoso, capaz de provocar modificações no meio, principalmente em solos com pH ácido, provocando a liberação de elementos facilmente trocáveis como foi o caso do Al e do Mn, que juntos aumentam o perigo de toxicidade do meio. Os descartes de resíduos de indústrias de couro, que já ocorreram ou que vêm ocorrendo, em solos com as características similares aos do local do experimento é um problema ambiental crítico e, o levantamento de áreas potencialmente contaminadas deve ser efetuado, bem como as análises de

risco para que sejam definidos a urgência e o grau de intervenção, como medidas de conservação tanto de solo quanto de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. A.; STEIN, D. P.; MELLO, M. S.; BISTRICHI, C. A.; PONÇANO, W. L.; HASSUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M. (1980). Geologia do oeste paulista e áreas fronteiras dos estados de Mato Grosso do Sul e Paraná. In: *Congresso Brasileiro de Geologia. Camboriú*. Anais Camboriú, SBG, 5:2799-2812.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (1996) Publication Code Number (PCN) 03-418196-38, USA, 255 p.
- ASIKAJINEN, J. M. ; NIKOLAIDIS, N. P. (1994). Sequential extraction of chromium from contaminated aquifer sediments. *Ground Water Monitoring, and Remediation*, p. 185-191.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (1997). Construção de poços de monitoramento e amostragem. *NBR 13895*, Rio de Janeiro, p 1-21.
- BARROS, R. C. M.; QUEIROZ, I. R.; FERNICOLA, N. A. G. G.; KUNO, R. (1993). Aspectos Toxicológicos das Substâncias Químicas Contaminantes Ambientais na Indústria de Curtume. Complemento da Nota Técnica 14: Tecnologia de Controle: Curtumes. *CETESB*, SP, 21 p.
- BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. (1979). Behavior of chromium in soils: III Oxidation. *Journal Environmental. Quality*. 8:31 – 35.
- BECKETT, P. H. T. (1989). The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advanced in Soil Science*. 9:143-176.
- BELKIN, H. E.; SPARCK, H. M. (1993). Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim river, Bethel, Alaska, USA. *Environmental Geology*, v. 22, p. 106-110.
- BELL, P. F.; JAMES, R.; CHANNEY R. L. (1991). Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils. *Journal Environmental Quality* 20:481-486.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (1997). Estabelecimento de Padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. *CETESB*, São Paulo, 110p.
- CHARLET, L.; MANCEAU, A. A. (1992). X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148:443 – 458.
- CLAAS, J. C.; MAIA, R. A. M. (1994). Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre, *SENAI-PADCT-CNPq*, 665 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2001). Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. *Relatório Parcial. CETESB*, SP, 110 p.
- DAVIS A.; OLSEN, R. L. (1995). The Geochemistry of Chromium Migration and Remediation in the Subsurface. *Ground Water*, 33:759-768.
- DREISS, S. (1986). Chromium migration through sludge-treated soils. *Ground Water*, 34:312 – 321.
- EARLY, L. E.; RAI, D. (1989). Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C. *American Journal Science*, 289:180-213.
- EARLY, L. E.; RAI, D. (1988). Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. *Environmental Science Technology*, 22:972 – 977.
- EARLY, L. E.; RAI, D. (1987). Kinetics of chromium (3), oxidation to chromium (6) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science Technology*, 21:1187 – 1193.
- FETTER, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. McMillan Publishing Company, New York, 457 p.
- FILHO, S. R. ; MADDOCK, J. E. L. (1997). Mercury pollution on gold mining areas of the Brazilian Amazon. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58, p.231-240.
- GRIFFIN, R. A. A.; AU, A. K.; FROST, R. R. (1977). Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay mineral. *Journal Environmental Science Health*, 12:431 – 449.
- INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER-MINISTÉRIO DA SAÚDE (2001) www.inca.org.br
- LEEPER, G. W. (1947). *The Forms and reactions of manganese in the soil*. University School of Agriculture
- LOWERY, B.; HART, G. L. (1997). Axial-radial influence of porous cup soil solution samplers in a sandy soil. *Soil Science Society American Journal*, 61:1765-1773.
- MAKINO T.; KAMEWADA, K.; HATTA T.; TAKAHASHI, Y.; SAKURAI, Y. (1998). Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64:435 – 441.
- McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J.; SAUVÉ, S. (1997). Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, 162:487-500.
- McBRIDE, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, N.Y., 406.
- McBRIDE, M. B. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advanced in Soil Science*, 10: 1-56.
- MERIAN, E. (1991). *Metals and their compounds in the environment – occurrence, analysis and biological relevance*. New York, VCH Publishers, 1438 p.
- MORRISON, R. D.; LOWERY, B. (1990). Sampling radius of a porous cup sampler: experimental results. *Ground Water*, 28:262-267.

- NRIAGU, J.; BEAUBIEN, S.; BLOWES, D. (1993). Chemistry of chromium in lakes. *Environmental Review*, 1:104 – 120.
- OLIVEIRA, J. B.; CAMARGO, M. N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. (1999). *Mapa Pedológico do Estado de São Paulo*, EMBRAPA/IAC, Campinas.
- PALMER C, D.; WITTBRODT, P. R. (1994). Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. *Environmental Health Perspective*, 92:25 – 40.
- PULS, R. W.; PAUL, C. J.; CLARK, D. A. (1992). Distribution, speciation, and transformation of chromium in contaminated soils and aquifer sediments. *Soil Science Society of American Journal*, 455-457.
- RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Resource*, 25:807 – 816.
- SCHOREOEDER, D. C.; LEE, G. F. (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Water Air Soil Pollution*, 4:255 – 365.
- SOARES, P. C.; LANDIN, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. (1980). Ensaios de caracterização estratigráfica do Cretáceo no estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, 10:177-155.
- SURITA, C. A. (1999). *Avaliação de contaminação de águas intersticiais e solo, devido a disposição de efluentes de curtimento em superfície – um estudo de campo*. São Paulo, Tese Doutorado, Instituto de Geociências, 125 p.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:855-851.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. (1984). *Chromium. Center of International Projects*, GKNT, Moscow, 50 p.
- WU, L.; BAKER, J. M.; AKKNARAM, R. R. (1995). Numerical and field evaluation of soil water sampled by suction lysimeters *Environmental Science Technology. Journal Environmental Quality*, 24:147-152.

which occurred naturally in the environment, was displaced, and may have undergone the direct reduction of its oxyhydroxides by organic matter and/or Cr(III). Together with Mn, Cr (VI) was detected during periods of greater pluviosity, indicating adsorption phenomena followed by oxy-reduction. The salts, highly concentrated in the effluents, were leached in depth (up to 4.00 m), accompanied by the availability of Al and Mn, indicating the existence of ion exchange mechanisms.

Key-words: heavy metal, chromium, salts, effluents, soil, contamination.

Behavior of Cr, Fé, Mn and Al in a non-saturated zone, at a site contaminated by leather industry waste in the municipality of Monte Aprazível/São Paulo.

ABSTRACT

An experiment was developed in the field applying leather industry effluents on the soil under natural conditions (356 L m² in three times), in order to observe the behavior of Cr, Fe, Mn and Al in a non-saturated zone. The variation in the quality of the soil solution was monitored for two years. Strong Cr retention by the soil was observed, but in some sampling campaigns, this element was detected in a soil solution after a heavy impact (application of 189 L m⁻² of effluents). The Fe contents diminished over time, indicating coprecipitation reactions with Cr. Al and Mn presented increased availability, together with gradual reduction of the pH (< 5.0). Mn,